

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Caracterização do catalisador

#### 4.1.1. Composição química

A tabela 17 mostra os resultados da análise química dos sistemas catalíticos expressos em termos de percentagem mássico. Do lado esquerdo tem-se os valores teóricos calculados em função das massas dos reagentes empregados na preparação do catalisador e do lado direito o teor experimental encontrado pelas técnicas de análise química, Absorção Atômica e Fluorescência de raios-X.

Em geral, o teor de Cu, Zn e Al nos catalisadores que apresentam estes metais foi um pouco menor que o teórico, indicando que no processo de preparação nem todo o material precipitou. Nas famílias 1 e 2 observou-se claramente que os teores de cobre e zinco nos catalisadores goci e gocs foram maiores que os teóricos, no entanto, o teor de alumínio foi muito menor. A presença relativamente baixa do alumínio nestes sistemas catalíticos deve-se à não precipitação deste metal nas condições de preparação nos métodos empregados e como consequência disto os teores em cobre e zinco aumentaram. Por outro lado sabe-se que o alumínio não precipita em pH baixo porém, a síntese do catalisador de síntese de metanol nos sistemas goci e gocs aconteceu em pH baixo.

Cromo, na presença do zinco e do alumínio, apresentou um maior teor que o teórico devido a que o alumínio precipitou em menor proporção. O teor de paládio foi 36% menor que o teórico. Estes dois metais na presença do cobre tiveram teores muito próximos dos teóricos. A precipitação completa do cromo e do paládio provavelmente seria favorecida pela mobilidade iônica dos ions cobre na solução no processo de precipitação. O cobre nas condições de pH = 7 e 80°C encontra-se supersaturado e a formação do precipitado é instantânea porém, uma grande mobilidade dos ions  $\text{Cu}^{+2}$  acontece onde os cátions cobre reagem com os ânions carbonato para formar o sólido precipitado. Por outro lado, os catalisadores da família 4, baseados em cobre, zinco e alumínio, apresentaram um aumento no teor destes a medida que a razão CSM/CZ

aumentou conforme o planejado com uma pequena diferença devido à mesma razão acima mencionada.

Tabela 17. Composição percentual, teórica e experimental, dos sistemas catalíticos.

amostra	Composição mássica %						Razão atômica Cu/Zn/Al experimental
	Teórica			Experimental			
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al <sup>(1)</sup>	
família 1							
mf	28,5	15,7	7,8	26	14	6,3	56/30/14
cs	28,7	15,7	7,8	26	14	5,4	57/31/12
ci	28,5	15,7	7,8	25	13	5,4	58/30/12
goci	27,6	19,6	10	34	17	0,9	66/32/2
pd	28,4	15,6	7,8	23	14	5,5	54/33/13
família 2							
cbss	28,7	15,7	7,8	26	14	5,4	57/31/12
cass	28,2	15,6	7,8	25	14	5,7	56/31/14
gocs	27,0	17,7	7,5	32	18	0,4	63/36/1
ph	27,6	14,9	7,6	27	13	6,1	59/28/13
família 3							
CZA	28,7	15,7	7,8	26	14	5,4	57/31/12
CrZA	25,1 <sup>a</sup>	13,6	6,7	30 <sup>a</sup>	13	4,7	63/27/10
PdZA	27,3 <sup>b</sup>	15,3	7,8	17,4 <sup>b</sup>	17	4,5	45/44/11
CCrZA	16,9-8,2 <sup>a</sup>	16	7,8	16-7,9 <sup>a</sup>	14	5,3	37/18/32/12
CPdZA	17,3-9,8 <sup>b</sup>	14,7	7,3	16-6,7 <sup>b</sup>	12	6,3	39/16//29/15
família 4							
CZA 1-1	21,5	11,8	5,8	20	11	5,2	55/30/15
CZA 2-1	28,7	15,7	7,8	26	14	5,4	57/31/12
CZA 4-1	34,6	18,8	9,4	30	16	8,2	55/30/15
família 5							
CZA-C	28,7	15,7	8	29	17	5,4	56/33/11
CZA-B	28,4	15,6	6,7	28	15	6,3	57/31/12
CZA-A	28,7	15,7	7,8	26	14	5,4	55/30/15
família 6							
CZZr	29,1	15,6	7,8 <sup>c</sup>	28	16	3,9 <sup>c</sup>	58/34/8
CZMo	16,7	15,7	8,5 <sup>d</sup>	25	21	0,17 <sup>d</sup>	54/45/1
CZCs	22,5	12,2	6,1 <sup>e</sup>	33	17	0,3 <sup>e</sup>	65/34/1

(1) Calculado a partir da razão silício/alumínio da zeólita H-ferrierita.  
(a) Cr, (b) Pd, (c) Zr, (d) Mo e (e) Cs

Catalisadores com diferentes tipos de promotor apresentaram teores destes promotores, menores que os teóricos sendo o zircônio quem se aproximou mais do teor esperado. O sistema contendo cério e molibdênio tiveram teores muito baixos o que demonstra mais uma vez, que nas condições de preparação empregadas não foi possível precipitar estes metais, e conseqüentemente, o teor em cobre e zinco foi maior que o esperado. É

importante ressaltar que os resultados de fluorescência são semiquantitativos, o que também contribui para variação em relação ao teórico.

As razões atômicas dos metais no catalisador de síntese de metanol, calculadas em função dos teores experimentais se mostraram muito próximas das planejadas, principalmente naqueles baseados em cobre, zinco e alumínio 55/30/15, com exceção dos sistemas goci e gocs onde, pela baixa precipitação do alumínio, a razão atômica experimental mostrou-se diferente da planejada. Cromo e paládio na presença do cobre apresentaram uma razão muito próxima da planejada, Cu/M/Zn/Al:35/20/30/15 (M = Cr ou Pd). Por outro lado, a baixa precipitação dos diferentes promotores nos sistemas da família 6 não favoreceu uma razão atômica próxima da planejada.

Aparentemente no processo de preparação aconteceu uma perda do material principalmente na etapa de envelhecimento onde eventos de recristalização<sup>1</sup> favorecem a re-dissolução dos íons metálicos e parte deste material não é re-incorporado no precipitado. É possível que na etapa de envelhecimento parte dos metais cobre, zinco e alumínio passem para a solução de novo o que é refletido em teores menores destes metais na composição destes sistemas. Por outro lado, o baixo teor em cromo, paládio, zircônio, cério e molibdênio parece ser devido principalmente a que nas condições de preparação estes metais não se encontraram supersaturados, condição principal para formar um precipitado. Esta supersaturação provavelmente poderia ter sido atingida com um pH maior em detrimento da condição de supersaturação dos outros metais.

### 1.1.1. Estrutura Cristalina. Difração de raios-X

A seguir são mostrados os resultados da DRX dos catalisadores híbridos sem calcinar e calcinados das correspondentes famílias. Catalisadores sem calcinar, família 1, mostraram reflexões características da fase hidrotalcita com índices de Miller: (003), (006), (009), (015) e (018), com um alto grau de cristalinidade. Picos assinalados pelo símbolo ▼, pertencentes a fase malaquita,  $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{CO}_3)_6)$ , também foram observados, assim como reflexões correspondentes à zeolita H-ferrierita, fig. 21A. A fase malaquita rica em Cu foi considerada uma impureza e encontra-se em pequenas quantidades. A distância interplanar  $d$  na direção (003) da fase hidrotalcita nos diferentes sistemas com

---

<sup>1</sup> No envelhecimento, crescimento da partícula, uma movimentação iônica acontece no precipitado fazendo com que a estrutura cristalina se re-estruture para incorporar íons na rede de acordo com a sua carga.

valores de: pd(7,6 Å), ci(7,4 Å), cs(7,5 Å) e mf(7,5 Å), mostrou que não existem diferenças nas hidrotalcitas sintetizadas pelos diferentes métodos empregados, fig. 22a. Por outro lado, o sistema goci sem calcinar, apresentou picos correspondentes às fases  $\alpha$ -ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O, características do método de preparação. A primeira fase apresentou um pico pouco intenso devido a que não houve quantidades consideráveis desta fase dentro da estrutura da segunda fase. Esta última fase chamada de *moolooite* de estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pnm, se caracteriza por ser um cristal orientado ao longo da direção b<sub>0</sub>. Segundo Jingfa (1996), se o conteúdo da água num material formado por esta fase estiver na faixa de  $0 \leq x \leq 1$ , o material seria considerado do tipo zeolítico, fig. 22b.

Segundo Turco (2004), a presença de ions Cu<sup>+2</sup> faz o procedimento de síntese de hidrotalcitas puras mais complexo, no caso do método de coprecipitação, pelo fato dos ions Cu<sup>+2</sup> apresentarem o efeito Jahn-Teller, que favorece a formação de estruturas octaédricas distorcidas e dessa forma a fase malaquita é preferencialmente favorecida.

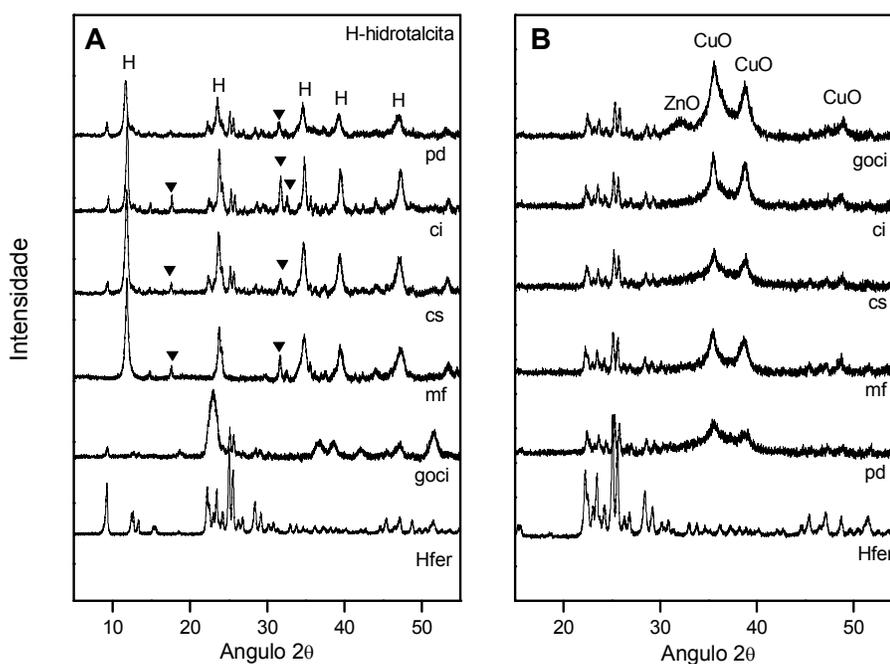


Figura 21. Difratomogramas dos catalisadores híbridos pertencentes a família 1: (A) sem calcinar e (B) calcinados.

A importância de sintetizar hidrotalcita está baseada na literatura, Mann (2000), Fierro (2002) e Pettersson (2003) indicam que um bom catalisador de síntese de metanol é aquele baseado em cobre metálico bem disperso dentro de

uma matriz de óxido de zinco e alumínio. Uma, relativamente simples, forma de obter este sistema consiste na preparação de precursores hidroxi-carbonatados formados com cobre, zinco e alumínio com estrutura hidrotalcita. Os compostos tipo-hidrotalcita, também conhecidos como argilas aniônicas ou hidróxidos bi-lamelares, são praticamente o único exemplo de sólidos lamelares que possuem lamelas com cargas positivas balanceadas com anions acomodados na região inter-lamelar. Sua fórmula geral é  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A_{x/n}) \cdot mH_2O$ , onde M(II) é Mg, Zn, Ni, Cu, Mn; M(III) é Al, Cr, Fe;  $x = 0,2-0,4$ ;  $A_{n-}$  seria o anion interlamelar de carga  $n$  e  $m =$  mol de água interlamelar. A estrutura da lamela é do tipo brucita formada por octaedros  $M(OH)_6$  unidos através dos vértices, onde M seria o cation metálico bivalente ou trivalente. Mais de um metal bivalente ou trivalente pode ser introduzido dentro da lamela de brucita para produzir uma grande variedade de composições, Trifirò (1996). Em qualquer caso, a camada de brucita está formada de cations metálicos interdispersados a nível atômico, conseqüentemente hidrotalcitas ternárias do tipo  $Cu_xZn_{0,67-x}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,17}$ , calcinadas e reduzidas com hidrogênio, podem produzir catalisadores contendo cobre altamente disperso dentro do  $ZnO$  e  $Al_2O_3$ .

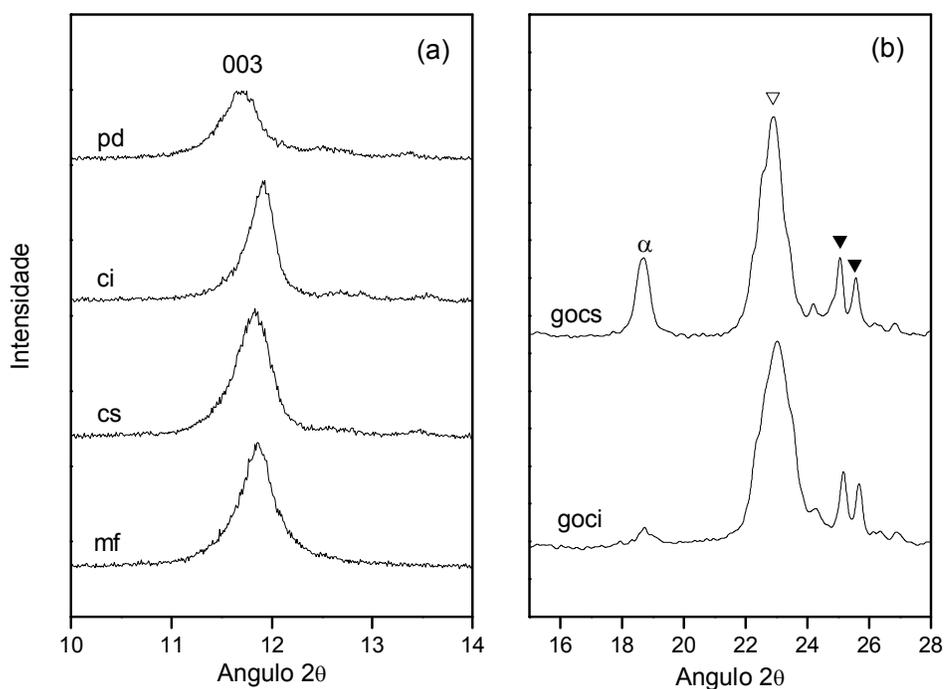


Figura 22. Difratogramas dos catalisadores híbridos: (a) reflexões na direção do plano 003 dos catalisadores da família 1 sem calcinar e (b) picos das fases dos catalisadores baseados no método oxalato da família 1 e 2 sem calcinar.  $\alpha$ - $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\nabla$   $CuC_2O_4 \cdot xH_2O$  e  $\blacktriangledown$  H-ferrierita.

Os catalisadores calcinados apresentaram, além dos picos da zeólita, reflexões correspondentes à fase oxidada de cobre em todos os catalisadores, devido à decomposição das fases hidroxicarbonatadas. A fase óxido de zinco foi observada claramente no catalisador goci mas nos outros sistemas tanto picos da fase oxidada de zinco como de alumínio não foram observados sugerindo que estas espécies se encontram altamente dispersas. A intensidade dos picos aumenta seguindo a ordem: pd, cs, mf, ci e goci, fig. 21B.

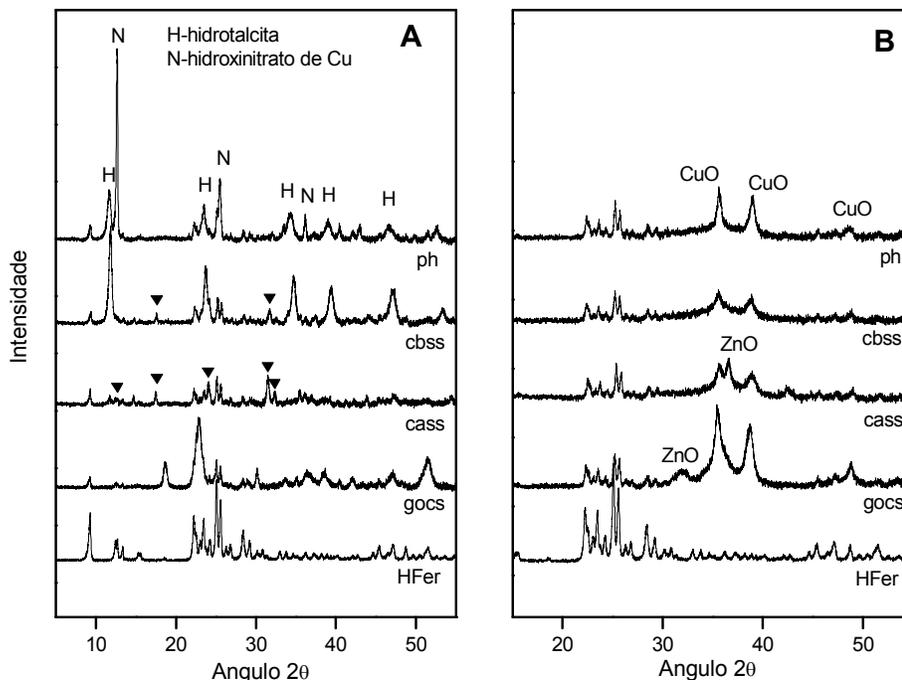


Figura 23. Difratogramas dos catalisadores híbridos pertencentes a família 2: (A) sem calcinar e (B) calcinados.

Fases hidroxicarbonatadas também foram encontradas nos sistemas sem calcinar da família 2. Além da hidrotalcita formada no sistema ph, uma outra fase identificada como: N (hidroxi-nitrato de cobre,  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ), característica de processos de precipitação em pH baixo, também foi encontrada. Considerando que a precipitação homogênea está baseada na hidrólise da uréia para gerar  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , o pH da solução inicial é baixo devido aos nitratos dos metais e à medida que a uréia se decompõe o pH aumenta progressivamente, sendo então favorecidas as fases hidroxi-nitradas neste método. Por outro lado, Vaccari (1999) considera que a formação de hidrotalcita pura pelo método da uréia não seria favorecida devido a que os ion  $\text{Cu}^{+2}$  podem ser consumidos pela amônia produzida a partir da hidrólise da uréia, no entanto ficou demonstrado que é

possível sintetizar hidrotalcita a partir deste método. O sistema cbss é o mesmo que cs porém a fase predominante também foi a hidrotalcita.

No sistema híbrido cass não se formou a fase hidrotalcita. Neste caso, malaquita, hidrozincita e auricalcita foram as fases favorecidas. A idéia de trabalhar em alta super-saturação foi a formação instantânea de vários núcleos de precipitado pela mistura rápida dos reagentes para evitar o crescimento das partículas, mas apesar da razão atômica dos metais ser adequada para a formação da hidrotalcita, ela não foi favorecida, fig. 23A. As fases precursoras no catalisador gocs foram as mesmas que no sistema goci, sendo que o pico da fase  $\alpha$ - $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  neste sistema, foi mais intenso indicando que uma maior quantidade desta fase foi introduzida na fase  $CuC_2O_4 \cdot xH_2O$

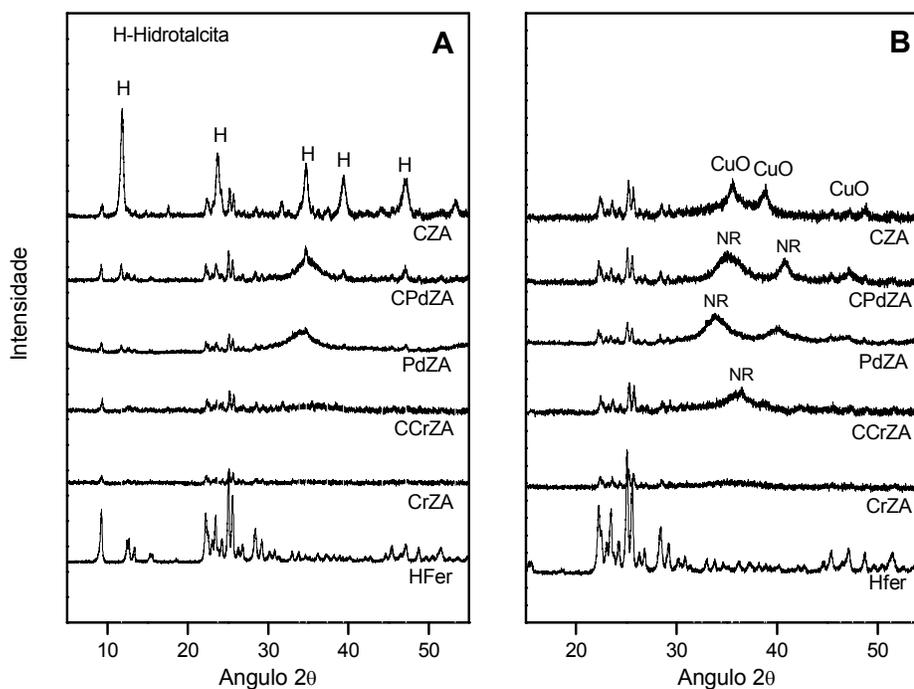


Figura 24. Difratogramas dos catalisadores híbridos correspondentes a família 3: (A) sem calcinar e (B) calcinados. NR, picos de fases não reconhecidas.

Picos muito intensos das fase CuO e ZnO semelhantes aos encontrados no sistemas goci, foram observados no catalisador gocs. A dificuldade do alumínio em precipitar e o conseqüente aumento no teor de cobre e zinco, além do precursor oxalato, favoreceram a formação destas reflexões maiores. Também foram formados picos intensos destas fases no sistema ph. As fases precursoras do sistema cass favoreceram a formação de fases oxidadas de

cobre e zinco, mas não tão dispersos comparado aos sistemas com precursor hidrotalcita, fig. 23B.

Catalisadores baseados em diferentes fases ativas mostraram poucos picos de fases precursoras com exceção do sistema CZA que já foi mencionado, família 3. Os sistemas baseados em paládio apresentaram um único pico em aproximadamente  $2\theta=34,8^\circ$ , cuja fase não foi reconhecida no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), além das reflexões correspondentes à zeólita. Catalisadores baseados em cromo não apresentaram picos de fases precursoras, só reflexões da zeólita foram observadas, fig. 24A. Estes mesmos sistemas quando calcinados mostraram, no caso dos sistemas baseados em paládio, dois picos cujas fases não foram reconhecidas no ajuste pelo método de Rietveld. Nos sistemas baseados em cromo, um pico largo foi observado no catalisador CCrZA, fig. 24B.

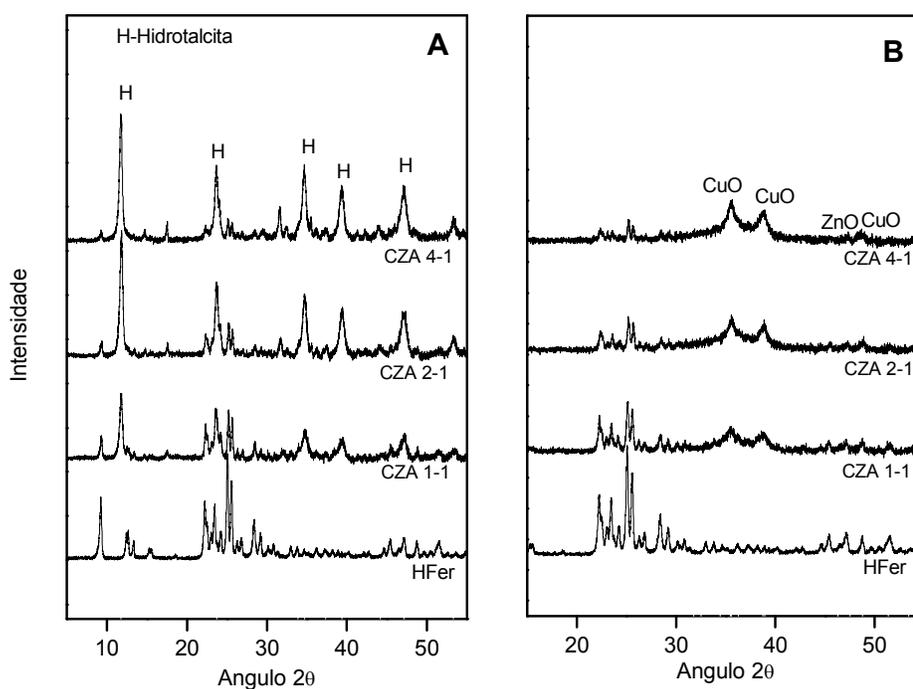


Figura 25. Difratomogramas dos catalisadores híbridos correspondentes à família 4: (A) sem calcinar e (B) calcinados.

Nos sistemas da família 4, a intensidade dos picos das fases correspondentes ao CSM, aumentaram com o aumento da razão entre os componentes do catalisador, CSM/CZ. Os picos da fase malaquita considerada como impureza também aumentaram na mesma proporção, fig. 25A. De fato não foi diferente o observado nos sistemas calcinados, picos de óxido de cobre foram

observados em todos os sistemas e suas intensidades também aumentaram com o aumento da razão antes mencionada. De forma coerente picos da zeólita diminuíram com o aumento do componente metálico, fig. 25B.

Os sistemas da família 5 não apresentaram diferenças significativas tendo a mesma fase precursora com suas impurezas e a mesma fase oxidada “valendo” diferentes níveis de acidez apresentaram o mesmo teor dos metais no catalisador de síntese de metanol e a mesma razão entre ambos os componentes e nem a inclusão de um diferente metal provocou variação significativa nos difratogramas. Como consequência disso, a fase hidrotalcita foi encontrada nos sistemas sem calcinar com reflexões correspondente à fase malaquita acima mencionada, fig. 26A. Dois picos da fase oxidada de cobre foram observados em todos os sistemas calcinados. Um terceiro pico no meio dos dois anteriores, pertencente à fase ZnO, foi visto só no sistema CZA-B, fig. 26B.

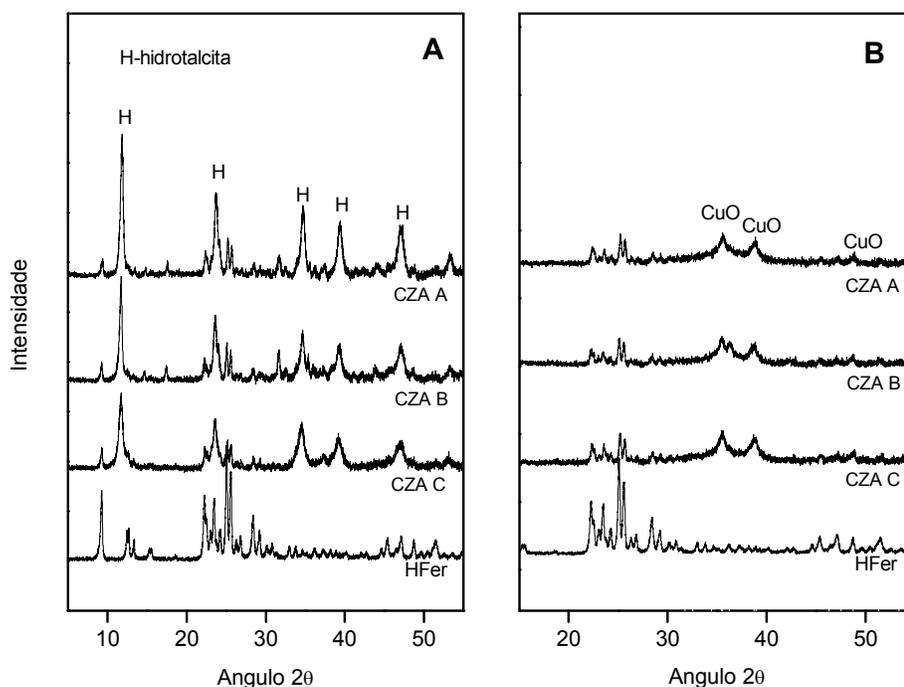


Figura 26. Difratogramas dos catalisadores híbridos correspondentes à família 5: (A) sem calcinar e (B) calcinados.

Catalisadores baseados em diferentes promotores, família 6, pela inclusão de um terceiro metal que não o alumínio, não formaram a fase hidrotalcita. Em seu lugar, fases hidroxicarbonatadas principalmente, auricalcita (○) e malaquita

(●), foram formadas, fig. 27A. Estes mesmos sistemas calcinados mostraram picos intensos das fases oxidadas de cobre e zinco, principalmente no sistema CZCs. Foi visto pela composição destes sistemas que houve pouca inclusão dos promotores desejados devido à não precipitação nas condições de preparação. Como consequência desse aumento no teor de cobre e zinco, a formação bem definida das fases oxidadas destes metais foi favorecida, até porque, sem a presença do alumínio a fase precursora hidrotalcita, responsável pela formação de fases oxidadas com tamanhos de cristalito menores, fases oxidadas com tamanho de partícula maiores foram favorecidas, fig 27B. Ficou evidenciado que a decomposição da hidrotalcita gera fases oxidadas de cobre, zinco e alumínio altamente dispersas.

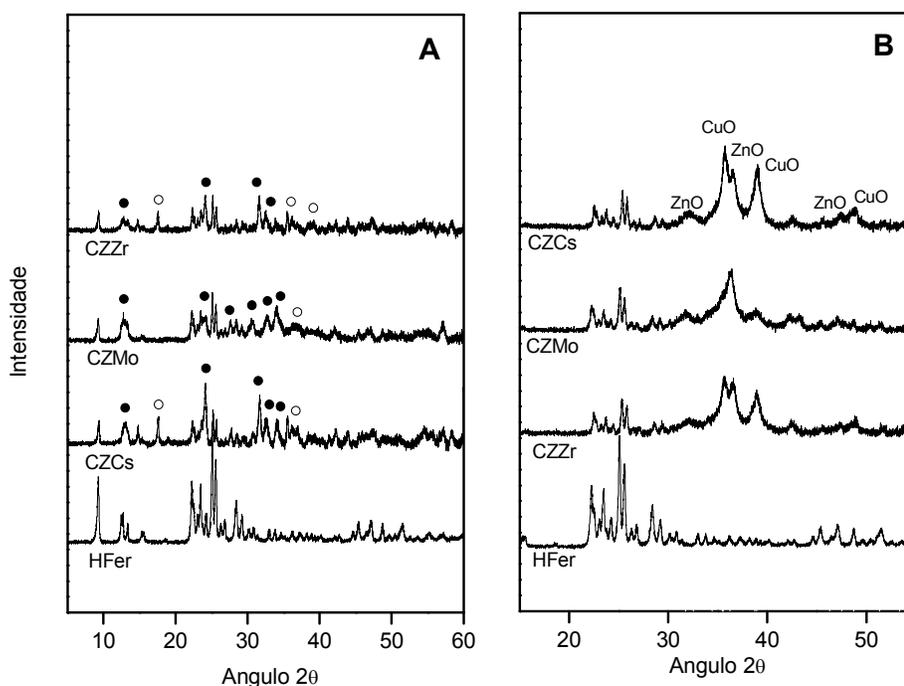


Figura 27. Difratogramas dos catalisadores híbridos pertencentes a família 6: (A) sem calcinar e (B) calcinados.

Na tabela 18 são apresentados os resultados do refinamento dos difratogramas dos catalisadores híbridos calcinados, feito pelo método de Rietveld incluindo uma análise quantitativa das fases encontradas e o índice de qualidade do ajuste (*gof - goodness of fit*). A tabela 19 mostra os resultados da composição percentual destas fases oxidadas do CSM calculadas a partir da composição percentual de cada metal obtida por AA e FRX. Os valores de  $Al_2O_3$  apresentados nesta tabela foram calculados a partir do alumínio descontado do

teor total obtido por AA pertencente à zeólita que foi calculado pela razão Si/Al. A primeira vista nota-se uma diferença clara na composição destas fases. Os teores obtidos pelo método de Rietveld foram claramente maiores para a fase CuO, muito menores para ZnO e muito menores ainda para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparados com os calculados para a maioria dos sistemas. O índice de qualidade do ajuste, na maioria dos casos < 2,0 foi considerado aceitável. Em algumas amostras, uma outra fase de ZnO, zincita com grupo espacial Fm-3m, foi encontrada. Por outro lado, a fase Cu<sub>2</sub>O não observada nos perfis da difração de raios-X dos sistemas híbridos calcinados, foi encontrada pela análise Rietveld. A diferença nos teores das fases encontradas pelo método de Rietveld e os calculados se deveria principalmente à formação de CuO, ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfos ou altamente dispersos (tamanho de cristal menor que 5 nm) que não podem ser considerados no refinamento, o que produz uma variação da composição total dos catalisadores. Isto também explicaria os valores de *gof* próximos de 2 e em alguns casos acima de 2.

O sistema ci, apresentou o maior teor das fases CuO e Cu<sub>2</sub>O mas mostrou-se pobre em ZnO. Os sistemas cs e pd mostraram os menores teores das fases oxidadas de cobre. O catalisador goci teve o maior teor em ZnO mas não observou-se teor da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este sistema apresentou uma composição próxima da calculada a partir da composição percentual dos metais. Em geral a fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta-se altamente dispersa ou amorfa nos catalisadores híbridos da família 1, assim com ZnO, com exceção do catalisador goci.

Tabela 18. Composição percentual das fases oxidadas dos catalisadores calcinados obtida por refinamento a partir do método de Rietveld.

Sistema Catalítico	Composição das fases encontradas (%)								
	CuO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO <sup>(1)</sup>	ZnO <sup>(2)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HF	G.C. <sup>(6)</sup>	Tamanho cristalito <sup>(5)</sup> (nm)	GOF <sup>(3)</sup>
Família 1									
mf	45,4	0,4	3,9	0	0,9	49,4	100	12,7	1,9
cs	35,2	0,1	0,4	0	2,2	62,1	56,8	15,9	1,8
ci	49,8	1,84	3,2	0	0,9	44,3	81	14,3	1,9
goci	42,4	0	30,9	0	0	26,7	100	9,2	1,9
pd	34,9	0	0,6	0	2,3	62,3	50	10,9	1,9
Família 2									
cbss	35,2	0,1	0,5	0	2,2	62,1	56,8	15,9	1,8
cass	35,9	5,7	2,9	4,8	1,4	49,4	70,3	14,3	1,9
gocs	43,8	0	26,4	0	0	29,8	95	15,8	2,2
ph	34,5	0,2	24,2	2,7	1,7	36,7		22,1	2,1
Família 3									
CZA	35,2	0,1	0,5	0	2,2	62,1	56,8	15,9	1,9
CrZA	0 <sup>(4)</sup>	0	37,7	0	7,4	54,9	100	-	2,1
PdZA	NR	NR	NR	NR	NR	R	-	-	-
CCrZA	24,3	29,9 <sup>(4)</sup>	0	8,0	7,5	30,2	48,5	10-10 <sup>(5)</sup>	2,2
CPdZA	NR	NR	NR	NR	NR	R	24,4	-	-
Família 4									
CZA 1-1	23,2	0	0,7	0	0	73,6	43,5	16	1,9
CZA 2-1	35,2	0,1	0,5	0	2,2	62,1	56,8	15,9	1,8
CZA 4-1	57,8	0	5,8	4,4	2,7	38,7	45	20	1,9
Família 5									
CZA A	35,2	0,1	0,5	0	2,2	62,1	50,5	15,9	1,8
CZA B	34,6	0,2	0,8	0	1,2	59,3	54,2	14,8	1,9
CZA C	33,8	0,1	0,4	0	2,3	61,5	47,8	16,7	1,9
Família 6									
CZZr	30,9	3,8	36,6	5,5	0	21,5	100	14,5	1,9
CZMo	11,5	2,9	42,7	10,1	0	29,9	100	15,1	2,1
CZCs	39,2	0,8	32,5	4,9	0	21,2	100	16,7	2,1

(1) zincita P63mc. (2) zincita Fm-3m. (3) goodness of fit.  
 (4) Eskolaite, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (5) da fase CuO. (6) Grau de cristalinidade.  
 NR Fase não reconhecida.

Na família 2, os sistemas cass e ph apresentaram a formação de uma outra fase de ZnO. No sistema gocs, a composição percentual das fases oxidadas obtidas por Rietveld teve valores próximos aos calculados a partir da composição química. ZnO foi encontrado em quantidades razoáveis no sistema ph assim como no catalisador gocs. A ausência da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos sistemas goci e gocs é coerente com o resultado encontrado na análise química, tabela 19.

Tabela 19. Composição percentual das fases oxidadas dos catalisadores calcinados calculadas a partir da análise química dos metais.

Sistema Catalítico	Composição das fases encontradas por AA e DRX				
	CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HFer	CSM/CZ <sup>(1)</sup>
Família 1					
mf	34,5	19,4	13,9	30,6	2,2
cs	32,5	17,4	10,2	37,1	1,6
ci	31,3	16,2	10,2	37,1	1,6
goci	42,5	21,1	1,7	31,4	2,1
pd	28,8	17,4	10,4	40,0	1,4
Família 2					
cbss	32,5	17,4	10,2	37,1	1,6
cass	31,3	17,4	10,8	40	1,5
gocs	40	22,4	0,8	37,1	1,7
ph	33,8	16,2	11,5	31,4	1,9
Família 3					
CZA	32,5	17,4	10,2	37,1	1,6
CrZA	43,8 <sup>a</sup>	16,2	8,9	37,1	1,9
PdZA	20 <sup>b</sup>	21,1	8,5	45,7	1,1
CCrZA	20-11,5 <sup>a</sup>	17,4	10,3	40	1,5
CPdZA	20-7,7 <sup>b</sup>	14,9	11,9	45	1,2
Família 4					
CZA 1-1	25	13,7	9,8	42,9	1,1
CZA 2-1	32,5	17,4	10,2	37,1	1,6
CZA 4-1	37,5	19,9	15,5	19,4	3,8
Família 5					
CZA A	32,5	17,4	10,2	37,1	1,6
CZA B	35	18,7	11,9	31	2,1
CZA C	32,5	17,4	10,2	31	1,9
Família 6					
CZZr	35	19,9	1,6 <sup>c</sup>	45,7	1,2
CZMo	31,3	26,1	0,24 <sup>d</sup>	37,1	1,6
CZCs	41,3	21,1	1 <sup>e</sup>	34,3	1,9

(a), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b), PdO; (c), ZrO<sub>2</sub>; (d), Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (e), Cs<sub>2</sub>O

(1), CSM/CZ = catalisador de síntese de metanol/componente zeolítico

Na família 3 nos sistemas baseados em paládio não foram reconhecidas as fases às quais os picos observados no difratograma pertencem, segundo o banco de dado ICSD. O ajuste nestes sistemas não foi satisfatório não sendo considerados os resultados. Por outro lado, nos sistemas baseados em cromo somente no sistema CCrZA foi encontrada a fase chamada de eskolaite com fórmula Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste sistema o grau de ajuste não foi tão satisfatório (2,2) mais ainda aceitável.

Embora exista um aumento coerente no teor da fase CuO nos sistemas híbridos da família 4, no catalisador CZA 4-1 este teor se encontra muito acima do calculado, o que seria coerente com a idéia de uma parcela de material amorfo ou altamente disperso das fases ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formadas já que seus valores percentuais estão abaixo dos calculados. Neste sistema o CSM seria teoricamente quatro vezes maior que a zeólita mas, a ausência das outras fases na forma cristalina altera a composição final das fases reconhecidas no refinamento pelo método de Rietveld (a razão CSM/CZ foi neste caso cerca de 2). Não esquecer que neste método após identificar as fases cristalinas a composição percentual de cada uma delas é ajustada de forma que a somatória final seja cem por cento.

Os catalisadores da família 5 não mostraram diferenças importantes devido a que não houve mudanças importantes nos teores dos componentes nestes catalisadores. Em nenhum deles observou-se a fase ZnO<sup>(2)</sup>. No entanto, os sistemas da família 6 mostraram resultados diferentes. Primeiramente, em nenhum deles foi encontrado teores da fase do promotor. Isto se deveria principalmente a que o teor encontrado na análise química destes metais foi muito pequeno. O zircônio foi o elemento metálico que apresentou maior teor dos três e pelos cálculos, aproximadamente 1,6% desta fase deveria estar presente, mas não foi identificada por Rietveld. O zircônio favoreceu a formação da fase Cu<sub>2</sub>O. Poderia se dizer que o molibdênio favoreceu a formação de fases ZnO<sup>(1)</sup> e ZnO<sup>(2)</sup> mas a pequena presença dele na composição química não permite a certeza desta conclusão. Pode-se dizer que o comportamento dos sistemas da família 6 assemelhou-se ao dos sistemas da forma CuO-ZnO/Hfer.

Para complementar a informação obtida pelo refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld podemos dizer que existe uma complexidade embutida na identificação das fases presentes nos sistemas híbridos estudados devido principalmente a que muitos picos das fases oxidadas coincidem numa faixa estreita de ângulo 2θ e que a largura destes picos, característicos de materiais nanométricos, dificultou ainda mais o refinamento. Um efeito textural, devido à orientação preferencial das partículas, foi identificado em todas as amostras complicando ainda mais o refinamento. O uso de uma função matemática (March-Dollase) para corrigir esta orientação preferencial foi necessário. Em sistemas onde a presença de fase amorfa foi identificada o refinamento foi possível graças ao ajuste através de uma função Lorentziana porém, uma medida exata da quantidade de fase amorfa não foi possível devido a falta de padronização de todos os materiais. Em termos práticos só podemos

afirmar se determinado catalisador tem ou não fase amorfa e uma ideia relativa da proporção estaria definida pelo grau de cristalinidade observado na tabela 18. Este valor não seria uma percentagem em peso e sim uma percentagem de fase difratada.

Tabela 20. Parâmetros de rede dos catalisador híbridos.

Sistema Catalítico	Parâmetros da rede (Å)						
	CuO			ZnO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	a	b	c	a	c	a	c
Família 1							
mf	4,77	3,41	5,05	3,16	5,08	4,71	12,88
cs	4,77	3,41	5,03	3,14	5,09	4,74	12,88
ci	4,77	3,41	5,07	3,15	5,08	4,77	12,88
goci	4,77	3,41	5,05	3,24	5,16	4,74	13,04
pd	4,77	3,41	5,03	3,16	5,08	4,72	12,88
Família 2							
cbss	4,77	3,41	5,03	3,14	5,09	4,74	12,88
cass	4,78	3,42	5,01	3,23	5,08	4,77	12,88
gocs	4,77	3,42	5,02	3,24	5,18	4,70	12,95
ph	4,77	3,39	5,08	3,23	5,18	4,72	12,88
Família 3							
CZA	4,77	3,41	5,03	3,14	5,09	4,74	12,88
CrZA	-	-	-	3,24	5,19	4,71	13,05
PdZA	-	-	-	-	-	-	-
CCrZA	4,88-4,83 <sup>(a)</sup>	3,36	4,99-13,25 <sup>(a)</sup>	4,27 <sup>(b)</sup>	-	4,73	12,98
CPdZA	-	-	-	-	-	-	-
Família 4							
CZA 1-1	4,77	3,41	5,03	3,26	5,19	4,74	12,88
CZA 2-1	4,77	3,41	5,06	3,14	5,09	4,76	12,89
CZA 4-1	4,77	3,41	5,06	3,26	5,19		
Família 5							
CZA A	4,77	3,41	5,03	3,14	5,09	4,74	12,88
CZA B	4,77	3,42	5,04	3,14	5,08	4,74	12,88
CZA C	4,77	3,41	5,04	3,14	5,08	4,74	12,88
Família 6							
CZZr	4,77	3,41	5,03	3,25	5,19	4,74	12,88
CZMo	4,77	3,41	4,99	3,25	5,19	4,75	13,00
CZCs	4,77	3,42	5,04	3,25	5,19	4,73	12,88
Padrão	4,68	3,42	5,13	3,19	5,10	4,75	12,99

(a) parâmetros da rede da fase eskolaite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

(b) Fase ZnO com grupo espacial, Fm-3m.

Na tabela 18 também é apresentado o tamanho de cristalito da fase CuO por ser a fase cristalina em maior proporção encontrada pelo método de Rietveld. O sistema goci apresentou o menor tamanho de cristalito (9,2 nm) entre todos os sistemas estudados. O maior tamanho de cristalito foi observado no sistema ph da família 2 (22,1 nm). No sistema CcrZA, o tamanho de cristalito tanto da fase CuO quanto da fase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 10 nm.

Por outro lado, pelos dados mostrados na tabela 19 pode-se afirmar que a razão CSM/CZ não ficou em torno da planejada, em alguns catalisadores esta razão foi levemente superior a 2 mas, na maioria deles ficou abaixo da esperada. Isso concorda com o encontrado nos resultados da análise química, parte do material não precipitou. Embora esta razão esteja baseada em cálculos a partir da análise química, não foi possível determinar o erro envolvido no resultado final desde que o teor de alumínio foi calculado a partir da razão Si/Al da zeólita sem CSM.

A tabela 20 mostra os parâmetros de rede das fases CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos catalisadores híbridos calculados pelo método de Rietveld. Comparando estes valores com os valores padrões destas fases obtidos a partir do banco de dados ICSD nota-se algumas variações que merecem ser explicadas. Por exemplo, parâmetros de rede da fase CuO dos sistemas da família 1 mostraram-se afetados pela contração do parâmetro *c* em relação ao padrão (*c*=5,13Å) e uma expansão do parâmetro *a* (padrão *a*=4,68Å), conseqüentemente, foi observada. As demais famílias apresentaram o mesmo comportamento.

Os parâmetros de rede da fase ZnO foram os mais afetados quando comparados com o padrão. Na família 1 somente o sistema goci mostrou uma expansão dos parâmetros *a* de 3,19Å (padrão) a 3,24Å e *c* de 5,10Å (padrão) a 5,16Å. Os sistemas da família 2 mostraram, com exceção do sistema cbss, a mesma expansão do primeiro parâmetro mas somente os sistemas gocs e ph apresentaram uma expansão do parâmetro *c* para 5,18Å. No sistema CrZA ambos os parâmetros da fase ZnO mostraram esta expansão. Nas famílias 4 e 6 encontrou-se a mesma variação, com exceção do sistema CZA 2-1. Já os sistemas da família 5 mostraram diferenças apreciáveis. Os parâmetros de rede da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram muita semelhança com o padrão, principalmente o parâmetro *a* (padrão=4,75Å). O parâmetro *c* mostrou em todos os sistemas uma contração com exceção do sistema CrZA. A expansão dos parâmetros de rede da fase ZnO, observada nos sistemas acima mencionados, acredita-se se deveria à provável introdução de cations Cu<sup>+2</sup> na rede cristalina do ZnO.

### 1.1.2. Análise termogravimétrica (ATG)

A termodecomposição das fases precursoras do catalisador híbrido apresentou várias etapas e foi característica da(s) fase(s) precursora(s) presente(s). A hidrotalcita, fase precursora na maioria das amostras baseadas em cobre, zinco e alumínio, quando não apresenta outras fases importantes, decompõe em quatro etapas importantes nas temperaturas em torno de 150°C, 350°C, 600°C e 840°C, fig. 28a e b. Segundo Rao (2005), a primeira etapa de decomposição seria comum nas hidrotalcitas e corresponderia à perda de água interlamelar fisissorvida. A segunda etapa seria o primeiro passo de desidroxilação e a remoção de íons carbonato a partir das intercamadas representando cerca de 12-27% da perda de peso. Na faixa de temperatura entre 260-500°C, as hidrotalcitas sofrem reações de descarbonatação<sup>2</sup> e desidroxilação<sup>3</sup>, produzindo óxidos metálicos. A terceira etapa tem sido relacionada à decomposição do carbonato metálico (II) cuja perda de peso vai depender do metal (II) e pode ficar em torno de 1 a 44%. A quarta etapa de decomposição, acredita-se, corresponde a descarbonatação da parte mais interna das partículas do precursor. O sistema pd, cuja fase precursora hidroxicarbonatada foi também a hidrotalcita, apresentou, além dos picos característicos da decomposição desta fase, uma etapa de decomposição em 250°C, fig. 29a. Para Marini (1980) a termodecomposição da hidrotalcita, que acontece principalmente em duas transições, uma a 270°C e outra a 450°C, pode apresentar dois passos de decomposição em cada uma delas dependendo da razão M(II)/M(III). Este fato explicaria a etapa de decomposição em 250°C do sistema pd. Na parte b desta figura, a decomposição do catalisador ph mostrou um termograma um pouco diferente. Quatro etapas de decomposição foram observadas, semelhante aos casos anteriores, mas a segunda etapa que mostrou uma perda de peso considerável ficou em torno 225°C, temperatura um pouco menor que nos outros sistemas para a segunda etapa de termodecomposição, fig. 29b. Acredita-se que seria causada pela decomposição da fase hidroxinitrato de cobre já identificada na DRX. Em geral a estrutura da hidrotalcita colapsa a temperaturas maiores que 180°C e, acima de 320°C, reflexões ainda fracas correspondentes às fases oxidadas de cobre e zinco estariam aparecendo, Constantino (2005). Este autor acredita que 450°C seria a

---

<sup>2</sup> descarbonatação, ação ou processo de remoção do CO<sub>2</sub>.

<sup>3</sup> desidroxilação, remoção de hidroxilas.

temperatura de calcinação apropriada para obter catalisadores a partir de precursores tipo hidrotalcita. Afirma que ela seria suficientemente alta para a formação de óxidos metálicos e baixa o suficiente para evitar a sinterização destes e conseqüente perda de área superficial.

Kannan (2004), por outro lado, atribuiu o primeiro passo de decomposição à remoção de moléculas de água das intercâmbias concordando com Rao e a segunda etapa de decomposição seria a desidroxilação das lamelas tipo-brucita e descarbonatação. Geralmente esta descarbonatação se estende até aproximadamente 500°C, mas em hidrotalcitas baseadas em cobre outras etapas até essa temperatura têm sido encontradas. As duas últimas etapas de transformação por decomposição térmica segundo o autor, seriam características de hidrotalcitas baseadas em cobre. Por serem transformações que acontecem em faixas estreitas de temperatura, o autor sugere que transformações estruturais ou efeitos texturais dos sólidos estariam associados a essas etapas de decomposição.

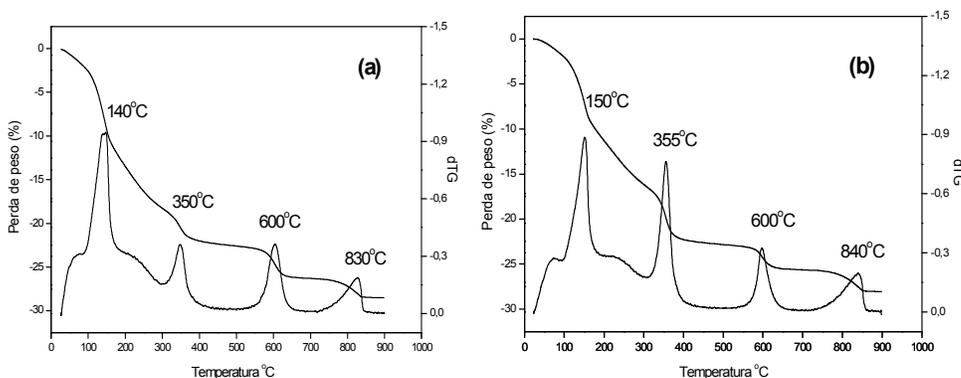


Figura 28. Perfis da análise termogravimétrica do catalisadores híbridos sem calcinar. (a) cs e (b) ci.

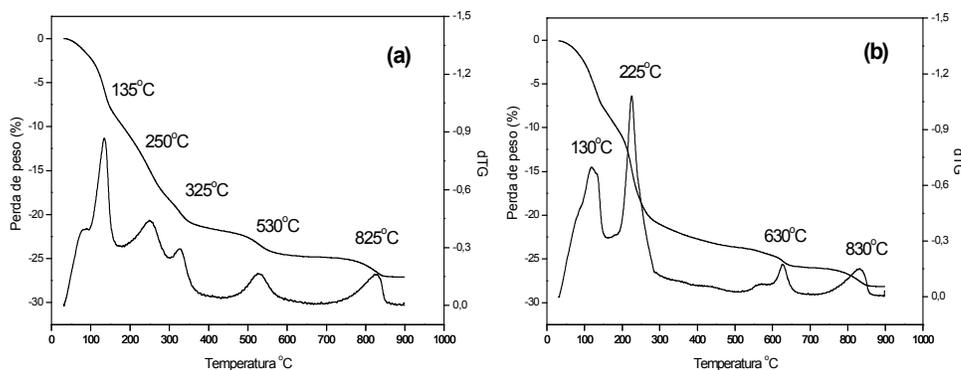


Figura 29. Perfis da análise termogravimétrica dos catalisadores híbridos sem calcinar. (a) pd e (b) ph.

A termodecomposição das fases oxalato do catalisador goci mostrou-se claramente diferente das anteriores. Duas etapas de decomposição foram observadas em 295°C e 325°C, fig. 30a. A decomposição de fases tipo oxalato segundo Deng (1999), está baseada nas seguintes reações:



Entre os produtos da decomposição, o CO é altamente ativo na temperatura de decomposição e pode reduzir partículas ultra-finas de CuO a Cu metálico ou reagir com outros oxidantes; porém quando a calcinação é conduzida sob atmosfera rica em oxigênio, o CO pode facilmente ser oxidado a CO<sub>2</sub> e prevenir a redução das partículas de óxido de cobre. Conseqüentemente, os mecanismos da decomposição das fases tipo-oxalato são diferentes quando comparados com os da fase precursora tipo-hidrotalcita. O primeiro passo de decomposição (110°C) seria a dessorção de água fisissorvida e os dois últimos em 295°C e 325°C corresponderiam à decomposição das fases oxalato,  $\alpha$ -ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O, respectivamente, Jingfa (1996).

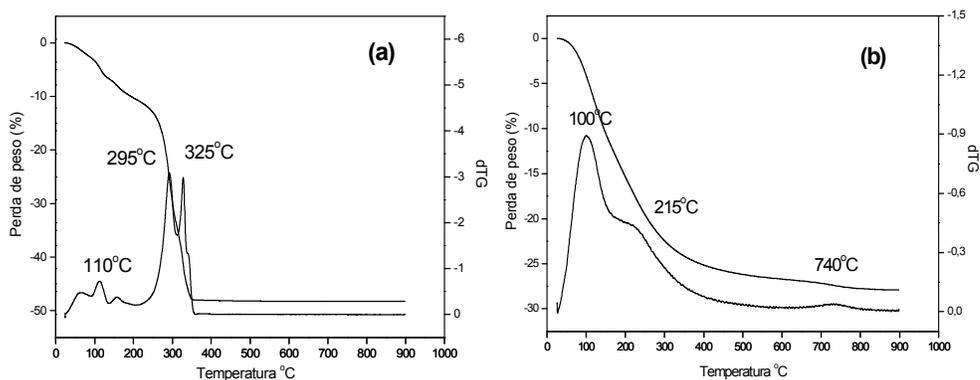


Figura 30. Perfis da análise termogravimétrica do catalisadores híbridos sem calcinar. (a) goci e (b) CrZA.

Por outro lado, catalisadores baseados em fases ativas diferentes, mas preparados por coprecipitação convencional, apresentaram perfis diversos de termodecomposição. O catalisador CrZA, cuja fase precursora foi amorfa, teve uma primeira etapa de decomposição evidente em aproximadamente 100°C. Aparentemente a decomposição da maior parte deste material amorfo começa a

partir desta temperatura. Uma outra etapa de decomposição aconteceu em 215°C, fig. 30b. Com a presença do cobre no catalisador contendo Cr (CCrZA) três etapas de decomposição foram observadas em 115°C, 215°C e 330°C além da etapa de decomposição em 800°C, fig. 31a. Embora não tenha sido identificado na DRX fases hidroxicarbonatadas ligadas ao cobre neste sistema, as etapas de decomposição observadas seriam características destas fases.

Catalisadores híbridos baseados em paládio apresentaram perfis de termodecomposição semelhantes com perda de peso em aproximadamente 80°C, 140°C, 230-280°C e 600-850°C, fig. 31b e 32a. As duas primeiras etapas correspondem a perda de água. A terceira etapa seria a decomposição de carbonatos e OH em forma de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

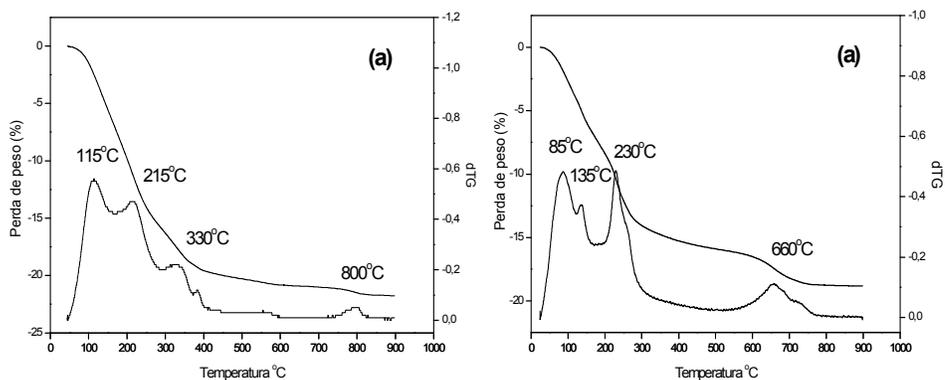


Figura 31. Perfis da análise termogravimétrica do catalisadores híbridos sem calcinar. (a) CCrZA e (b) PdZA.

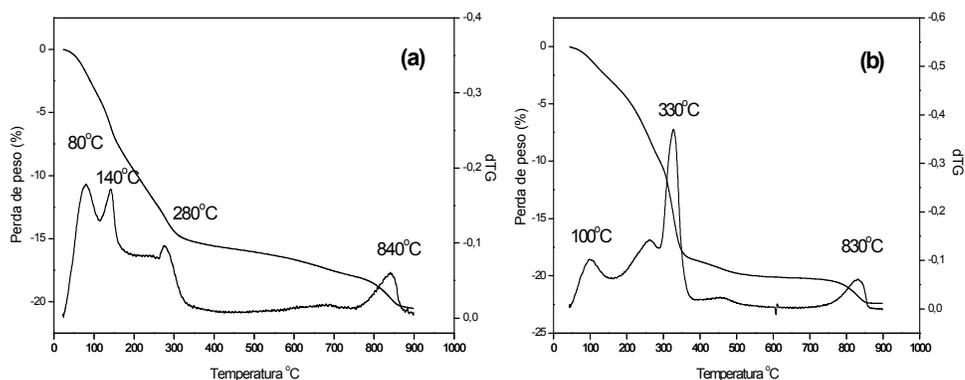


Figura 32. Perfis da análise termogravimétrica do catalisadores híbridos sem calcinar. (a) CPdZA e (b) CZZr.

Catalisadores com diferentes tipos de promotor tiveram perfis de decomposição também semelhantes com uma principal perda de peso em aproximadamente 300°C (CZZr-330°C, CZMo-295°C e CZCs-335°C), fig. 32b,

33a e 33b. Uma inicial perda de peso em 100°C, para o catalisador baseado em zircônio e em 70°C para aqueles com molibdênio e césio como promotores. Abaixo de 350°C, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são liberados e a etapa de decomposição em 70-100°C seria provavelmente a perda de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O fracamente adsorvidos, Ozkan (2004).

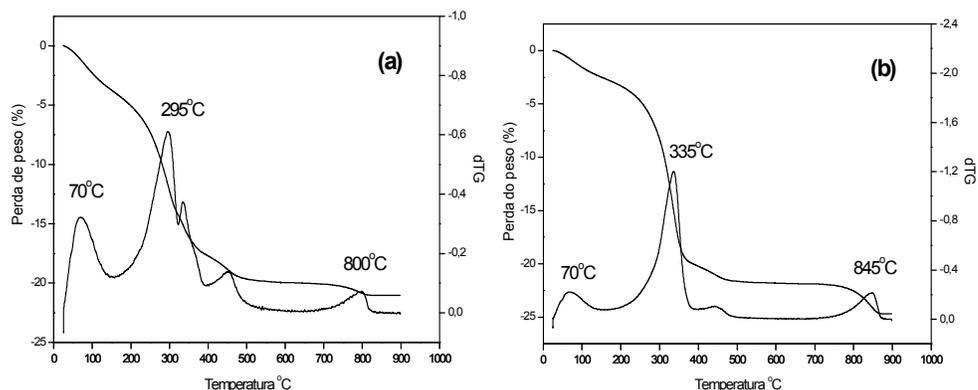


Figura 33. Perfis da análise termogravimétrica do catalisadores híbridos sem calcinar. (a) CZMo e (b) CZCs.

Segundo Nawrocki (1996) e Stefanic (1995) precursores baseados em zircônio liberam CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O adsorvidos em processos de decomposição abaixo de 200°C. Etapas de decomposição em torno de 245°C provavelmente são devido a decomposição da hidrozincita. Etapas em 333°C podem ser atribuídas à decomposição da auricalcita enquanto a fase malaquita decompõe em 303°C. Perdas de peso em torno de 800°C, segundo Ozkan, seriam devido à liberação de O<sub>2</sub> a partir do CuO.

### 1.1.3. Propriedades texturais

As propriedades texturais do catalisador híbrido, formado por um componente metálico (CSM) e a zeólita H-Ferrierita, na razão previamente estabelecida de 2:1, dependem de ambos os componentes. Em tese os catalisadores híbridos, preparados pelos diferentes métodos ou com diversos elementos, apresentariam entre si a mesma proporção componente metálico/componente zeolítico (2:1) mas algumas variações foram observadas. Na maioria dos materiais catalíticos as propriedades texturais estão diretamente relacionadas com o tamanho de partícula mas no caso das zeólitas seriam os microporos, principalmente, os envolvidos com tais propriedades. Num sistema híbrido onde tem-se uma mistura de ambos os materiais não fica claro o que

deve influenciar mais em tais propriedades já que o novo catalisador deve apresentar propriedades de ambos os componentes. Se um deles se encontrar em maior proporção provavelmente a textura do sistema total terá mais características desse material. Existe, ainda, uma questão importante se o material zeolítico num sistema híbrido terá sua principal característica, a área de microporos afetada, pelo bloqueio pelo outro componente. A seguir serão analisados os resultados da análise textural dos sistemas híbridos apresentados na tabela 21.

Não houve grandes diferenças nas propriedades texturais dos sistemas catalíticos da família 1. A maior área BET ( $141 \text{ m}^2/\text{g}$ ) foi encontrada no sistema goci com uma área em microporos também maior enquanto a menor área foi encontrada no sistema cs ( $114 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Estes resultados mostraram uma relação com o encontrado na DRX, onde o catalisador goci apresentou o menor tamanho de cristal da fase CuO e o catalisador cs o maior.

O sistema cass apresentou a maior área BET devido principalmente a sua grande área externa já que a área em microporos apresentou valores similares nos sistemas da família 2, tabela 21. O sistema gocs foi quem apresentou a mais baixa área BET nesta família devido a sua área externa mais baixa.

Os sistemas da família 3 apresentaram os maiores valores de área entre todos os sistemas estudados. O catalisador CrZA apresentou a maior área BET devido principalmente a sua elevada área externa acompanhada por um alto volume de mesoporos ( $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). O sistema CCrZA, baseado também em cromo, apresentou o segundo maior valor em área BET. Catalisadores baseados em paládio também apresentaram valores em área BET altos como consequência da sua área externa. Com exceção do catalisador CZA, todos os catalisadores desta família apresentaram volumes de mesoporos elevados.

Com o aumento no teor do componente metálico uma diminuição nas propriedades texturais foi claramente observado, sendo principalmente afetada a área de microporos, família 4. A área externa foi quase a mesma para todos estes sistemas. Por outro lado, o volume de mesoporos apresentou um aumento com a elevação da razão CSM/CZ, embora não seja na mesma proporção e o volume em microporos diminuiu com o aumento desta variável, tabela 5.

Os sistemas da família 5 mostraram-se texturalmente semelhantes com pequenas variações provavelmente devido a erros experimentais e pequenas diferenças nas suas composições. Estes resultados seriam coerentes desde que o único parâmetro alterado nestes sistemas foi a acidez da zeólita ferrierita.

Embora o teor dos promotores nos sistemas da família 6 não tenha sido consideravelmente grande, o zircônio apresentou interessantes mudanças nas propriedades texturais já sistemas apresentando os maiores valores de área externa e de volume de mesoporos entre os catalisadores desta família.

As diferenças encontradas nestes sistemas podem ser devidas a diversos motivos, tais como o método de preparação, que é responsável pela diferente interação entre ambos os componentes e também pelo tamanho de partícula e os teores relativos entre estes componentes. Embora cada componente apresente suas próprias características texturais, a mistura de ambos pode afetar as propriedades do outro.

Acredita-se que a área de microporos só corresponderia exclusivamente à zeólita considerando que a mistura de óxidos não apresentaram microporos neste caso. A variação da área de microporos deve-se principalmente à razão entre ambos os componentes, como ficou demonstrado nos sistemas da família 4. Sugere-se que existe um bloqueio dos poros da zeólita pelo componente metálico que dependeria principalmente do tamanho de partícula do catalisador de síntese de metanol e do método de preparação utilizado. A forma como ambos componentes se misturam pode favorecer um maior ou menor bloqueio dos poros. Partículas menores formadas no processo de coprecipitação ocupariam com maior facilidade os microporos da zeólita e, conseqüentemente, produziram um maior bloqueio.

Quando se compara os sistemas mf e goci, ambos com razões CSM/CZ quase iguais, a diferença nas suas propriedades texturais acredita-se seria devido aos diferentes tamanho de cristalito da fase CuO e métodos de preparação. Os sistemas cs e ci apresentaram a mesma razão CSM/CZ e tamanhos de cristal da fase oxidada de cobre semelhantes, mas mostraram uma diferença na área de microporos. Este resultado se deveria aos métodos de preparação que promoveram diferentes interações entre ambos os componentes.

Os sistemas da família 2 em tese apresentam o mesmo tipo de interação entre os componentes e a razão entre eles também foi semelhante, no entanto o sistema cass foi texturalmente muito diferente dos outros. Neste sistema foi a área externa que se destacou e, apesar de não ter um tamanho de cristal menor comparado com outros sistemas, acredita-se que seja a forma regular das suas partículas que favoreceram suas propriedades texturais assim como a sua distribuição sobre a zeólita.

Tabela 21. Propriedades texturais dos catalisadores híbridos.

Amostra	Área (m <sup>2</sup> /g)			Volume (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos	Microporos
Família 1					
mf	119	51	68	0,17	0,03
cs	114	42	72	0,17	0,03
ci	129	44	85	0,15	0,04
goci	141	54	87	0,31	0,04
pd	120	53	67	0,23	0,03
Família 2					
cbss	114	42	72	0,17	0,03
cass	192	123	70	0,40	0,03
gocs	110	38	72	0,17	0,03
ph	138	56	82	0,18	0,04
Família 3					
CZA	114	42	72	0,17	0,03
CrZA	282	199	83	0,54	0,04
PdZA	214	131	83	0,27	0,04
CCrZA	228	153	75	0,39	0,03
CPdZA	190	116	74	0,25	0,03
Família 4					
CZA 1-1	164	44	120	0,16	0,05
CZA 2-1	114	42	72	0,17	0,03
CZA 4-1	89	43	46	0,20	0,02
Família 5					
CZA A	114	42	72	0,17	0,03
CZA B	117	45	72	0,14	0,02
CZA C	130	51	79	0,15	0,03
Família 6					
CZZr	161	77	84	0,28	0,04
CZMo	136	54	82	0,26	0,04
CZCs	96	39	57	0,19	0,03

Fases oxidadas altamente dispersas podem ter sido o motivo dos sistemas da família 3 apresentarem as melhores propriedades texturais, principalmente naqueles baseados em cromo fato observado pelas altas áreas externas. No caso dos sistemas da família 5, a diferença nas propriedades texturais do sistema CZA-B acredita-se se deva à maior razão CSM/CZ. Finalmente, a influência da razão entre os componentes híbridos foi mais evidente nos catalisadores da família 6, onde a única diferença entre estes sistemas foi o valor desta razão, havendo uma coerência entre a diminuição da razão e o aumento nos valores de área específica e volume de poros.

O volume de microporos apresentou valores muito baixos e pequenas variações em torno de  $\pm 0,02$  cm<sup>3</sup>/g. Considerando que só a zeólita ferrierita é

responsável por este volume e que ela tem um volume de microporos em torno de  $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a queda neste valor teria as mesmas razões para a queda da área específica já mencionadas. No caso dos mesoporos, as variações observadas nos diferentes sistemas estariam relacionadas com as propriedades texturais do catalisador de síntese de metanol.

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

As micrografias do sistema mf mostraram dois tipos de detalhes: partículas grandes e finas, umas sobrepostas sobre as outras, e partículas menores como pequenos aglomerados dispostos sobre estas partículas maiores (ver setas), figs. 34 e 35. Embora não existam trabalhos na literatura sobre microscopia eletrônica de transmissão em catalisador híbridos deste tipo, baseado no trabalho (Huertas, (2004)) já realizado para este sistema, acredita-se que as partículas menores correspondem à mistura de óxidos ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) dispostas sobre as partículas da zeólita H-ferrierita. A pouca espessura das partículas maiores concorda com a estrutura ortorrômbica da zeólita ferrierita e com os resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos por Khomane (2001).

A dispersão do catalisador de síntese de metanol sobre a zeólita não foi uniforme como pode se observar na fig. 35, onde poucas partículas deste componente foram encontradas. Por outro lado, um baixo grau de interação entre ambos os componentes foi observado. As pequenas partículas do CSM aparentemente não se encontram grudadas sobre as partículas de zeólita.

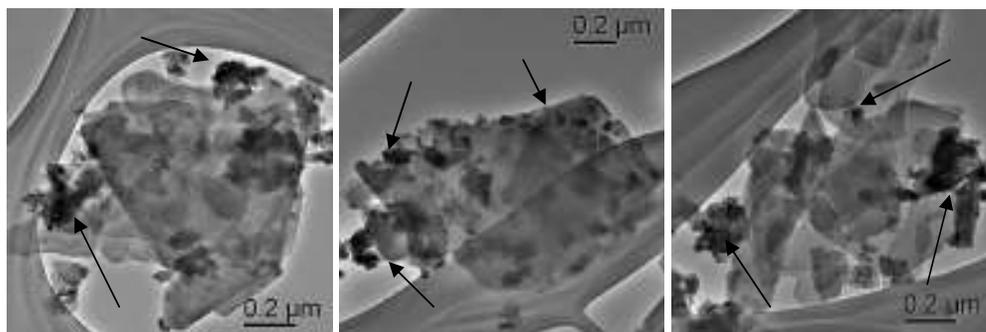


Figura 34. Micrografias do sistema híbrido mf.

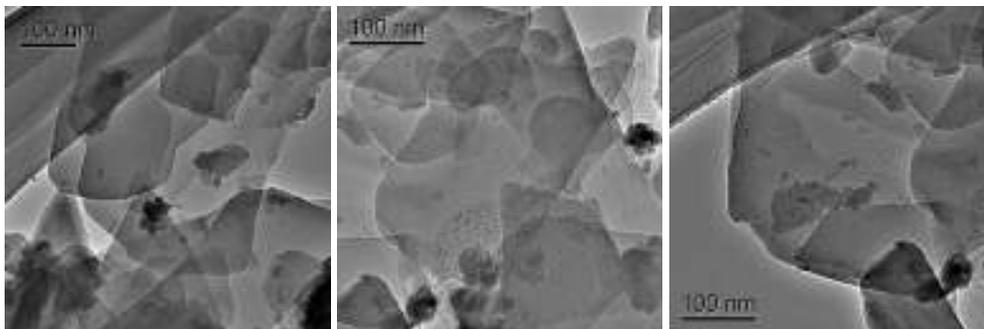


Figura 35. Micrografias do sistema híbrido mf.

Nas micrografias do sistema cs observaram-se também pequenas partículas, aparentemente do catalisador de síntese de metanol, sobre partículas maiores da zeólita H-ferrierita, ver seta, fig. 36 (esquerda). O detalhe destas partículas pode ser observado mais claramente na fig. 36 (centro e direita). As propriedades cristalinas da zeólita não podem ser observadas desde que o feixe de eletrons amorfiza a estrutura da zeólita, fig. 37 (esquerda). O círculo na fig. 37 (centro) corresponde à região da partícula que foi difratada. Pontos de difração foram se apagando a medida que a partícula foi exposta ao feixe de eletrons. Por outro lado, partículas muito pequenas, ~10 nm, das fases oxidadas dispersas sobre a zeólita podem ser observadas na fig. 37 (direita).

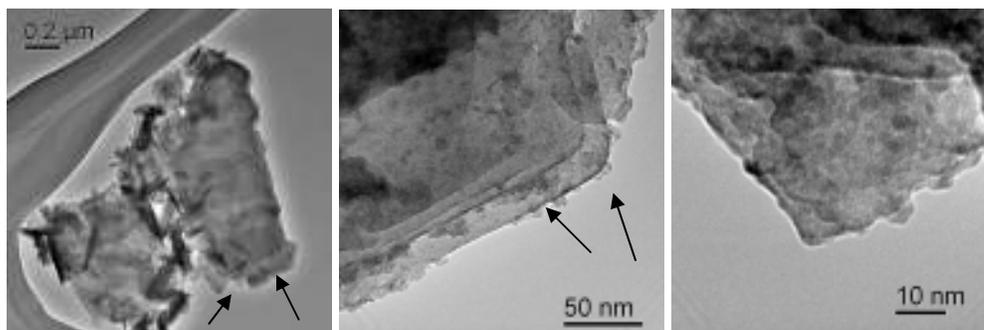


Figura 36. Micrografias do sistema híbrido cs.



Figura 37. Micrografias do sistema híbrido cs.

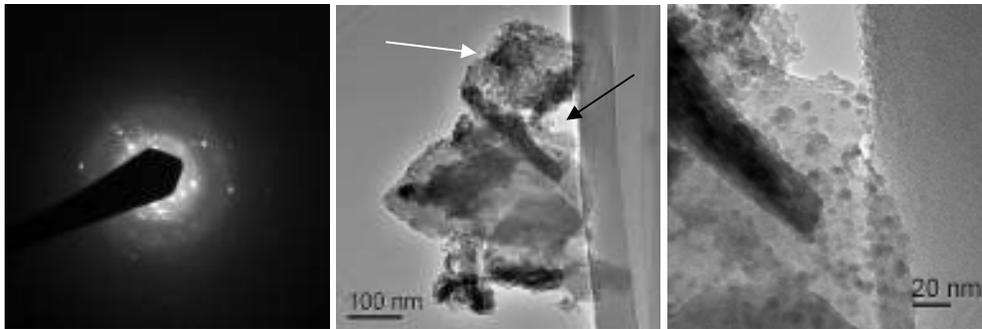


Figura 38. Micrografias do sistema híbrido cs.

O padrão de difração da fig. 38 (esquerda), corresponderia à região indicada pela seta de cor branco na fig. 38 (centro). Este padrão de difração apresenta características de uma mistura de pelo menos dois tipos de materiais, um material policristalino e um amorfo, o que concorda com o encontrado na DRX. A fig. 38 (direita) apresenta a região indicada pela seta de cor negra da figura central onde também pode se observar nano partículas (<10 nm) pertencentes às fases oxidadas dispersas sobre a zeólita H-ferrierita.

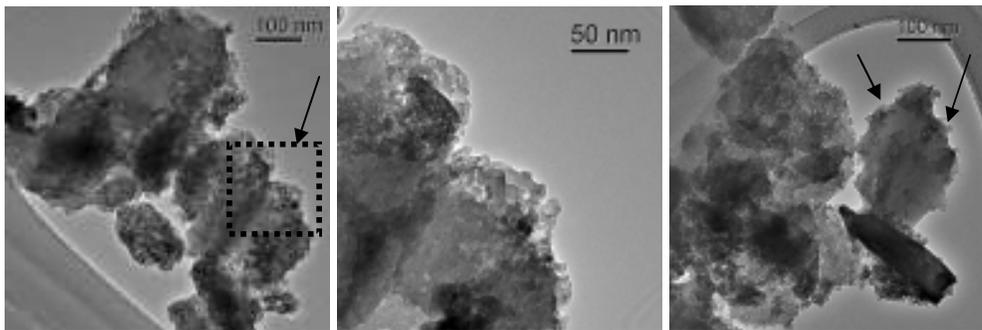


Figura 39. Micrografias do sistema híbrido ci.



Figura 40. Micrografias do sistema híbrido ci.

Uma aparência diferente foi encontrada nas micrografias do sistema ci, figs. 39 e 40. Aglomerados de pequenas partículas ao redor de maiores da zeólita, foram claramente observados nestas imagens. No entanto, pequenas partículas espalhadas sobre a zeólita também foram observadas em alguns casos, ver seta, fig. 39 (direita). Um detalhe melhor destes aglomerados pode ser visto na fig. 39 (centro). Regiões com material amorfo foram observadas neste sistema como mostrado no padrão de difração da fig. 40 (centro). Este padrão de difração corresponderia à região indicada pela seta na fig. 40 (esquerda) e ampliada na fig. 40 (direita).

A morfologia dos sistemas goci foi diferente dos sistemas anteriores. Pequenas partículas tipo “clusters” espalhadas sobre partículas maiores pertencentes à zeólita foram observadas nas micrografias, fig. 41-43. Nas micrografias, as partículas quase esféricas de cor escura corresponderiam ao óxido de cobre e as cinzas ao óxido de zinco como sugerido por Deng (1999). Estas partículas formam padrões de difração característicos de materiais policristalinos como o observado na fig. 41, 42 e 43 (esquerda). Em geral, estas partículas não chegam a ser maiores que 20 nm, fig. 42 (centro e direita). Não foi observado material amorfo.

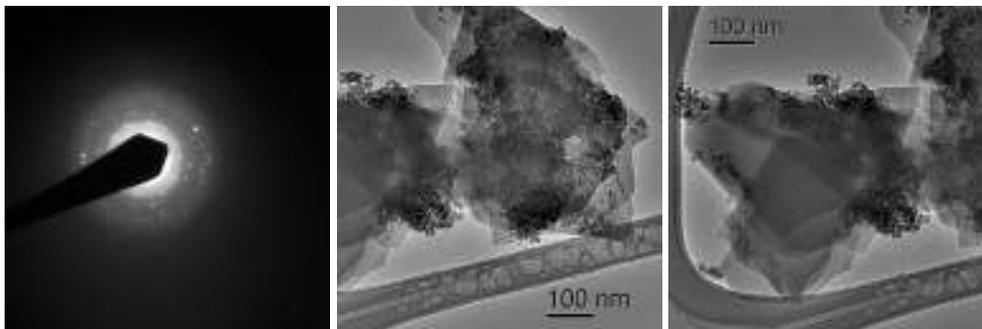


Figura 41. Micrografias do sistema híbrido goci.

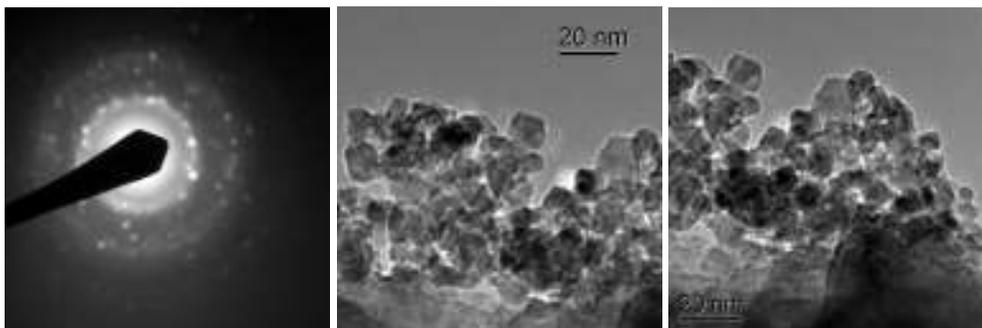


Figura 42. Micrografias do sistema híbrido goci.

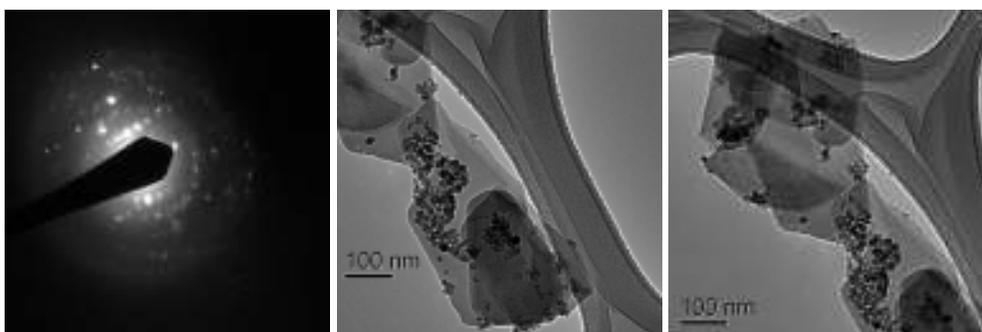


Figura 43. Micrografias do sistema híbrido goci.

No sistema pd, pequenos aglomerados de partículas, dispersas sobre a zeólita H-ferrierita (partículas maiores), foram observadas, fig. 44-46. Padrões de difração característicos de material policristalino podem ser vistos em todas as micrografias. Além destes aglomerados dispersos, pequenas partículas das fases oxidadas sobre o suporte catalítico, de tamanhos menores de 10 nm, também foram observados, fig. 44 (direita). Estas pequenas partículas seriam formações características do método de preparação revelando a complexidade que o processo de precipitação tem na formação de partículas do precipitado.

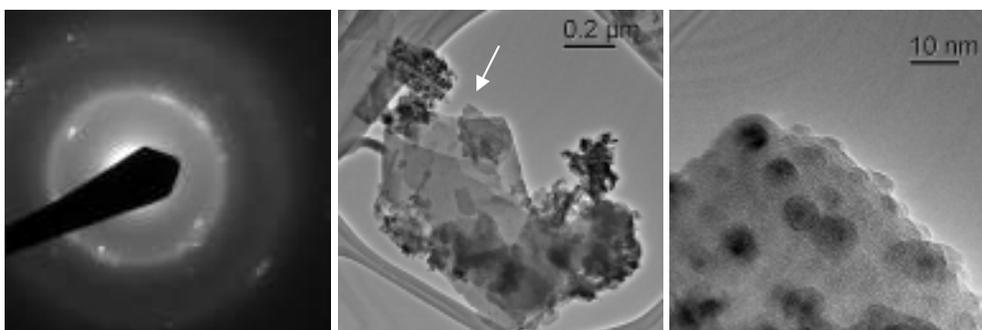


Figura 44. Micrografias do sistema híbrido pd.

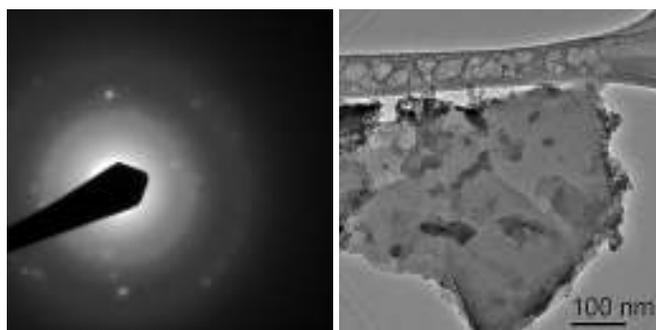


Figura 45. Micrografias do sistema híbrido pd.

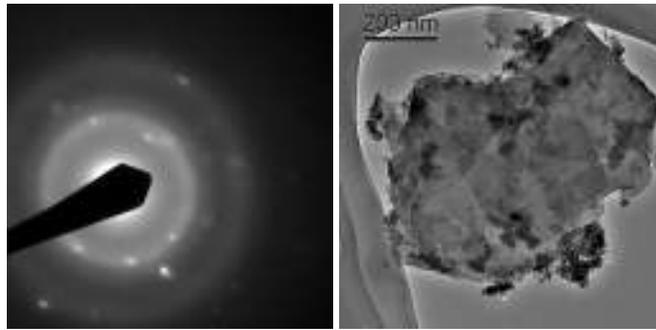


Figura 46. Micrografias do sistema híbrido pd.

O sistema cass apresentou resultados muito interessantes, fig. 47 e 48. Pequenas partículas com alto grau de esfericidade sobre partículas maiores (zeólita) foram observadas em todas as micrografias. Os padrões de difração desta amostra foram característicos de materiais policristalinos, fig. 48 (esquerda). Estas partículas encontraram-se muito mais dispersas que nos sistemas anteriores e com tamanhos aproximados de 5-15 nm, fig. 47 (centro), 48 (direita) e 49 (direita).

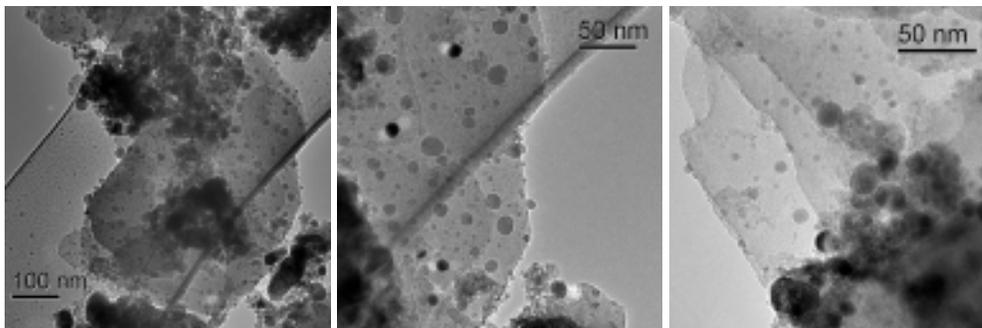


Figura 47. Micrografias do sistema híbrido cass.

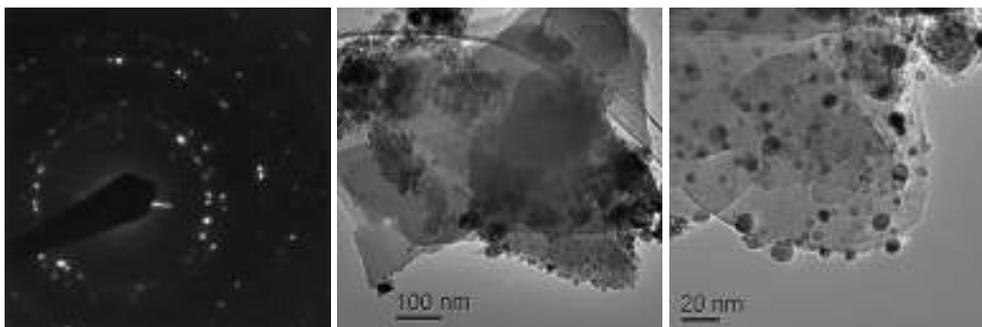


Figura 48. Micrografias do sistema híbrido cass.

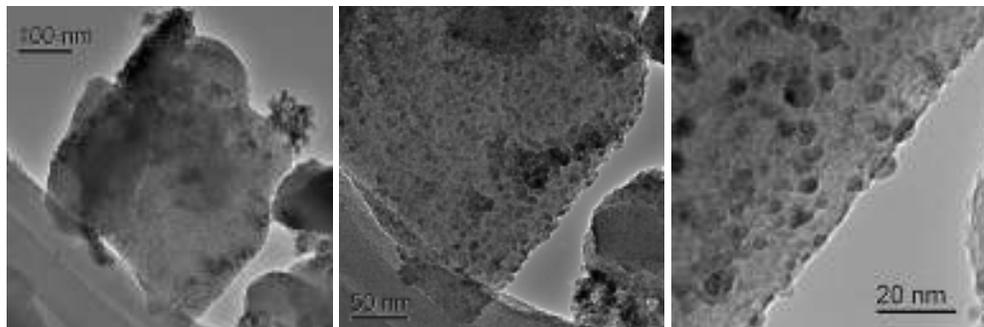


Figura 49. Micrografias do sistema híbrido cass.

No sistema ph, partículas muito pequenas e altamente dispersas sobre o suporte zeolítico também foram encontradas, como mostram as micrografias, fig. 50-53. Estas partículas não apresentaram um alto grau de esfericidade como o encontrado no sistema anterior. Apesar do padrão de difração apresentar anéis difusos característicos de material amorfo, acredita-se que as partículas das fases oxidadas se encontram muito dispersas, fig. 50 (esquerda). Estes resultados foram coerentes com o encontrado na DRX onde partículas muito pequenas das fases oxidadas foram observadas neste sistema. Sugere-se, que pelas características do método de preparação, a formação destas partículas altamente dispersas, relativamente esféricas e de tamanhos muito pequenos, é favorecida. Takehira (2004) sugere, baseado nos resultados encontrados nas micrografias do sistema Cu/ZnO, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que o método de precipitação homogênea favorece a formação de partículas esféricas com uma estrutura porosa e que a formação de agregados destas partículas é inevitável. No entanto, pela ausência de agregados de partículas no sistema ph, acredita-se que o tempo de envelhecimento usado neste método foi adequado, concordando com os resultados de Blesa (1992).

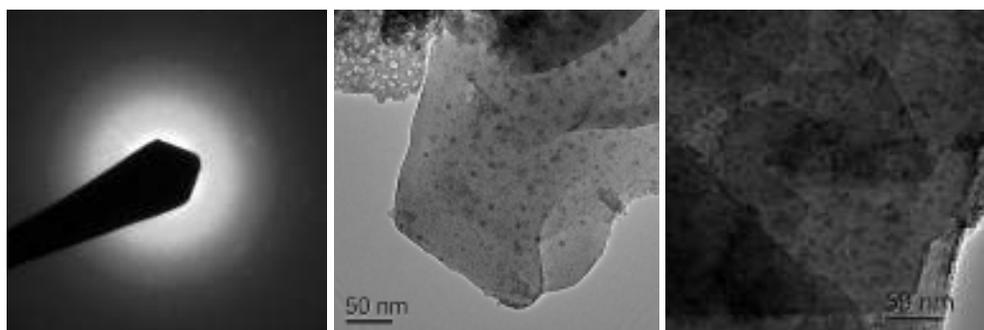


Figura 50. Micrografias do sistema híbrido ph.

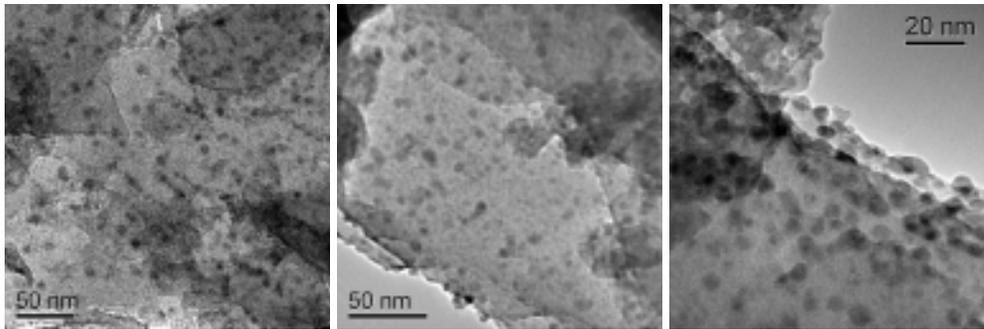


Figura 51. Micrografias do sistema híbrido ph.

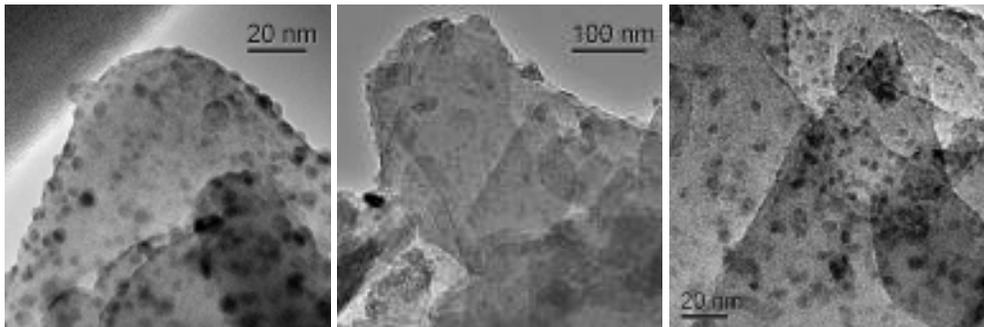


Figura 52. Micrografias do sistema híbrido ph.

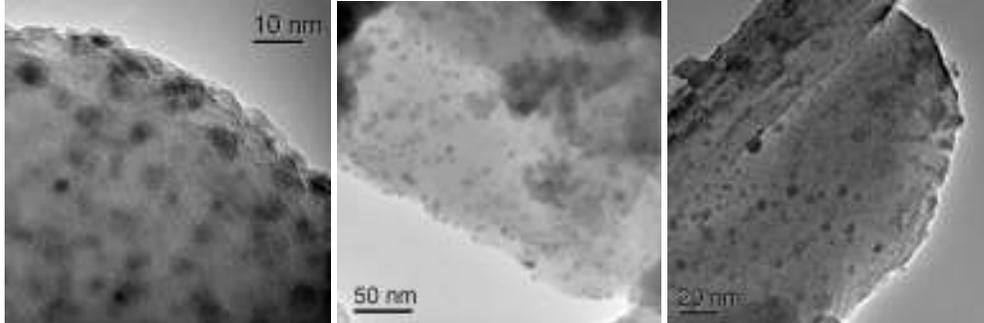


Figura 53. Micrografias do sistema híbrido ph.

As micrografias do sistema PdZA mostraram pequenos aglomerados de partículas espalhados sobre partículas maiores da zeólita H-ferrierita em forma mais ou menos uniforme, fig. 54. Também observou-se pequenas partículas relativamente esféricas não aglomeradas sobre o suporte zeolítico. Houve também a formação de aglomerados maiores provavelmente do componente metálico (catalisador de síntese de metanol) sobre ou junto à zeólita ferrierita, fig. 55 (direita).

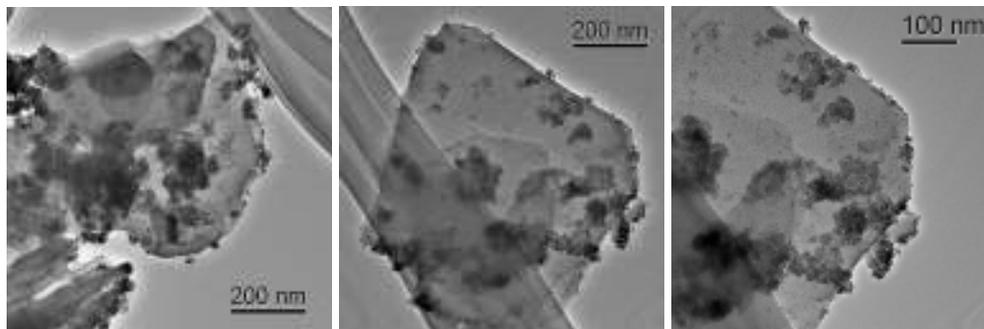


Figura 54. Sistema híbrido PdZA.

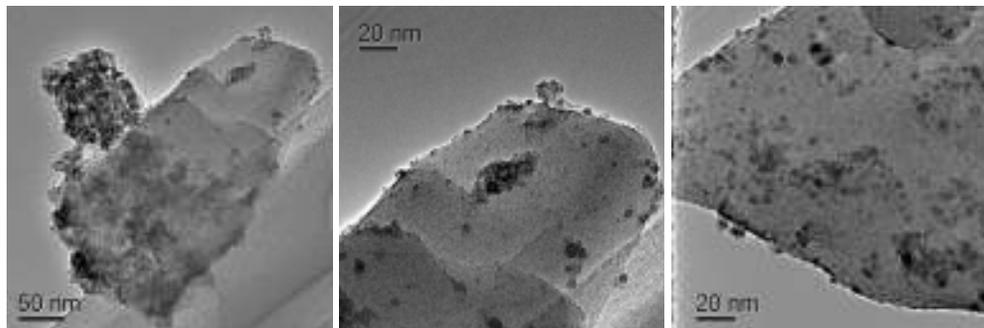


Figura 55. Sistema híbrido PdZA.

Em geral, todas as amostras estudadas por esta técnica mostraram duas características que já foram mencionadas, a formação de partículas menores (ou aglomerados de menor tamanho) e a dispersão destas sobre partículas maiores, que corresponderiam à zeólita H-ferrierita. Um fato muito interessante foi encontrar em sistemas com a mesma fase precursora, no caso a hidrotalcita, grandes diferenças morfológicas. Estas diferenças morfológicas encontradas em alguns sistemas seriam devido exclusivamente ao método de preparação (cs, cass e pd). Existe uma dificuldade para determinar o tamanho destas partículas menores na maioria dos casos, com exceção do sistema cass e ph, já devido a que a formação de aglomerados não favorece a manipulação digital destas partículas por algum software de processamento de imagens. O material amorfo encontrado no refinamento das análises de raios-X pelo método de Rietveld foi comprovado com esta técnica na maioria dos casos. Apesar de ser indesejável, pela inerente perda de fase ativa que implica, ocorreu formação de aglomerados na maioria dos casos.

### 1.1.5. Redução termoprogramada (TPR)

A redução termoprogramada dos sistemas da família 1 mostraram perfis diferentes, fig. 56A. Dois picos principais de redução, o primeiro em 300°C e o

segundo em torno de 350°C e 365°C, foram observados nos sistemas mf e cs, respectivamente, chamados de  $\phi$  e  $\eta$ . Um pico de redução chamado de  $\tau$  em 310°C foi observado no sistema goci sendo que a redução deste sistema começou em temperatura mais baixa que os outros sistemas. O sistema pd mostrou um perfil de redução na mesma faixa dos sistemas cs e mf mas a diferença foi um pico largo no lugar de dois picos. A redução termoprogramada do sistema ci mostrou um perfil com três picos de redução chamados aqui de 1, 2 e 3. Apesar da fase ZnO ser termodinamicamente possível de ser reduzida a altas temperaturas, não foi identificado nenhum pico de redução desta fase nas condições de análise.

Catalisadores da família 2 mostraram perfis com um e dois picos de redução, fig. 56B. Os sistemas cbss e ph mostraram duas etapas de redução chamadas de  $\phi$  e  $\eta$ , a primeira em torno de 300°C e a segunda em 350°C e 370°C para o sistema cbss e ph, respectivamente. Os sistemas gocs e cass apresentaram um pico só de redução chamado de  $\tau$  em 305°C e 325°C, respectivamente.

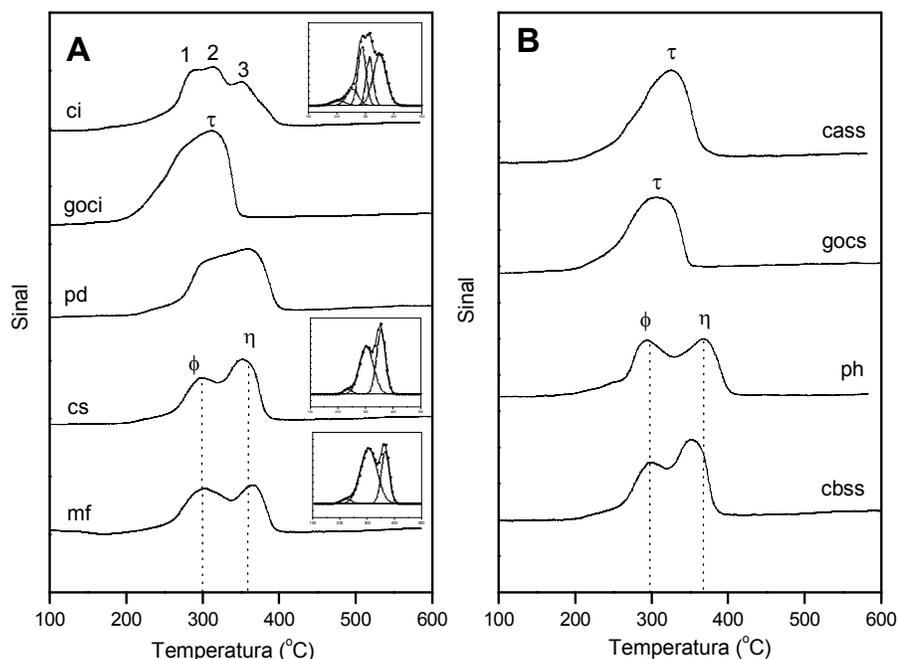


Figura 56. Perfis da redução termoprogramada dos sistemas das famílias 1 (A) e 2 (B).

Os sistemas da família 3 mostraram perfis de redução um pouco diferentes, fig. 57A. Dois picos característicos de redução no sistema CZA (300 e 365°C) antes visto e um pico de redução no catalisador CCrZA em temperatura

baixa (265°C). Este pico, chamado de  $\alpha$ , mostrou a existência de um efeito promotor do cromo na redução de cobre favorecendo sua redução. Por outro lado, dois picos de redução no sistema CPdZA foram observados, chamados de  $\delta$  (155°C) e  $\rho$  (330°C). Segundo Fierro (2000), partículas de PdO isoladas reduzem facilmente à temperatura ambiente, no entanto, segundo Xu (2004), temperaturas um pouco maiores de redução da espécie PdO, se devem à dispersão desta espécie quando diferentes quantidades de óxido de cobre e paládio interagem. Óxidos de cobre e paládio misturados fazem a redução da fase PdO mais difícil. Por outro lado, mudanças na temperatura de redução da fase CuO para temperaturas menores são possíveis quando o paládio atua como promotor na redução do cobre. Acredita-se que o pico chamado de  $\delta$ , corresponda à redução do cobre interagindo com o paládio e o pico chamado de  $\rho$ , à redução do cobre “bulk”<sup>4</sup>. Este efeito promovido pelo paládio sobre a redução do Cu<sup>+2</sup> se deveria ao hidrogênio “spillover” e à interação Pd-Cu. Sítios de paládio que reduzem primeiro ajudam a dissociar as moléculas de hidrogênio. Átomos de hidrogênio quimissorvidos sobre Pd<sup>0</sup> são derramados (“spillover”) e reduzem os cations Cu<sup>+2</sup> próximos, (Fierro (1989 e 2002), Chadwick (1996)). O pico correspondente à redução do paládio estaria representado na imagem superior esquerda na fig. 57A, com temperatura de redução de 50°C.

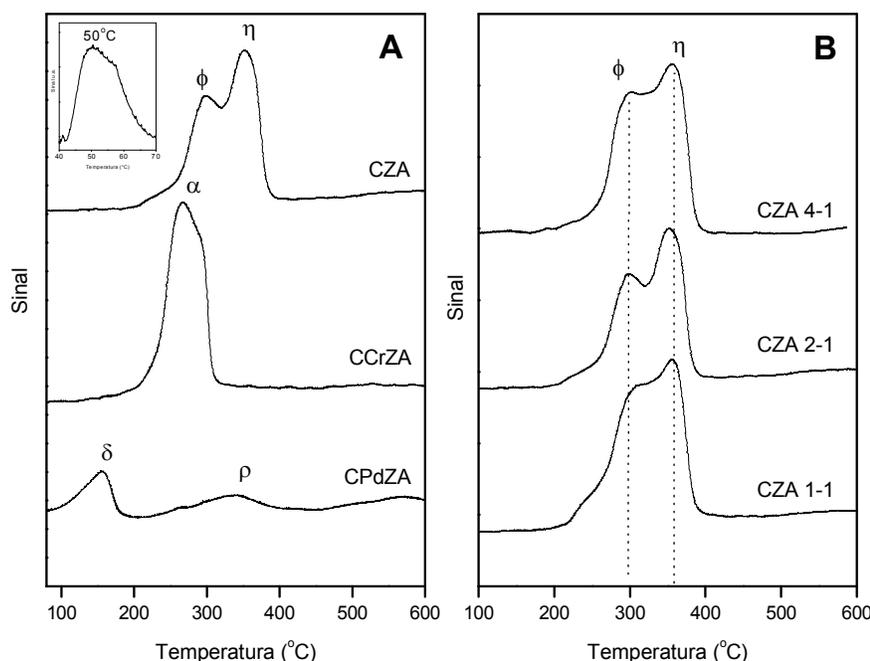


Figura 57. Perfis da redução termoprogramada dos sistemas das famílias 3 (A) e 4 (B).

<sup>4</sup> mássico

Com o aumento da razão, CSM/CZ as etapas de redução não foram alteradas já que todos os sistemas da família 4 apresentaram dois picos de redução, fig. 57B. Estes picos, chamados de  $\phi$  e  $\eta$ , foram encontrados em torno de 300°C e 350°C. Além destes picos, um ombro em baixa temperatura, 250°C, foi observado principalmente nos sistemas CZA 1-1 e CZA 2-1.

Os sistemas da família 5 mostraram também dois picos de redução, o primeiro em torno de 300°C e o segundo em torno de 350°C e 365°C para CZA-B e CZA-C, respectivamente. Os picos do sistema CZA-C se mostraram defasados em aproximadamente 10°C com respeito aos primeiros, fig. 58A. Com exceção do sistema CZMo, os sistemas com diferentes promotores (família 6) mostraram um só pico de redução,  $\tau$ , em aproximadamente 300°C. O pico de redução  $\phi'$ , em 270°C poderia ser devido à redução da espécie Cu(I) que neste sistema foi encontrada em maior quantidade, fig. 58B.

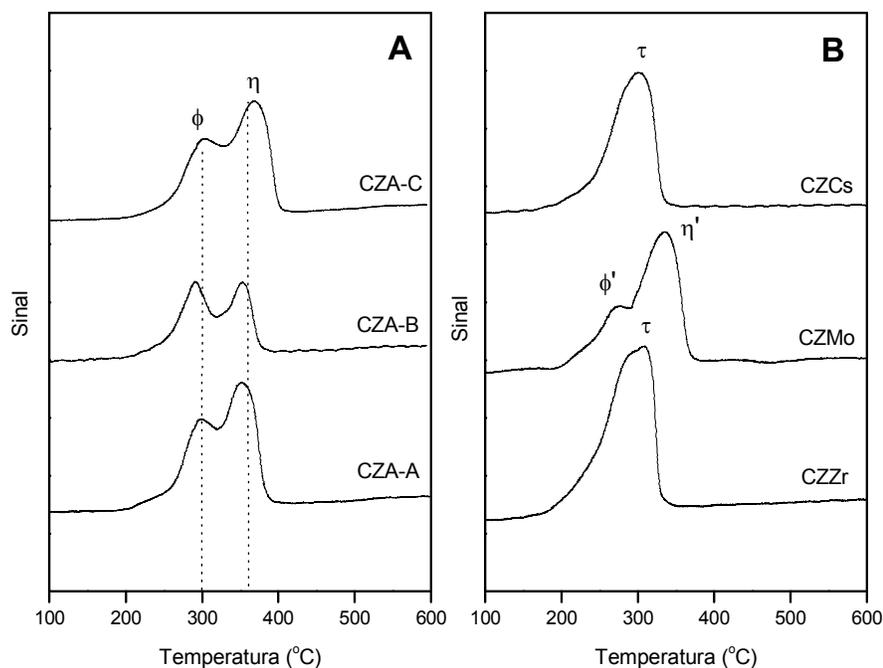


Figura 58. Perfis da redução termoprogramada dos sistemas das famílias 5 (A) e 6 (B).

Segundo Ozkan (2004), a adição de zircônio no sistema CuO favorece a redução desta fase em temperaturas muito menores possivelmente porque o Cu se encontra mais disperso. No sistema CZZr esta melhora foi evidente pois todo

o CuO foi reduzido em 300°C e no caso do sistema CZA a redução só termina em 400°C.

Segundo Turco (2004), com o aumento no teor de alumínio, em sistemas do tipo CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, perfis com dois picos de redução são favorecidos. A sugestão feita por Menon (2002) de que cada pico corresponderia a uma etapa de redução ou à redução em dois passos: Cu(II)→Cu(I)→ Cu(0), parece ser a mais aceita pelos pesquisadores. Baseado nos resultados de diferentes autores (Menon (2002), Petterson (2003), Fierro (2003)), aparentemente as duas etapas de redução do Cu(II) não são evidentes nas análises de redução termoprogramadas (TPR) quando as espécies Cu(II) se encontram altamente concentradas. Isto se deveria a: (i) um alargamento dos picos na presença de grandes quantidades de Cu(II) ou (ii) a um grande calor liberado que aumenta a temperatura da amostra acelerando a segunda etapa de redução. Ainda, para alguns autores (Ross (1999), Meilán-Cabrera (2002) e Liu (2002)), a fase CuO altamente dispersa fornece perfis de TPR em temperaturas menores que a espécie CuO “bulk”.

Segundo Zhang (1997) picos de redução a baixa temperatura estão associados com a redução de partículas de cobre superficial e picos a temperaturas maiores estão associados a redução de CuO “bulk”. Em sistemas onde o primeiro pico de redução aparece com elevado consumo de hidrogênio, uma alta concentração de partículas de CuO superficiais estaria presente. Por outro lado, Lee (1998) sugere que dois picos de redução indicam a presença de duas espécies de CuO diferentes coexistindo no mesmo sistema. O autor sugere que o pico de redução em temperatura baixa seria devido a espécies CuO interagindo com ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o pico em temperatura alta corresponderia ao CuO sem interação com as fases antes mencionadas. Além disso, Song (2002) sugere que o método de preparação empregado também influencia nos perfis de TPR.

Para entender os resultados aqui apresentados temos que considerar como é o comportamento da espécie cobre “bulk” ou pura. Pelos estudos realizados por outros autores sabe-se que todo perfil de redução do CuO puro é caracterizado por um simples pico de redução sem levar em consideração a sua origem, ou seja, o precursor, malaquita ou gerardita. Fierro G. (1996) estudou a redutibilidade da espécie CuO originada a partir de dois precursores diferentes, a malaquita e a gerardita, e encontrou que, além de ambos apresentarem um pico só de redução o comportamento na etapa inicial da redução era semelhante para ambos mas, após atingir a taxa máxima de reação, o consumo de hidrogênio

diminuiu rapidamente a zero para o CuO obtido a partir da malaquita. Já o CuO cujo precursor foi a gerardita mostrou uma lenta diminuição no consumo de hidrogênio e precisou um tempo maior para a redução ser completada. Este curioso comportamento na etapa final da redução, segundo o autor, estaria relacionado à grande diferença no tamanho de partículas. Sob este raciocínio o sistema goci apresentou tamanhos de partículas mais uniformes.

A presença do ZnO afeta a redução do cobre exercendo um efeito promotor e ZnO além de ser um agente dispersivo, tem um papel de ativador do hidrogênio realçando a redução do cobre. A ativação do hidrogênio e o seu derramamento seriam promovidos pelo aumento da área de contato entre as partículas de CuO e ZnO, resultando num efeito promotor na redução do cobre. Porém, em amostras com alto teor de cobre, uma boa interdispersão conduz a um contato elétrico entre as partículas de CuO e o ZnO com um conseqüente acoplamento dos níveis de Fermi, Fierro G. (1996). Nos perfis onde dois picos de redução foram observados, sugere-se que existam duas espécies de cobre diferentes. Uma estaria representada por pequenas partículas de CuO, as quais estariam homogeneamente dispersadas e interagindo com partículas de ZnO, sendo que a sua redução corresponderia ao pico em temperaturas baixas. A segunda espécie estaria representada por cobre que provavelmente se encontraria na forma de "bulk". Acredita-se que (i) uma forte interação do cobre na superfície de ZnO acontece, indicando que a ligação Cu-O no catalisador é mais covalente que no CuO puro e (ii) a fração da espécie cobre interagindo fortemente com o ZnO aumenta com a diminuição do conteúdo de cobre. Porém, o ZnO atua mais como suporte melhorando a dispersão e fazendo com que uma fração importante de cobre possa estar em contato com a superfície das partículas de ZnO.

A natureza química das espécies cobre interagindo fortemente com a fase ZnO se entende como  $\text{Cu}^{+2}$  numa solução sólida de ZnO onde se espera que a redução não seja fácil. Um tratamento térmico a alta temperatura estabilizaria a solução sólida a través da difusão dos ions  $\text{Cu}^{+2}$  dentro da rede cristalina do ZnO. Uma representação mais prática seria descrita como ions  $\text{Cu}^{+2}$ , os quais estão ligados através de anions  $\text{O}^{2-}$  com a superfície das partículas de ZnO, preservando uma identidade tipo CuO. Quando submetidas a aquecimento, estas espécies  $\text{Cu}^{+2}$  podem migrar ao longo da superfície ZnO formando "clusters" que cresceriam e se misturariam com outras frações de espécies menos redutíveis de CuO criando aglomerados de CuO os quais teriam uma menor interação com o ZnO.

Pelos resultados do refinamento das análises da DRX pelo método de Rietveld os sistemas mf, cs e ci, embora em pequenas quantidades, mostraram além da fase CuO, a espécie Cu<sub>2</sub>O. Acredita-se que a redução desta espécie ocorreu em temperaturas menores e que poderia ser refletida nos perfis de TPR como ombros de redução, fig. 59A. Considerando que a fração desta fase foi muito pequena, segundo Fei (2006) estes ombros de redução poderiam também ser atribuídos à redução da espécie CuO amorfa (ver decomposição dos perfis na fig. 59A).

Resumindo, nos sistemas que apresentaram dois picos de redução duas espécies de CuO foram identificadas: a primeira, chamada de  $\phi$ , seria representada por partículas de CuO em contato e interagindo com partículas de ZnO; enquanto a segunda, denominada como  $\eta$ , seria formada por partículas que não tem nenhuma interação com o suporte e se comportam com se fossem CuO puro, mássico. Sistemas com um pico só de redução, chamado de  $\tau$ , acredita-se que se deva à redução de uma espécie de cobre interagindo com a superfície de ZnO. Acredita-se que as etapas de redução do sistema ci se deveriam provavelmente à redução de partículas de CuO de diversos tamanhos, o que explicaria a maior largura do perfil encontrado neste sistema. O perfil assimétrico da redução termoprogramada dos sistemas da família 6, caracterizado pela diminuição rápida do sinal de consumo de hidrogênio, indicou um tamanho de partícula numa faixa mais estreita concordando com o mencionado por Fierro G. (1996). Não se pode descartar que as diferenças encontradas nos sistemas estudados também podem ser atribuídas às condições experimentais de TPR, mas elas também podem ser devido à interferência de fatores extrínsecos à técnica TPR como a presença de impurezas.

A tabela 22 mostra os resultados do consumo de H<sub>2</sub> teórico e experimental nas análises da redução termoprograda dos sistemas estudados. O sistema goci mostrou o maior consumo entre os sistemas da família 1. Isto seria coerente com o encontrado na microscopia onde partículas uniformes do CSM espalhadas sobre as partículas da zeólita foram observadas e parece que a existência de uma espécie de cobre ligada ao ZnO com alta redutibilidade em temperaturas baixas, favoreceu um maior consumo de hidrogênio. A diferença encontrada no consumo experimental de hidrogênio dos sistemas ci e cs pode ser devida a uma maior presença da espécie redutível ligada ao ZnO no sistema cs.

Apesar do sistema cass mostrar um pico de redução correspondente à espécie de cobre facilmente redutível e a microscopia ter mostrado imagens das

partículas do CSM altamente esféricas, o consumo de hidrogênio não foi muito alto provavelmente devido ao menor teor de cobre neste sistema. Os sistemas cbss (cs) e ph mostraram os maiores consumos de hidrogênio devido à presença da espécie CuO “bulk” redutível a altas temperaturas.

Os sistemas CCrZA e CPdZA mostraram baixos consumos de hidrogênio concordando com os resultados da análise química que revelaram menos cobre nestes sistemas. Os sistemas com diferente razão CSM/CZ mostraram um aumento no consumo de hidrogênio com o aumento da razão CSM/CZ. Na família 6, o sistema CZZr apresentou a maior consumo de hidrogênio seguido do sistema CZCs e CZMo.

A razão  $H_2/M$  em todos os sistemas catalíticos foi menor que um e mostrou a mesma tendência encontrada experimentalmente no consumo de hidrogênio. Uma razão  $H_2/M$  igual a um significa uma total redução do CuO. As razões menores encontradas acredita-se à não redução do CuO, provavelmente devido ao óxido de cobre “bulk”, mais difícil de reduzir, tabela 22.

### 1.1.6. Dessorção termoprogramada de $H_2$ (TPD- $H_2$ )

A dessorção termoprogramada de  $H_2$  apresentada nas figs. 62-64 mostrou perfis basicamente formados por dois picos e em alguns casos ombros de dessorção também foram observados. O primeiro pico de dessorção, fino e intenso, foi observado em todos os sistemas. Um segundo pico largo e em alguns casos menos intenso com um perfil um pouco Gaussiano observou-se após o anterior. Nos estudos encontrados na literatura a escala no eixo das ordenadas encontra-se em unidades de temperatura mas aqui não foi considerada dessa forma devido à não linearidade da rampa de temperatura de dessorção, como mencionado por Mühler (1993). A programação da temperatura a partir de  $-196^\circ\text{C}$ , que é a temperatura do nitrogênio líquido até  $300^\circ\text{C}$  ou mais, não é linear, pelo menos num aparelho convencional TPR/TPD, principalmente na faixa dos  $-20^\circ\text{C}$  até  $50^\circ\text{C}$  já que o controle da temperatura nesta faixa é muito difícil. Considerou-se, então, como escala neste eixo de coordenadas, os ciclos que são o tempo em que uma varredura no detector é efetivada.

Na fig. 59 são mostrados os perfis da TPD- $H_2$  das amostras da família 1 e 2. Nesta figura foram identificados, como mencionado acima, dois picos de dessorção, o primeiro (chamado de  $\Phi$ ), é um pico definido com uma etapa inicial de dessorção abrupta e após atingir o máximo o sinal desce lentamente. Em alguns casos este pico foi muito intenso, sistemas pd e ci, fig. 59A. O segundo

pico (chamado de I), mostrou um perfil mais simétrico com intensidade semelhante ao primeiro, com exceção dos sistemas antes mencionados. Nos sistemas cass, cbss, gocs e ph, pertencentes à família 2, fig. 59B, observou-se um ombro de dessorção após o segundo pico (denominado como II).

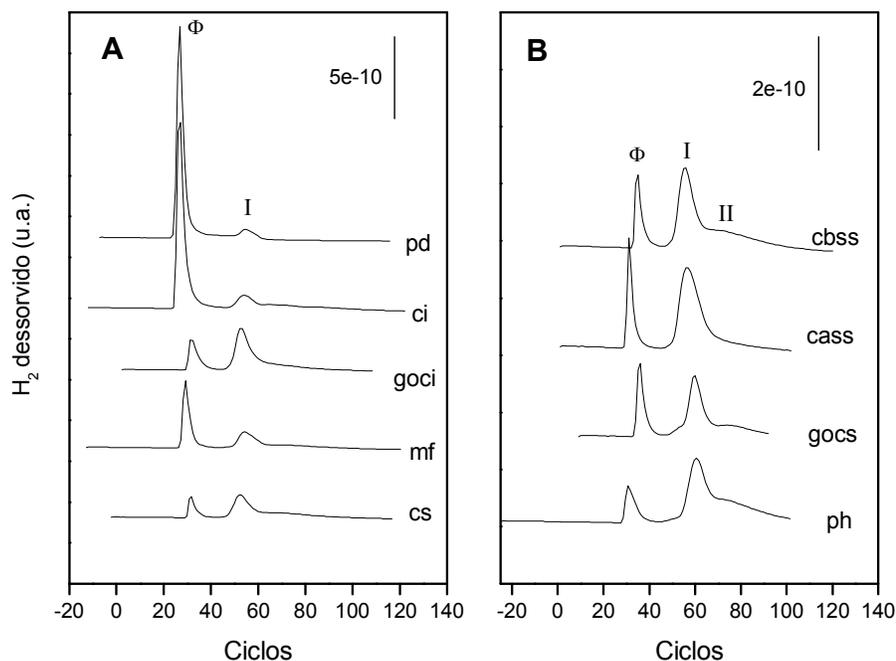


Figura 59. Perfis da dessorção termoprogramada de H<sub>2</sub>. (A) família 1 e (B) família 2.

Sistemas baseados em cromo e paládio como fase ativa não apresentaram perfis de dessorção logo não foram considerados na fig. 60A. Mas os sistemas baseados em cobre mostraram perfis de dessorção como pode ser observado na fig. 63A. No sistema CCrZA um pico muito intenso assimétrico ( $\Phi$ ) foi observado inicialmente seguido de um segundo pico e mais um ombro de dessorção que se estende por alguns ciclos. O sistema CPdZA mostrou, junto ao primeiro pico de dessorção, um ombro de dessorção, acrescentando ainda mais assimetria a este primeiro pico. O segundo pico de dessorção (I) foi menos intenso e muito mais largo que o primeiro. O sistema CZA foi analisado na fig. 59 como membro das famílias 1 e 2 (cs e cbbs). Por outro lado, com o aumento na razão CSM/CZ de 1/1 para 2/1 o primeiro pico de dessorção diminuiu e o segundo aumentou. Quando esta razão aumentou para 4/1 houve um aumento na intensidade do primeiro pico novamente e um terceiro pico foi observado, fig. 60B.

Em tese sistema com teores semelhantes de CSM e zeólita e preparados pelo mesmo método não deveriam apresentar diferenças, no entanto, os perfis da dessorção termoprogramada de  $H_2$  dos sistemas da família 5, fig. 61A, se mostraram diferentes principalmente na intensidade do primeiro pico. Um terceiro pico (chamado anteriormente de ombro e identificado como II) com aspecto largo foi observado em todos os sistemas. Por outro lado, sistemas baseados na presença de diferentes promotores mostraram perfis com dois picos de dessorção bem definidos ( $\Phi$  e I), fig. 61B. A intensidade do primeiro pico foi muito mais intensa no sistema CZZr.

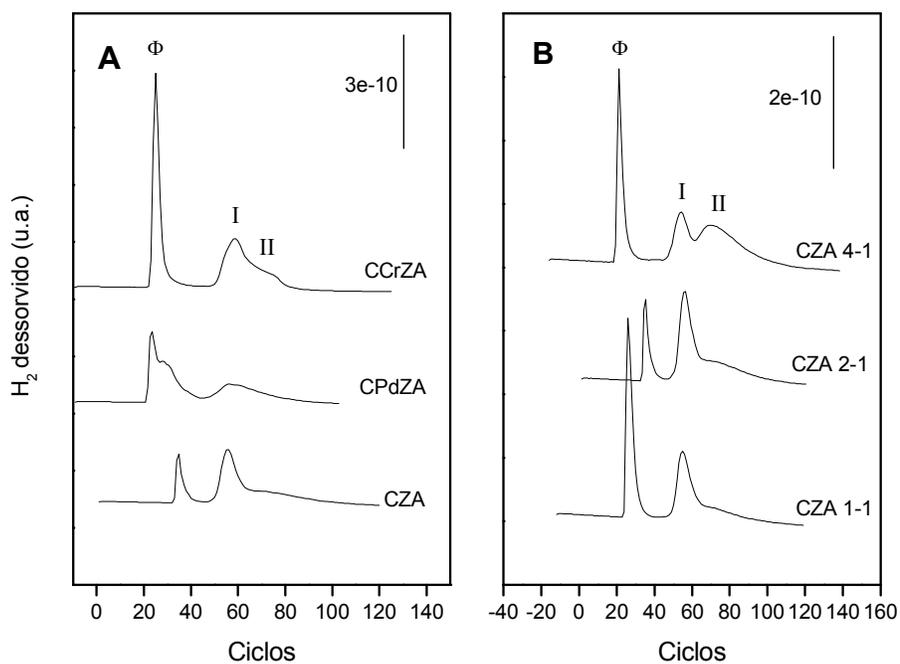


Figura 60. Perfis da dessorção termoprogramada de  $H_2$ . (A) família 3 e (B) família 4.

O cobre tem recebido considerável atenção como sistema modelo para estudar a interação do hidrogênio com a superfície metálica. No entanto, isto apresenta não somente uma alta complexidade mas também uma eterna controvérsia. Baseados em trabalhos sobre a dinâmica e a energia de adsorção do  $H_2$  sobre o cobre (110) feitos por Hayden (1989<sup>5</sup>, 1989 e 1990) e Campbell (1991<sup>6</sup>, 1991), a quimissorção do hidrogênio acontece por um mecanismo

<sup>5</sup> Physical Review Letters

<sup>6</sup> Surface Science

dissociativo, o qual para ser ativado precisa de uma energia de ativação de Arrhenius de  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

O cobre metálico acredita-se seja o componente ativo nos catalisadores baseados em cobre para a síntese do metanol, sendo o sistema mais empregado o catalisador do tipo  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  no processo de síntese de metanol a baixa pressão e temperatura. A cinética de dessorção do hidrogênio, a partir de catalisadores de cobre ternários, foi estudada por Mühler (1992 e 1999), mas continuam para feitas pesquisas para contribuir com um melhor entendimento da interação do  $\text{H}_2$  com catalisadores baseados em cobre, zinco e alumínio.

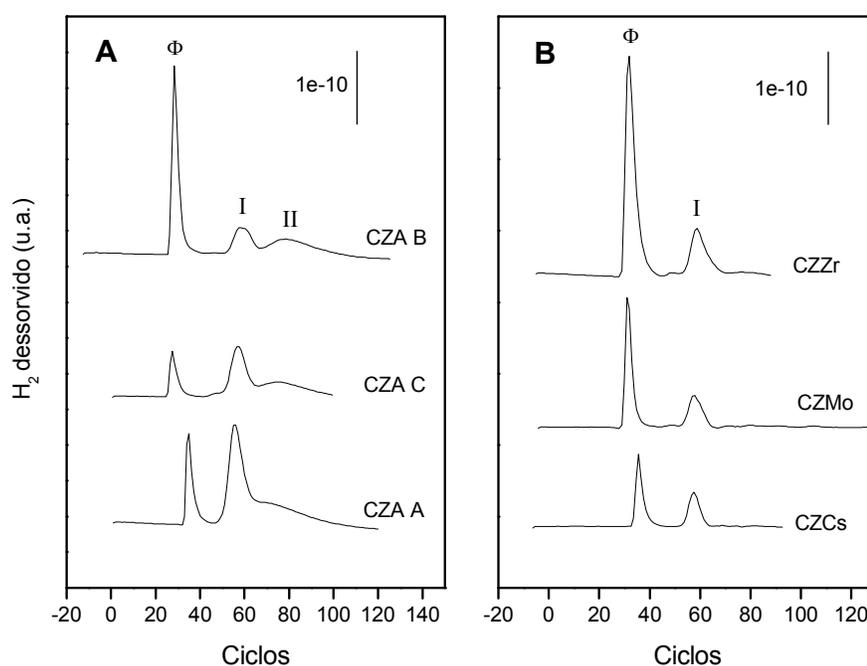


Figura 61. Perfis da dessorção termoprogramada de  $\text{H}_2$ . (A) família 5 e (B) família 6.

Pelo mencionado anteriormente, nota-se que é importante num processo de síntese de metanol identificar e quantificar a fase ativa no sistema catalítico. Pelos estudos já realizados acredita-se que o primeiro pico corresponderia à dessorção do hidrogênio fisissorvido na zeólita H-ferrierita. Análises feitas sobre o catalisador de síntese de metanol puro sem zeólita não mostraram este pico. Por outro lado, pela inexistência de estudos com esta técnica sobre sistemas híbridos baseados em zeólitas, acredita-se que o hidrogênio fisissorvido na zeólita esteja relacionado com diversos locais na superfície da zeólita como microporos que permanecem dispostos ou que não foram bloqueados, sistemas CCrZA e CZA 1-1. O segundo pico corresponderia à dessorção do hidrogênio

dos sítios de cobre metálico, como encontrado por Mühler (1992 e 1999) em sistemas baseados em Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para calcular o número de átomos de cobre superficiais a partir das áreas dos perfis da TPD-H<sub>2</sub> é necessário conhecer a cobertura de hidrogênio. Baseado nos estudos feitos por Mühler (1992), Schmal (2002) e, principalmente, Anger (1989), sabe-se que a cobertura de saturação do hidrogênio observada nos planos de cobre de baixo índice de Miller (111), (110) e (100) são iguais. Desde que o hidrogênio adsorvido e o hidrogênio na fase gasosa estejam em equilíbrio a altas temperaturas e, aproximadamente, em equilíbrio a baixas temperaturas, a escolha do procedimento de adsorção (taxa de esfriamento, temperatura de esfriamento, tempo de permanência nessa temperatura, etc.) influencia a cobertura obtida. No presente trabalho porém, todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições. A partir dos dados obtidos experimentalmente, a cobertura encontrada nos sistemas em estudo foi de 0,14. Por outro lado, a exposição da amostra com hidrogênio puro a altas temperaturas pode levar a mudanças significativas na amostra mas as condições de redução nos sistemas foram realizadas sob atmosfera de hidrogênio, a 250°C, por uma hora.

Para estimar as áreas superficiais a partir da determinação do número de átomos de cobre expostos, é necessário ter informação sobre o tipo de planos superficiais expostos. Usualmente tal informação não é disponível e para isso se fazem suposições sobre a densidade de átomos superficiais, por exemplo usando os valores dos planos superficiais mais estáveis ou a média de densidade dos planos de baixo índice. Ovesen (1992), a partir de análises microcinéticas da reação de "shift" da água ressalta a presença do plano Cu (111). Anger (1989), a partir de estudos feitos para entender a natureza dos planos superficiais por modelagem superficial, encontrou que existem dificuldades para simular dessorções a partir do plano de baixo índice Cu (100). Segundo Mühler (1992), o pico de dessorção máximo do Cu (111) estaria em torno de 2°C.

Anger (1989), a partir de estudos da termodessorção programada de hidrogênio sobre cristais de Cu, sugere que a cobertura de saturação de hidrogênio dos três planos de cobre de baixo índice é: H/Cu = 1/2. Porém a correspondente equação de adsorção dissociativa do hidrogênio sobre a superfície de cobre seria:  $H_{2(g)} + 4Cu_{(s)} \rightarrow 2(Cu-O-Cu)_{(s)}$ .

Tabela 22. Hidrogênio consumido, grau de redução do CuO na TPR e área de Cu<sup>0</sup>.

Sistema Catalítico	H <sub>2</sub> consumido (mmol H <sub>2</sub> /gr. catalisador)			Dados da DTP-H <sub>2</sub>	
	Teórico	Experimental <sup>(a)</sup>	H <sub>2</sub> /M <sup>(b)</sup>	mmoles dessorvidos H <sub>2</sub> /gr. cat. <sup>(c)</sup>	Área superficial Cu <sup>0</sup> (m <sup>2</sup> /g) <sup>(d)</sup>
<b>Família 1</b>					
mf	4,09	1,51	0,37	0,29	18,2
cs	4,09	2,16	0,53	0,44	27,9
ci	3,94	1,92	0,49	0,31	17,3
goci	5,35	3,11	0,58	0,57	36,2
pd	3,62	1,55	0,43	0,04	2,2
<b>Família 2</b>					
cbss	4,09	2,17	0,53	0,44	27,9
cass	3,94	1,45	0,37	0,38	24,1
gocs	5,04	1,52	0,30	0,24	15,3
ph	4,25	1,70	0,40	0,38	24,1
<b>Família 3</b>					
CZA	4,09	2,17	0,53	0,44	27,9
CrZA	-	-	-	-	-
PdZA	-	-	-	-	-
CCrZA	2,52	0,81	0,32	0,46	29,1
CPdZA				0,19	11,9
<b>Família 4</b>					
CZA 1-1	3,15	1,60	0,51	0,23	14,7
CZA 2-1	4,09	2,17	0,53	0,44	27,9
CZA 4-1	4,72	2,20	0,47	0,59	36,6
<b>Família 5</b>					
CZA A	4,57	2,17	0,48	0,44	27,9
CZA B	4,41	0,96	0,22	0,18	11,6
CZA C	4,09	1,63	0,40	0,22	13,9
<b>Família 6</b>					
CZZr	4,41	1,93	0,44	0,06	4
CZMo	3,94	1,28	0,32	0,10	6,4
CZCs	5,20	1,63	0,31	0,06	3,5

(a) os valores calculados apresentam um desvio padrão de  $\pm 3\%$ .

(b) razão: H<sub>2</sub> consumido/espécie oxidada redutível.

(c) os cálculos foram baseados na massa do CSM.

(d) os valores calculados apresentam um desvio padrão de  $\pm 10\%$ .

A diferença do encontrado pelos autores (Mühler (1992 e 1999) e Griffin (1989)) que trabalharam com esta técnica sobre materiais baseados em cobre, zinco e alumínio, onde um pico estreito e simétrico de dessorção foi observado, a presença de um ombro de dessorção e, em alguns casos, de um terceiro pico de dessorção indicaria a presença, nas condições de análise, de dois diferentes tipos de sítios de cobre metálico nos sistemas. Baseado no trabalho de Anger (1989), o segundo pico de dessorção observado em todos os sistemas

corresponderia, então, à dessorção do hidrogênio dos sítios de cobre metálico com índice de Miller (111) cuja energia de dessorção é menor para a cobertura determinada. O ombro de dessorção observado após este pico principal seria a dessorção do hidrogênio do plano Cu (110) cuja energia de dessorção é maior que no plano (111).

Os valores da área de cobre metálica de cobre mostrados na tabela 22 foram baseados nas áreas dos picos de dessorção I e II correspondentes ao Cu (111) e (110). O maior valor na área de cobre no sistema goci concorda com o encontrado na microscopia onde partículas uniformes observadas neste sistema favoreceram a maior dispersão do cobre. Os sistemas cs (cbss), cass e ph também mostraram altos valores na área de cobre em relação aos outros sistemas das famílias 1 e 2. Estes resultados foram coerentes com os obtidos pela microscopia onde em todos estes sistemas observou-se a formação de partículas pequenas e uniformes, em alguns casos com um alto grau de esfericidade.

Os resultados na área de cobre superficial do sistema CCrZA da família 3 parecem ser coerentes com os encontrados nas propriedades texturais e na DRX onde aparentemente fases altamente dispersas foram observadas, favorecendo uma alta área específica e uma alta área de cobre. No caso do sistema CPdZA, o baixo valor de área de cobre metálica provavelmente seria devido a um processo de sinterização produzido pela temperatura de ativação do sistema (250°C). Baseado nos resultados da TPR, a redução do cobre ligado ao paládio acontece em temperaturas menores porque este último metal favorece esta condição. Por outro lado, sistemas com diferentes razões CSM/CZ mostraram um aumento na área metálica de cobre com o aumento desta razão.

Os resultados da área de cobre metálica dos sistemas da família 6 mostraram os menores valores provavelmente devido a baixa dispersão do cobre nestes sistemas. Baseado na composição química destes sistemas, o teor muito baixo dos promotores não favoreceu a dispersão do cobre apesar da presença do zinco, até porque não houve a formação de um precursor adequado. O precursor for uma mistura de fases, não favorecendo, após a calcinação, a dispersão do cobre nestes sistemas. As diferenças encontradas entre eles podem ser devido a erros experimentais.

### 1.1.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A fig. 62 mostra os espectros de XPS obtidos para os sistemas híbridos calcinados e selecionados para esta análise. Os catalisadores mostraram um pico principal pertencente a Cu  $2p_{3/2}$  entre 932,6 e 934,5 eV. Também se pode observar o pico Cu  $2p_{1/2}$  entre 952,72 e 954,26 eV. Além disso, um pico satélite entre 940 e 945 eV, característico de espécies  $\text{Cu}^{+2}$ , o qual é produzido pelo processo de elétron shake-up, (Xu (2003) e Velu (2002)), foi observado nos sistemas pd, cass, cs e goci de forma mais intensa. Nos outros sistemas este pico foi pouco intenso. Para Ioannides (2003), a presença de um pico shake-up e uma alta energia de ligação (933,0-933,8eV) caracterizam o CuO já a baixa energia de ligação (932,2-933,1 eV) e a ausência do pico shake-up são características da espécie cobre reduzida.

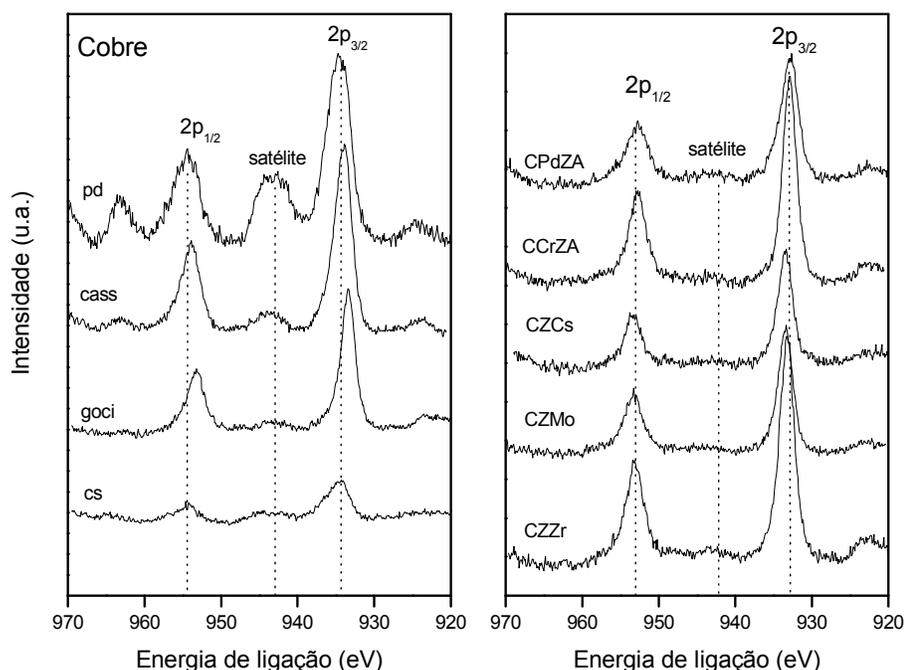


Figura 62. Espectro de XPS da região 2p dos sistemas híbridos calcinados.

Chen (2008) sugere, baseado na literatura, que a estrutura satélite é característica da espécie  $\text{Cu}^{+2}$  e a ausência deste satélite indicaria a presença das espécies  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^0$  e que os picos 934,8-935,0 eV e 933,7-933,8 eV poderiam ser razoavelmente atribuídos a  $\text{Cu}^{+2}$  em  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  e em CuO, respectivamente. O sistema cs mostrou o pico  $2p_{3/2}$  em 934,3 eV e poderia assumir-se que na superfície deste sistema os ions  $\text{Cu}^{+2}$  interagem com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$

para forma  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  que seria difícil de reduzir totalmente. A superfície spinel ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) acredita-se resulta da difusão dos ions  $\text{Cu}^{+2}$  dentro da rede do alumínio ou pela interação dos ions  $\text{Cu}^{+2}$  com grupos hidroxila. A tênue presença do satélite nos sistemas contendo outros metais como cromo, paládio, céσιο, molibdênio e zircônio, além do cobre, não significa que não exista a espécie  $\text{Cu}^{+2}$  como encontrada na DRX, acredita-se que o ambiente químico (outros átomos no entorno do cobre) estaria influenciando no fenômeno de fotoemissão nestes sistemas.

A energia de ligação da região 2p para o cobre nos sistemas baseados em paládio e cromo foi a menor entre os sistemas estudados. Entre os sistemas baseados em diferentes promotores, a menor energia foi encontrada para o sistema CZZr. O sistema goci também apresentou uma baixa energia de ligação comparado com o cs.

Tabela 23. Energias de ligação.

Sistema híbrido	Picos e suas correspondente energias de ligação (eV)									
	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3d <sub>3/2</sub>	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Mo 3d <sub>3/2</sub>	Cs 3d <sub>5/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Cr 2p <sub>1/2</sub>	Pd 3d <sub>5/2</sub>	Pd 3d <sub>3/2</sub>
cs	934,3									
goci	933,4									
cass	933,8									
pd	934,5									
CZZr	933,3	181,8	184,3							
CZMo	933,4			231,1	226,1					
CZCs	933,4					719,9				
CCrZA	932,9						577,2	586,4		
CPdZA	932,6								334,6	339,9
PdZA									334,6	339,9
CrZA							576,8	586,2		
cs <sup>(a)</sup>	933,0									
goci <sup>(a)</sup>	933,4									

(a) Catalisadores reduzidos

Nos sistemas goci e cs reduzidos, observou-se uma diminuição da energia de ligação. A mudança do pico Cu 2p<sub>3/2</sub> para energias de ligação menores e simultaneamente o desaparecimento do pico satélite atribuído à espécie  $\text{Cu}^{+2}$  sugere que a fase cobre sobre a superfície seria  $\text{Cu}^+$  e/ou  $\text{Cu}^0$ . Infelizmente o valor da energia de ligação e a largura dos picos Cu 2p do óxido cuproso ( $\text{Cu}^+$ ) são quase idênticos ao  $\text{Cu}^0$  logo é difícil distinguir entre  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  na região do Cu 2p, Fierro (2001) e Ramírez de la Piscina (2001).

A fig. 63 mostra os espectros dos sistemas híbridos CZZr, CZMo e CZCs. Um sinal muito tênue pode ser observado no espectro do molibdênio, encontrando-se dois picos pela decomposição do espectro que corresponderiam ao par Mo  $3d_{5/2}$  pertencente ao Mo (V) com picos em 231,06 e 226,09 eV, Shimada (1988) e Koranyi (1989). Nesta figura pode-se observar também o espectro do zircônio onde duas energias obtidas pela decomposição do espectro foram encontradas em 182,81 e 184,33 eV que acredita-se corresponderiam ao zircônio com estado de oxidação (IV). A energia de ligação do Zr  $3d_{5/2}$  parece ser característica da fase  $ZrO_2$ , Xu (2003).

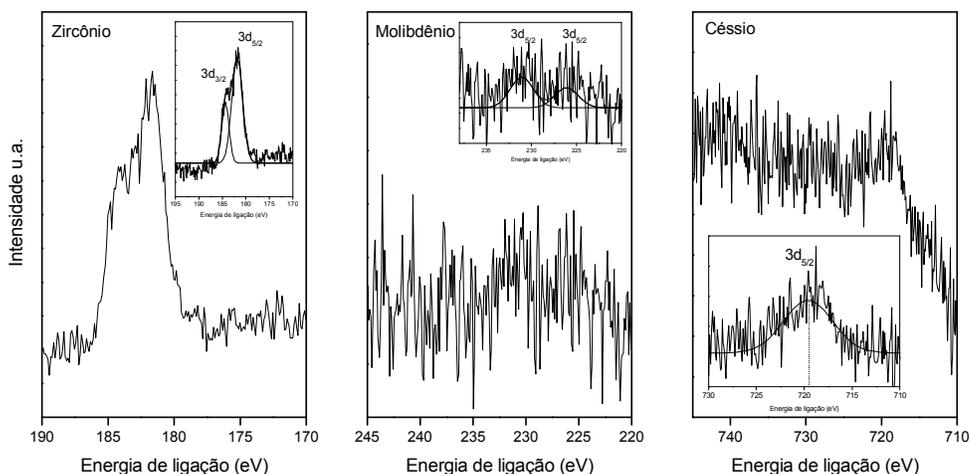


Figura 63. Espectros de XPS da região 3d dos sistemas híbridos calcinados com diferentes promotores.

Segundo Pârvulescu (2004), a energia de ligação Cs  $3d_{5/2}$  corresponderia ao  $Cs^{+1}$ . Por outro lado, Rodriguez (1998) que estudou a interação do Cs com metais nobres como o Cu, Ag e Au sobre a superfície de ZnO encontrou dois picos em 726,6 e 740,5 eV atribuídos aos níveis 3d correspondentes ao césio ligado à superfície de ZnO e com estado de oxidação diferente de zero. O autor não identifica com exatidão o estado de oxidação do césio, mas sugere que este estaria ligado a sítios O do ZnO. Estes átomos de césio estariam provavelmente num estado iônico ( $Cs^{+\delta}$ ).

Na fig. 64 podem ser observados os espectros dos sistemas baseados em cromo e paládio. O pico Cr  $2p_{2/3}$  em 577,5 foi atribuído ao  $Cr^{+3}$  segundo Huo (2008). Por outro lado, segundo Ma (2000), Cr  $2p_{3/2}$  e Cr  $2p_{1/2}$  com energias de ligação na faixa 576,6-577,9 eV e 586,4-587,5 eV, respectivamente, indicariam a presença de espécies  $Cr^{+3}$  como  $Cr_2O_3$ . A energia de ligação observada na

tabela 23 do Pd  $3d_{5/2}$  corresponderia à espécie PdO e a diferença nas intensidades dos picos entre as duas amostras contendo Pd seria devido ao teor deste metal nos sistemas, Venezia (2003). Karakas (2006), baseado numa análise detalhada dos dois picos 3d do paládio, sugere a presença de três diferentes estados de oxidação do paládio, com bandas Pd  $3d_{5/2}$  localizadas em 336,6 eV; 337,7 eV e 339,1 eV. A primeira seria atribuída a Pd<sup>+2</sup> (PdO), a segunda a Pd<sup>+4</sup> (PdO<sub>2</sub>) e a terceira a uma superfície altamente oxidada, PdO<sub>3</sub>.

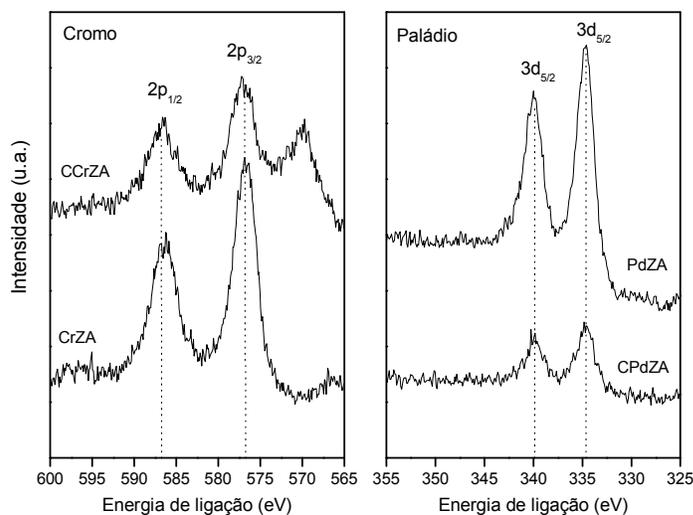


Figura 64. Espectro de XPS da região 3d dos sistemas híbridos calcinados.

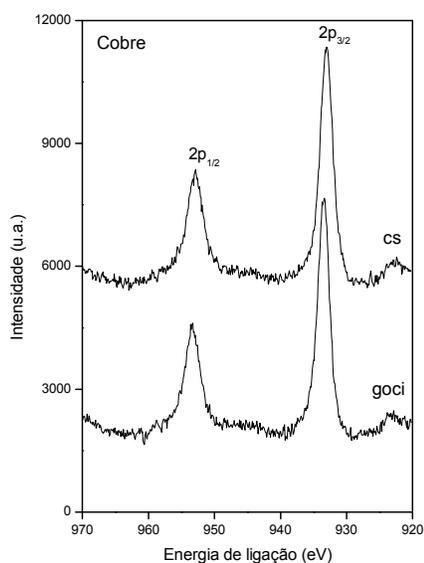


Figura 65. Espectro de XPS da região 2p dos sistemas híbridos reduzidos baseados em cobre, zinco e alumínio.

Finalmente a fig. 65 mostra os espectros de dois sistemas híbridos reduzidos nas mesmas condições de redução usadas na dessorção termoprogramada de  $H_2$  e no teste catalítico. Como já mencionado, a ausência do pico satélite indicaria a presença das espécies  $Cu^+$  e/ou  $Cu^0$ , logo não é possível identificar se existe uma ou as duas espécies presentes pelas razões já mencionadas.

### 1.1.8. Propriedades ácidas

#### 1.1.8.1. Dessorção termoprogramada de $NH_3$ (TPD- $NH_3$ )

Os perfis da dessorção termoprogramada de amônia da zeólita ferrierita e dos sistemas híbridos foram decompostos usando uma função Gaussiana para uma melhor análise dos resultados como mostrados nas figs. 66-69. O critério usado para a decomposição dos perfis foi o da primeira derivada. A decomposição do perfil da zeólita H-ferrierita, mostrada na fig. 66 e chamada de Hfer-A, apresentou quatro picos de dessorção com um grau de ajuste,  $R^2=0,9964$ . O primeiro pico, chamado de  $\alpha$ , apresentou uma temperatura de dessorção em  $290^\circ C$ , já o segundo pico  $\beta$ , mostrou uma temperatura de  $440^\circ C$ . O pico chamado de  $\gamma$  ocorreu em  $560^\circ C$ . O pico  $\delta$  apresentou uma temperatura de dessorção de  $825^\circ C$ .

O perfil HFer-B corresponde à zeólita ferrierita parcialmente trocada, como indicado na secção 3.1. e o perfil HFer-C à zeólita H-ferrierita trocada completamente, mas tratada termicamente sob atmosfera de nitrogênio a  $700^\circ C$  por quatro horas, como também já mencionado na secção 3.1. Estas duas amostras mostraram picos de dessorção em torno de  $260^\circ C$ ,  $515^\circ C$  e  $840^\circ C$  para a HFer-B chamados de  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , respectivamente e em torno de  $260^\circ C$ ,  $325^\circ C$  e  $485^\circ C$  para a amostra Hfer-C, chamados de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente. O grau de ajuste para estas amostras são mostrados na parte superior de cada perfil, fig. 66.

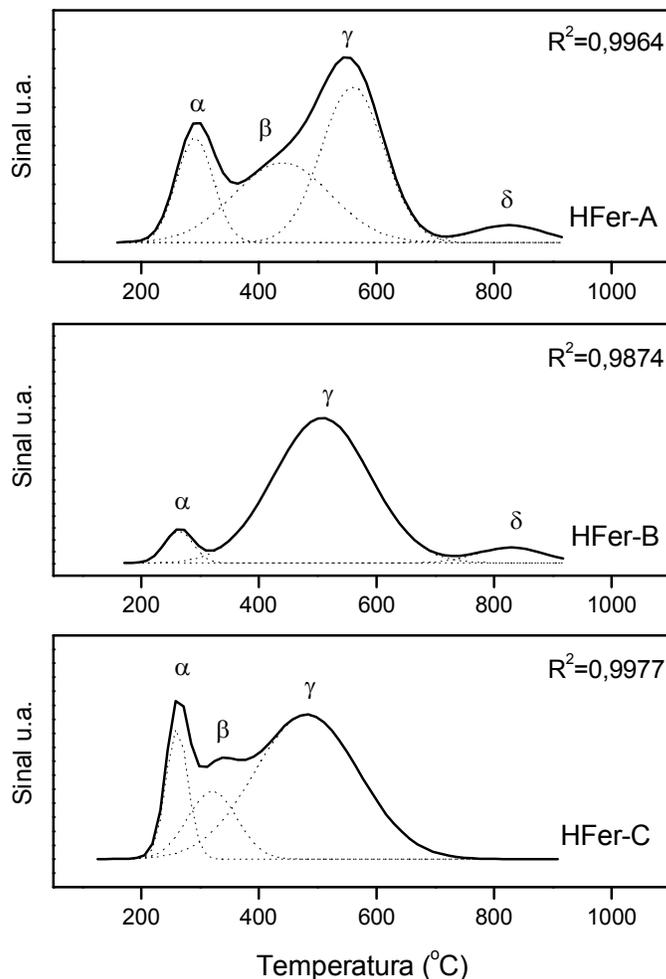


Figura 66. Perfis da dessorção termoprogramada de  $\text{NH}_3$  da zeólita ferrierita com diferente acidez.

Nos sistemas da família 1, o pico de dessorção  $\alpha$ , semelhante ao encontrado na zeólita H-ferrierita com algumas variações, foi encontrado em todas as amostras. Nos sistemas mf, cs e ci, este pico teve uma temperatura em torno de 260°C mas, no sistema goci e pd este pico apresentou uma temperatura de dessorção um pouco maior, 290°C. Um segundo pico de dessorção, chamado de  $\beta$ , observou-se em todos os sistemas. Nos sistemas mf, cs e ci, o pico  $\beta$  de dessorção ficou em torno 345°C, nos sistemas goci e pd a temperatura de dessorção foi aproximadamente em 370-390°C. A intensidade deste pico de dessorção nos sistemas ci e goci foi consideravelmente menor com respeito ao pico de dessorção chamado de  $\alpha$ . Um terceiro pico de dessorção semelhante ao da zeólita H-ferrierita, chamado de  $\gamma'$  e  $\gamma$  para baixa e alta temperatura, respectivamente, foi observado em todos os sistemas com

exceção do sistema pd. Em todos os sistemas o pico de dessorção  $\gamma'$  ficou em torno de 460-480°C. Os sistemas mf, cs e pd apresentaram o pico de dessorção  $\gamma$  na temperatura de 580°C. O pico de dessorção  $\delta'$  muito pequeno em torno de 700°C foi observado só no sistema mf, fig. 67A.

Na família 2 encontrou-se também o pico de dessorção  $\alpha$  na faixa de 260-290°C sendo que o sistema gocs apresentou a maior temperatura para este pico. Os picos de dessorção  $\beta$  e  $\gamma'$  foram observados também em todos os sistemas da família 2 na faixa de 320°C-350°C e 460-480°C, respectivamente. Os sistemas apresentaram ainda o pico de dessorção  $\gamma$  na faixa de 590-650°C, fig. 67B.

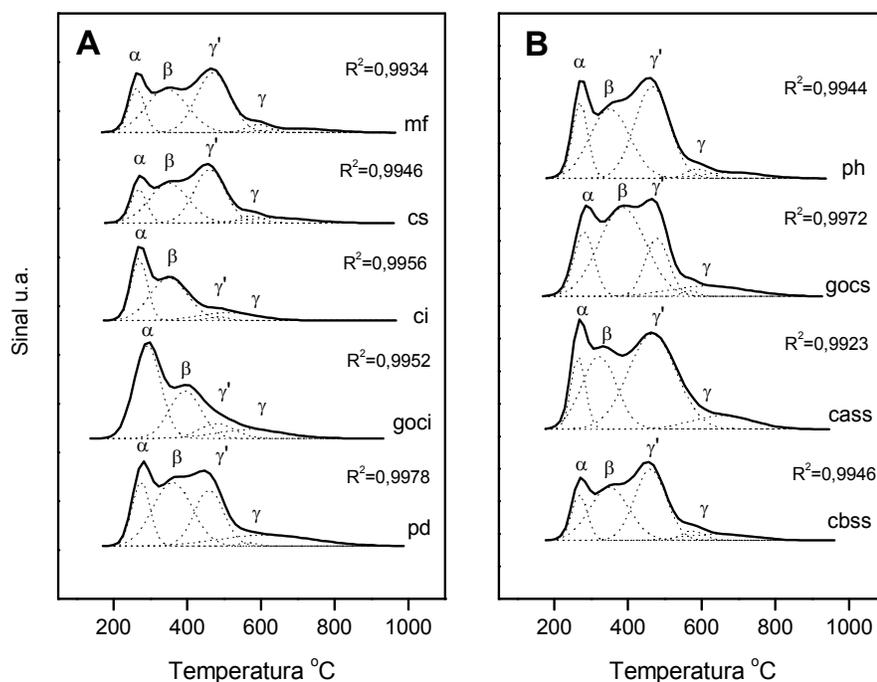


Figura 67. Perfis da dessorção termoprogramada de  $\text{NH}_3$  dos sistemas (A) família 1 e (B) família 2.

A termodessorção de amônia dos sistemas da família 3, mostrou perfis diferentes entre eles. O pico de dessorção chamado de  $\alpha$  foi observado em todos os sistemas, particularmente mais intenso nos dois sistemas CrZA e CCrZA. Este pico ficou em torno de 270°C. O pico  $\beta$  também foi encontrado em todos os sistemas, com uma área muito maior no sistema CrZA. Este pico ficou na faixa de 320-400°C. A dessorção na faixa de 400-540°C identificada como  $\gamma'$  foi também encontrada nos sistemas CZA, CCrZA e CPdZA da família 3. Os

picos de dessorção  $\gamma$  e  $\gamma''$  com temperaturas em 580°C (com uma área de dessorção muito grande) e 660°C foram vistos no sistema CrZA. O sistema CPdZA mostrou principalmente picos de dessorção em 270°C, 390°C e 580°C chamados de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma'$ , respectivamente, fig. 67A. O sistema CZA, também chamado de cs e cbss foi analisado anteriormente.

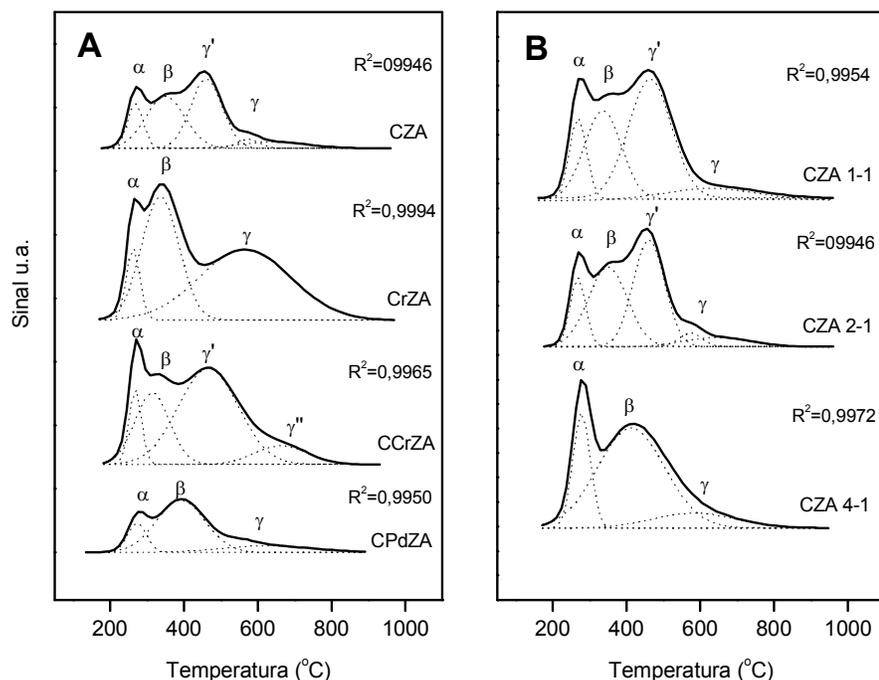


Figura 68. Perfis da dessorção termoprogramada de  $\text{NH}_3$  dos sistemas (A) família 3 e (B) família 4.

O pico de dessorção  $\alpha$  foi mais intenso nos sistemas CZA 1-1 e CZA 4-1 da família 4, com uma temperatura de aproximadamente 270°C. O pico  $\beta$ , encontrado em todos os sistemas, ficou na faixa de 340-420°C com uma área muito maior no sistema CZA 4-1. A dessorção identificada como  $\gamma'$  mostrou um pico nos sistemas CZA 1-1 e CZA 2-1 em torno de 470°C e foi o pico mais intenso no perfil destes sistemas. Na faixa de 600-640°C foi encontrado o pico de dessorção chamado de  $\gamma$  em todos os sistemas. Os perfis dos sistemas CZA 1-1 e CZA 2-1 foram muito semelhantes, fig. 68B.

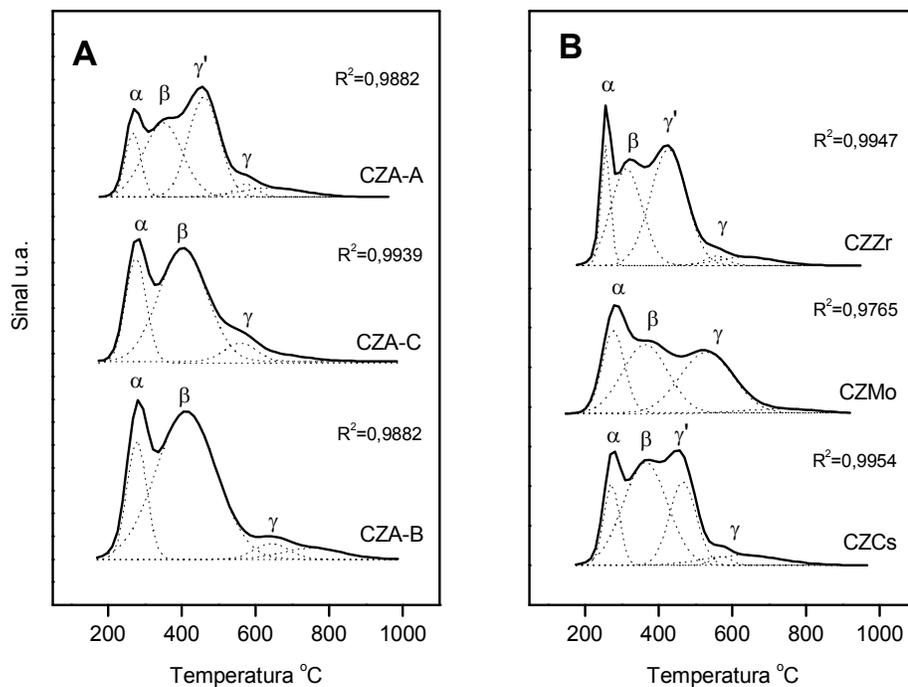


Figura 69. Perfis da dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> dos sistemas (A) família 5, (B) família 6.

Os perfis da dessorção termoprogramada dos sistemas da família 5 são mostrados na fig. 69A. O pico  $\alpha$ , comum para todos os sistemas até aqui observados, foi encontrado em temperaturas em torno de 280°C. O pico, chamado de  $\beta$ , foi visto em todos os sistemas na faixa de 350-420°C. O pico  $\gamma'$  foi visto só no sistema CZA-A em torno de 460°C. O pico chamado de  $\gamma$  foi encontrado em todos os sistemas com temperaturas de dessorção na faixa de 560-650°C.

Da mesma forma, os perfis dos sistemas da família 6, mostrados na fig. 69B, mostraram um pico de dessorção, chamado de  $\alpha$ , para todos os sistemas com temperatura de dessorção em torno de 260°C para o sistema CZZr e 270°C para os sistemas CZMo e CZCs. Este pico mostrou-se muito intenso e estreito no sistema CZZr. O pico de dessorção chamado de  $\beta$  também foi encontrado em todos os sistemas com temperatura de dessorção em torno de 310°C para o sistema CZZr e 370°C para os outros sistemas. Nos sistemas CZZr e CZCs foi encontrado o pico de dessorção  $\gamma'$  com temperaturas de dessorção em 430°C e 460°C, respectivamente. No sistema CZMo, o pico  $\gamma$  encontrado na temperatura

de 530°C mostrou uma área de dessorção muito maior que nos outros dois sistemas, CZZr e CZCs, com temperaturas de dessorção em torno de 580°C.

A dessorção termoprogramada da amônia, amplamente usada na caracterização da acidez de catalisadores sólidos ácidos, é uma técnica que carece de seletividade pois a amônia, apesar de poder identificar sítios ácidos de qualquer força quando adsorvida formando ligações com o hidrogênio, também pode ser adsorvida através de interações dipolares. A  $\text{NH}_3$  fisissorvida pode ser eliminada por adsorção a alta temperatura, no entanto o problema de discriminar entre diferentes tipos de sítios ácidos pela técnica de TPD não foi ainda resolvido. Em alguns casos, surge um problema a mais a partir da superposição de picos, tal que um tratamento matemático é requerido, Chang (1995).

A promoção da dessorção seletiva após a amostra ter sido saturada com amônia foi estudada por Bagnasco (1996) onde diferentes amostras foram tratadas com água para aumentar a adsorção competitiva. Um pico de dessorção em torno de 350°C foi atribuído a acidez protônica, no entanto um pico em 148°C seria, segundo o autor, provavelmente devido à amônia coordenada a espécies alumínio ou adsorvida nas pontes de hidrogênio. Este primeiro pico foi eliminado quando as amostras foram tratadas com água e dessa forma uma adsorção seletiva da amônia foi obtida.

Jung (2004) estudou a influência das propriedades ácidas da zeólita ZSM-5 na síntese do éter dimetílico pela dessorção termoprogramada de amônia e encontrou que nas zeólitas não trocadas dois tipos de sítios podem ser observados, um em 220°C atribuído aos sítios ácidos fracos e outro em 380°C atribuídos aos sítios ácidos com força moderada. A zeólita totalmente ácida mostrou além do primeiro pico de dessorção, um segundo pico em torno de 500°C atribuído aos sítios ácidos fortes. Os sítios ácidos fracos foram relacionados à superfície externa ou a algum tipo de material desconhecido ou contaminante ou à interação das moléculas de amônia com os óxidos superficiais ou grupos hidroxila por ligações de hidrogênio não especificadas. O autor atribuiu o pico em 380°C relativo aos sítios ácidos de Lewis e o pico em 500°C aos sítios ácidos de Bronsted.

Peixoto (2003) estudou a influência da desaluminização da zeólita ferrierita na acidez e na reação de isomerização do buteno. Encontrou que a zeólita ferrierita completamente trocada apresenta três picos de dessorção em 297°C, 497°C e 797°C atribuídos aos sítios ácidos de Lewis, sítios ácidos de Bronsted da rede e fora da rede, respectivamente, baseados na comparação dos

resultados de infravermelho de piridina adsorvida e da Ressonância Magnética Nuclear (NMR).

Jun (2004) estudou a desidratação do metanol sobre a zeólita ZSM-5 ácida e sódica com a técnica de dessorção termoprogramada de amônia. Nos perfis da dessorção o autor encontrou três regiões, a primeira região na faixa de 120-220°C, a segunda entre 220-390°C e a terceira em na faixa de 390-570°C e foram identificadas como sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente.

Segundo Arena (1998), a amônia é uma excelente molécula sonda para identificar as propriedades ácidas dos catalisadores sólidos. Devido a sua força básica e pelo seu pequeno tamanho molecular, a detecção de sítios ácidos localizados dentro de poros muito estreitos é possível. Embora existam muitos estudos sobre o uso da TPD de amônia sobre a superfície ácida dos catalisadores sólidos os perfis, da TPD de amônia são freqüentemente pouco resolvidos. Isso torna necessário mudanças nos tratamentos de ativação e/ou saturação ou na decomposição dos perfis para conseguir informação sobre a distribuição dos sítios ácidos e do calor de dessorção (Karge (1990, 1991) e Abello (1997)).

Picos de dessorção com máximos nas faixas de temperatura 180-250°C, 280-330°C e 380-500°C têm sido atribuídos a amônia quimissorvida sobre sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente, não sendo ainda possível discriminar entre sítios ácidos de Bronsted e de Lewis (Karge (1990), Abello (1997)). Estudos têm sido direcionados na caracterização de materiais zeolíticos sobre a base de comparação qualitativa dos perfis dos TPD's de amônia com outros materiais (Karge (1990) e Chao (1984)).

Em base aos estudos aqui apresentados e aos resultados obtidos da dessorção termoprogramada de amônia primeiro da zeólita ferrierita e depois dos sistemas híbridos os picos encontrados pela decomposição dos perfis foram atribuídos a: no caso da zeólita o pico chamado de  $\alpha$ , como amônia dessorvida de sítios ácidos fracos, o pico chamado de  $\beta$ , amônia dessorvida de sítios ácidos médios, o pico  $\gamma$ , como amônia dessorvida de sítios ácidos fortes e finalmente o pico  $\delta$  provavelmente seria decomposição da zeólita em temperaturas muito altas. No caso do catalisador híbrido o pico chamado de  $\alpha$ , na faixa de temperatura entre 200-300°C, dessorção de amônia a partir de sítios ácidos fracos, o pico chamado de  $\beta$ , na faixa de temperatura entre 300-420°C, dessorção de amônia a partir de sítios ácidos médios; os picos chamados de  $\gamma$  e

$\gamma'$ , na faixa de temperatura entre 420-700°C, dessorção de amônia a partir de sítios ácidos fortes.

Quando comparados os perfis da dessorção termoprogramada de  $\text{NH}_3$  da zeólita H-ferrierita pura (Hfer-A) com o dos sistemas híbridos nota-se uma diminuição dos sítios ácidos fortes identificados como  $\gamma$ . Esta diminuição provavelmente seria por causa de um bloqueio parcial destes sítios ácidos na zeólita pelo CSM. Em geral, sítios ácidos fortes diminuíram consideravelmente. O aumento na intensidade dos picos atribuídos aos sítios ácidos fracos se deveria a novos sítios ácidos criados pelo componente de síntese de metanol, provavelmente devido à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou a defeitos formados na superfície, produto da deposição deste material sobre a zeólita. Nos sistemas, goci, cass, pd, ph, etc. onde mais sítios ácidos fortes, chamados de  $\gamma'$ , foram observados, provavelmente um menor bloqueio destes sítios teria acontecido devido a uma melhor distribuição do CSM sobre a zeólita.

Uma análise quantitativa da dessorção termoprogramada de amônia é mostrada na tabela 24. Cálculos com base no catalisador híbrido foram feitos. Como mencionado na seção 3.3.9.1. a massa usada para a análise de dessorção foi ajustada para ter aproximadamente 200 mg de zeólita. Esta massa favoreceu uma maior definição dos perfis de TPD- $\text{NH}_3$ . Observou-se que a quantidade de amônia (mmoles) dessorvidos, calculados com base no sistema híbrido, foi menor que a da zeólita H-ferrierita pura totalmente ácida. Considerando que a fração mássica de zeólita no sistema híbrido é aproximadamente um terço e que a quantidade de amônia dessorvida não apresentou um terço do valor da zeólita H-ferrierita pura elimina-se a impressão de uma perda considerável de sítios ácidos no catalisador híbrido. É lógico, com base na análise dos perfis, que uma perda considerável de sítios provenientes da zeólita acontece. Mas como sítios ácidos foram criados, a perda de sítios ácidos fortes presentes na zeólita é compensada no valor da acidez total. Pelos resultados observados da amônia total dessorvida nesta tabela, em determinados sistemas pode-se afirmar que novos sítios ácidos formaram-se de fato. Valores acima de 2,7 mmol  $\text{NH}_3/\text{g.cat.híbrido}$  que correspondem a um terço de valor de amônia da zeólita H-ferrierita pura, foram encontrados em muitos catalisadores. Valores abaixo de 2,7 mmol  $\text{NH}_3/\text{g.cat.híbrido}$  também foram observados em alguns catalisadores.

Tabela 24. Dados da acidez determinada pela dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> dos sistemas catalíticos.

Sistema catalítico	NH <sub>3</sub> total dessorvida mmol/gr. cat. híbrido	Porcentagem de NH <sub>3</sub> dessorvida (%)			NH <sub>3</sub> dessorvida mol/m <sup>2</sup> cat. (10 <sup>-5</sup> )
		Fraco ( $\alpha$ )	Médio ( $\beta$ )	Forte ( $\gamma+\gamma'$ )	
Família 1					
mf	3,5	15	40	45	3,2
cs	3,3	13	36	51	2,5
ci	2,5	31	52	17	1,6
goci	4,0	49	30	21	2,9
pd	5,1	18	39	43	3,4
Família 2					
cbss	3,3	13	36	51	2,5
cass	4,5	15	36	49	2,0
gocs	4,6	17	53	30	3,8
ph	4,5	16	36	49	3,1
Família 3					
CZA	3,3	13	36	51	2,5
CrZA	7,2	8	38	54	2,4
CCrZA	6,1	10	27	63	2,2
CPdZA	2,2	15	72	13	1,0
Família 4					
CZA 1-1	5,2	13	30	57	4,1
CZA 2-1	3,3	13	36	51	2,5
CZA 4-1	3,0	22	66	12	2,5
Família 5					
CZA A	3,3	13	36	51	2,5
CZA B	1,6	19	72	9	0,9
CZA C	0,9	25	63	13	0,6
Família 6					
CZZr	4,4	13	33	54	2,0
CZMo	4,1	22	36	42	2,6
CZCs	4,3	14	51	35	4,3
H-ferrierita					
Hfer-A	8,2	15	35	45	
Hfer-B	4,8	6	0	88	
Hfer-C	2,7	15	15	70	

A partir dos teores totais de amônia dessorvida, pode-se afirmar que o sistema ci, da família 1, apresentou uma maior perda de sítios ácidos totais quando comparados com a zeólita pura. No sistema pd e goci a queda na acidez foi menor e aparentemente foram formados novos sítios ácidos. Na família 2, o valor da acidez foi semelhante nos sistemas cass, gocs e ph. Aparentemente novos sítios ácidos foram criados em todos os sistemas com exceção do sistema cbss. O sistema ph apresentou maior acidez total. Nos sistemas da família 3, os

catalisadores baseados em cromo, principalmente o sistema CrZA, mostraram quantidades maiores de dessorção de  $\text{NH}_3$  entre todos os sistemas estudados. Este último sistema mostrou o maior valor de amônia dessorvida entre todos os sistemas estudados. Na família 4, observou-se quantidades maiores de amônia total dessorvida para o sistema CZA 1-1, mas apesar do sistema CZA 4-1 apresentar uma menor quantidade de zeólita sua acidez total não foi muito menor. Os sistemas da família 5 se mostraram menos ácidos que a zeólita pura o que é coerente com a menor acidez observada na ferrierita usada para preparar estes sistemas. Na família 6, a quantidade de amônia dessorvida em todos os sistemas foi semelhante o que é coerente com os resultados da composição percentual, o teor de zeólita neste sistemas foi parecido. Acredita-se que nos sistemas onde um menor teor de amônia dessorvida foi encontrado um bloqueio parcial dos sítios ácidos da zeólita pelo CSM aconteceu como consequência da sobreposição deste componente na superfície da zeólita, ou pelo bloqueio parcial dos poros da zeólita.

Uma melhor análise quantitativa da acidez dos sistemas híbridos pode ser observada na fig. 70 que corresponde aos dados mostrados na tabela 24. Estes dados correspondem à percentagem de acidez por sítio ácido ou por pico de dessorção. Nos sistemas da família 1, sítios ácidos fracos foram observados em todos os sistemas mas foram predominantemente maiores no sistema goci. A crença de que estes sítios ácidos fracos se deveriam ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do CSM não foi comprovada neste sistema. Sítios ácidos médios foram encontrados em maior proporção nos sistemas pd e mf. No primeiro, este maior valor pode ser devido a que ele apresentou um maior teor de zeólita. No segundo, acredita-se ser devido ao menor bloqueio deste sítios pelo CSM, provavelmente resultado de uma menor interação entre os componentes pela natureza do método. Sítios ácidos fortes prevalecem em maior proporção nos sistemas mf, cs e pd seguidos de sítios ácidos médio e fracos. No sistema goci os sítios ácidos fracos foram predominantes. O método de preparação influenciou na distribuição da acidez dos sistemas da família 1. Quando a interação entre ambos os componentes do sistema híbrido é menor, um maior número de sítios ácidos pode ser observado com uma maior proporção de sítios ácidos fortes.

Todos os sistemas da família 2, com exceção do catalisador gocs, mostraram um predomínio de sítios ácidos fortes. Sítios ácidos médios estiveram em maior proporção no sistema gocs. Os sistemas cass e ph mostraram maiores quantidades de sítios ácidos fortes. O método de preparação do catalisador híbrido semelhante em todos os sistemas desta família favoreceu a distribuição

dos sítios ácidos na ordem seguinte sítios ácidos fracos < médios < fortes, com exceção do sistema gocs. Por outro lado, os sistemas baseados em cromo, correspondentes à família 3, mostraram uma alta percentagem de sítios ácidos fortes, principalmente o sistema CrZA. Este último também apresentou um percentual importante de sítios ácidos médios. Sítios ácidos fracos se mostraram em menor proporção em todos os sistemas desta família. Os sistemas CCrZA e CPdZA mostraram quantidades muito pequenas de sítios ácidos muito fortes.

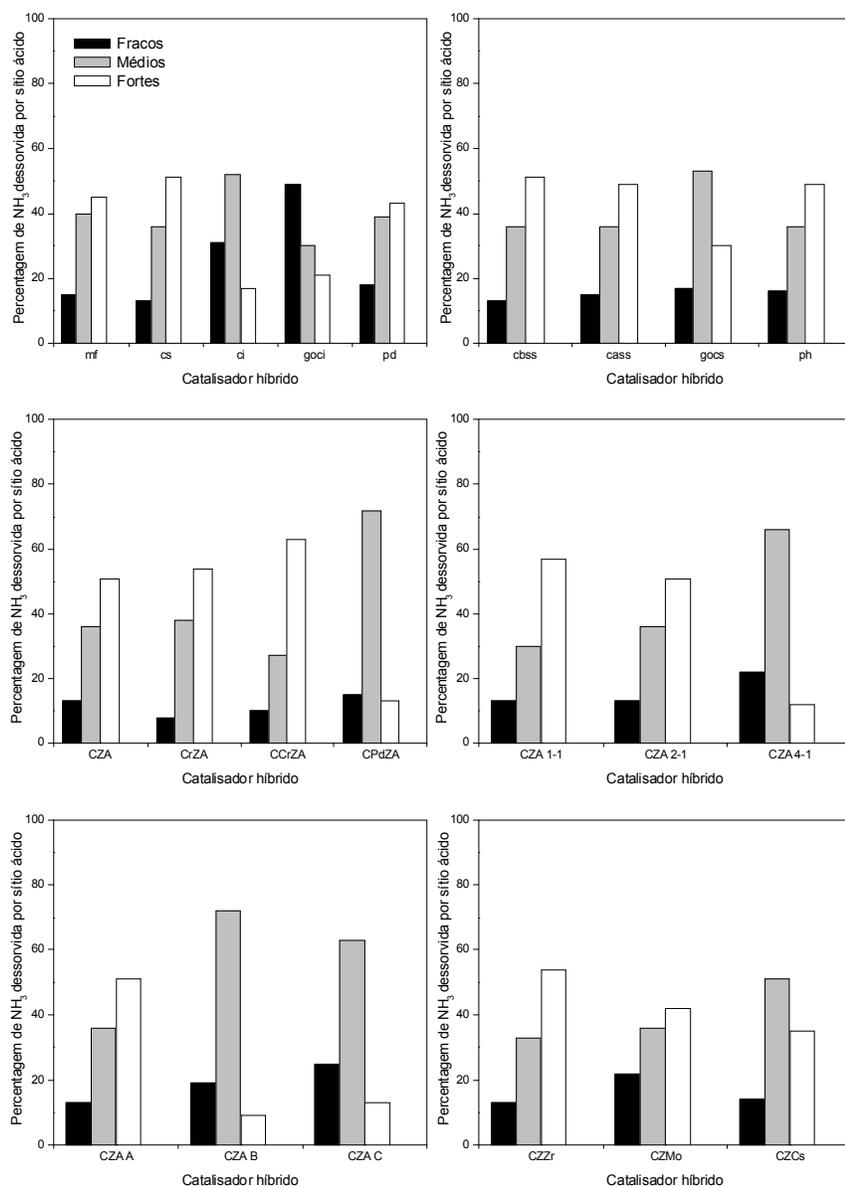


Figura 70. Distribuição percentual dos sítios ácidos identificados a partir da TPD-NH<sub>3</sub> dos sistemas híbridos.

Com o aumento na razão CSM/CZ, o número de sítios ácidos fortes diminuíram principalmente no sistema CZA 4-1 e sítios ácidos fracos e médios aumentaram. Aparentemente o catalisador de síntese de metanol favoreceu a formação de sítios ácidos fracos e médios e promoveu o bloqueio dos sítios ácidos fortes.

Os sistemas da família 5 mostraram conteúdos menores de sítios ácidos fracos comparados com outros tipos de sítios. Todos os catalisadores apresentaram sítios ácidos médios. O sistema CZA-A apresentou um teor maior de sítios ácidos fortes. Nos sistemas CZA-B e CZA-C, os sítios ácidos médios foram predominantes. O sistema híbrido formado pela zeólita H-ferrierita tratada termicamente teve uma perda importante de sítios ácidos predominando os sítios ácidos médios. O sistema CZA-B, com zeólita trocada parcialmente mostrou uma acidez maior que a anterior com predomínio de sítios ácidos de força média.

Finalmente os sistemas da família 6 mostraram todos sítios ácidos fracos, médios e fortes. O teor de sítios ácidos médios aumentou em todos na ordem CZZr < CZMo < CZCs, no entanto, os sítios ácidos fortes diminuíram lentamente seguindo a ordem contrária CZZr > CZMo > CZCs. O sistema CZZr apresentou um maior número de sítios ácidos fortes.

Uma relação que explicaria a variação dos sítios ácidos no sistema híbrido desde que estes sítios parecem depender também do CSM, seria a área específica BET vs. a acidez total de todos os sistemas. Os sítios ácidos e sua força dependem entre outras coisas do método de preparação, da razão CSM/CZ do metal empregado no CSM e da acidez da zeólita usada para preparar estes sistemas mas quando se analisa a relação destes sítios com a área específica pode-se ver que também existe uma correlação mais ou menos linear principalmente com os sítios ácidos fortes. Este fato é provavelmente devido a duas razões: ao maior teor de zeólita que pelos seus microporos favorece melhores características texturais e um menor bloqueio dos sítios ácidos pelo CSM pela melhor distribuição deste último como consequência de um tamanho menor de partícula e uma maior área específica BET. Sítios ácidos médios parece que também são afetados pelo aumento desta área que pode estar ligado principalmente com um maior teor de CSM no catalisador. Os sítios ácidos fracos parecem não depender da área específica BET, fig. 71A. Quando a área específica é baixa a acidez total dependeria de razões como: o método de preparação, a acidez da zeólita, etc. Uma análise mais detalhada de que a área específica do sistema híbrido é mais sensível a acidez total pode ser vista na fig. 71B. A área de microporos não parece estar muito envolvida com o aumento da

acidez total, no entanto, a área externa parece ter uma relação quase linear com o aumento da acidez principalmente em estágios de acidez maior. Isto comprova que o CSM gera sítios ácidos no catalisador híbrido.

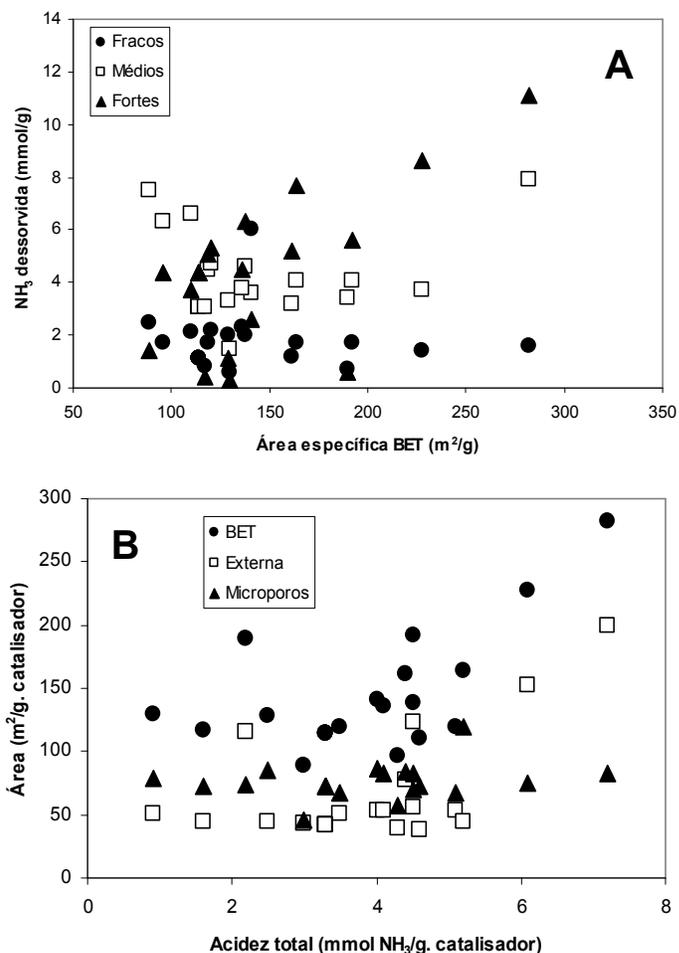


Figura 71. (A) Relação entre área específica BET e sítios ácidos. (B) acidez total e características texturais.

### 1.1.8.2. Infravermelho de piridina e d<sub>3</sub>-acetonitrila (FT-IR, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

A técnica de espectroscopia de absorção molecular no infravermelho para identificar a natureza dos sítios ácidos foi usada com duas moléculas sonda: a piridina e a d<sub>3</sub>-acetonitrila. A fig. 72A mostra o espectro da zeólita H-ferrierita antes da adsorção da piridina na região dos grupos OH e após evacuação a diferentes temperaturas de dessorção. Uma banda de baixa intensidade pode ser observada em 3744 cm<sup>-1</sup> atribuída aos grupos silanois terminais SiOH e uma outra em 3603 cm<sup>-1</sup> atribuída aos grupos OH dentro dos canais da zeólita

conforme foi encontrado por outros autores (Howell (1969), Trombetta (1998) e Pais da Silva (2002)). Uma banda na região de  $3650\text{ cm}^{-1}$  também foi encontrada pertencente à Al-OH, (ver decomposição do espectro na parte superior da fig. 72A). Após a adsorção da piridina e evacuação a  $25^\circ\text{C}$ , uma diminuição nas bandas correspondentes aos grupos Si-OH terminais e hidroxila nos canais foi observada em  $3744\text{ cm}^{-1}$  e  $3603\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando que a piridina não cobriu todos os sítios ácidos. Com o aumento da temperatura de evacuação, a intensidade destas bandas aumentou novamente. Na região de adsorção da piridina, uma banda muito intensa foi observada em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , característica da piridina adsorvida sobre sítios ácidos de Bronsted (ion piridínio  $\text{Pi-H}^+$ ) [ver referências Wichterlová (1998), Pais da Silva (2002) e Trombetta (1998)]. Em  $1444\text{ cm}^{-1}$  uma banda atribuída aos sítios ácidos de Lewis também foi encontrada. A banda em  $1488\text{ cm}^{-1}$  corresponderia ao sítios ácidos de Bronsted mais Lewis (ion piridínio e ligação de hidrogênio). Além destas bandas, duas bandas ao redor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como sítios ácidos de Bronsted mais Lewis (ion piridínio) como encontrado no trabalho prévio (Pais da Silva (2002)). Com o aumento na temperatura de evacuação as intensidades destas bandas diminuíram, fig. 72B.

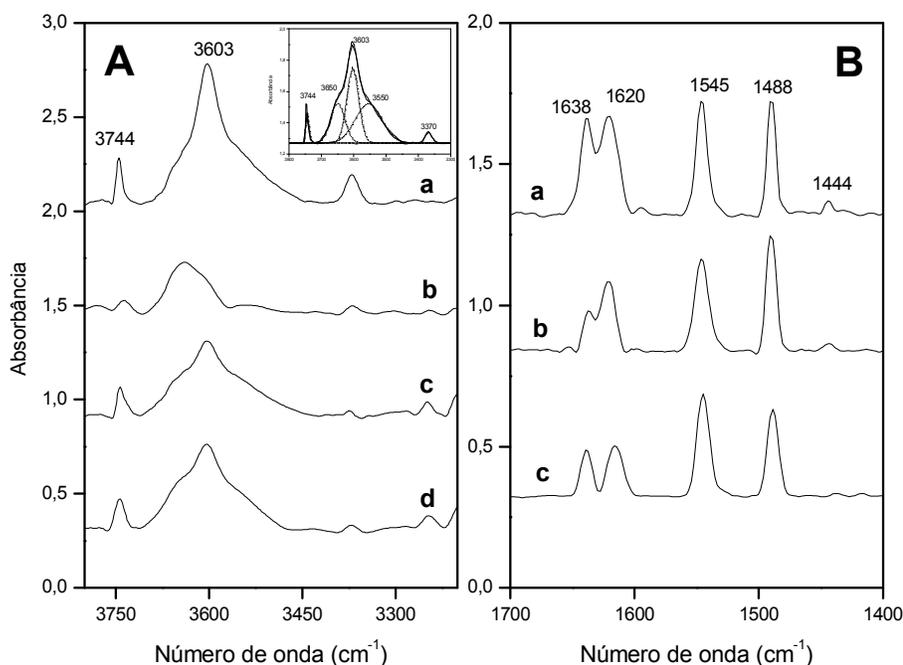


Figura 72. (A) Espectro na região dos grupos OH da zeólita H-ferrierita onde, (a) sem piridina; e com piridina evacuada a (b)  $25^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$  e (d)  $250^\circ\text{C}$ . (B) Espectro da região de adsorção da piridina após evacuação a (a)  $25^\circ\text{C}$  (b)  $150^\circ\text{C}$  e (c)  $250^\circ\text{C}$ .

A fig. 73 mostra os espectros da piridina adsorvida sobre os sistemas híbridos da família 1. Uma banda em  $1444\text{ cm}^{-1}$  foi observada em todos as amostras. A banda em  $1488\text{ cm}^{-1}$  foi observada só no sistema goci. Neste mesmo sistema uma pequena banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$  característica de sítios ácidos de Bronsted também foi observada (ver ampliação parte superior da fig. 73A). A aparição de uma banda em  $1610\text{ cm}^{-1}$  foi observada em todos os sistemas com exceção do catalisador pd, acredita-se que seja relacionada às bandas em  $1620$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  da zeólita que permaneceu nos sistemas híbridos. Uma banda em  $1634\text{ cm}^{-1}$  foi encontrada só no sistema pd. Acredita-se seja devido ao remanescente da banda  $1638\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros da família 2 mostraram bandas intensas em  $1444\text{ cm}^{-1}$  em todos os sistemas com exceção do catalisador cbss (cs), onde a banda foi de pequena intensidade. O mesmo comportamento foi observado com a banda em  $1488\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda também não foi observada no sistema cbss. Picos tênues em  $1545\text{ cm}^{-1}$  foram observados nos sistemas ph, gocs e cass (ver ampliação fig. 73B). O sistemas cbss (cs) não apresentou banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1610\text{ cm}^{-1}$  também foi observada em todos os sistemas da família 2.

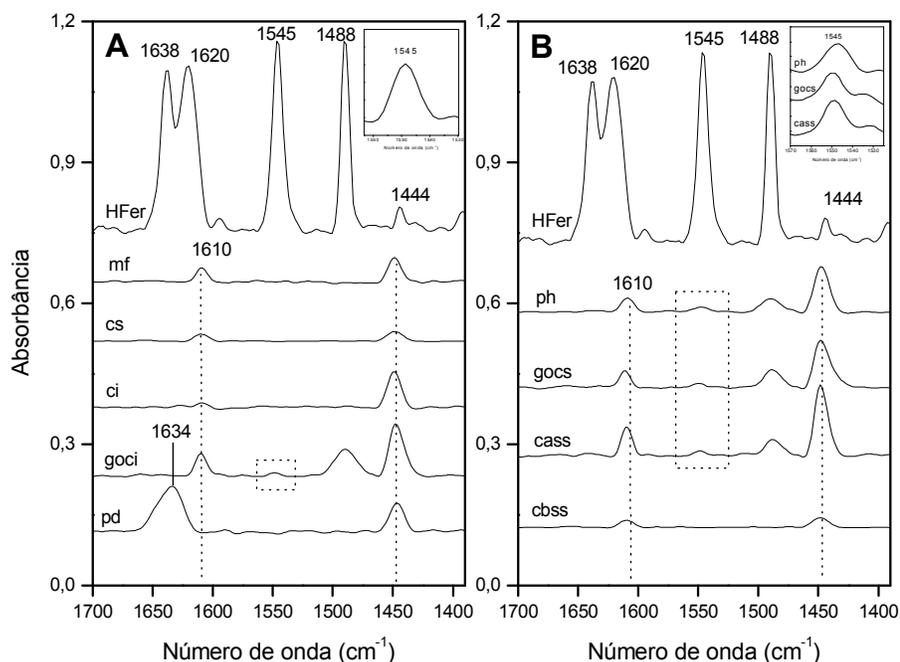


Figura 73. Espectros dos sistemas híbridos na região de adsorção da piridina. (A) família 1 e (B) família 2.

Os espectros na região da piridina da família 3 mostraram uma banda em  $1444\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta banda muito intensa no catalisador CCrZA. A banda em

1488  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrada nos sistemas CCrZA, CrZA e CPdZA. Um pico em 1545  $\text{cm}^{-1}$  foi observado nos sistema PdZA e CrZA. A banda em 1610  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrada nos sistemas PdZA, CCrZA e CZA, sendo mais intensa no sistema CCrZA. O catalisador CPdZA mostrou uma banda muito larga em aproximadamente 1632  $\text{cm}^{-1}$ , fig. 74A.

Por outro lado, os sistemas da família 4 mostraram a mesma banda em 1444  $\text{cm}^{-1}$  como nos outros sistemas. Esta banda foi mais intensa nos sistemas CZA 1-1 e CZA 4-1. O primeiro mostrou pequenas bandas em 1488 e 1545  $\text{cm}^{-1}$  (ver esta última na ampliação do espectro, parte superior direita). A banda em 1610  $\text{cm}^{-1}$  foi observada em todos os sistemas desta família, no entanto, uma banda em 1625  $\text{cm}^{-1}$  foi observada só no sistema CZA 1-1, fig. 74B.

Os espectros da família 5 são mostrados na fig. 75A. A banda em 1444  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrada em todos os sistemas sendo mais intensa nos sistemas CZA-B e CZA-C. Não houve presença de picos em 1488  $\text{cm}^{-1}$  nem em 1545  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1610  $\text{cm}^{-1}$  foi também encontrada em todos os sistemas. Uma banda em 1628  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrada só no sistema CZA-B.

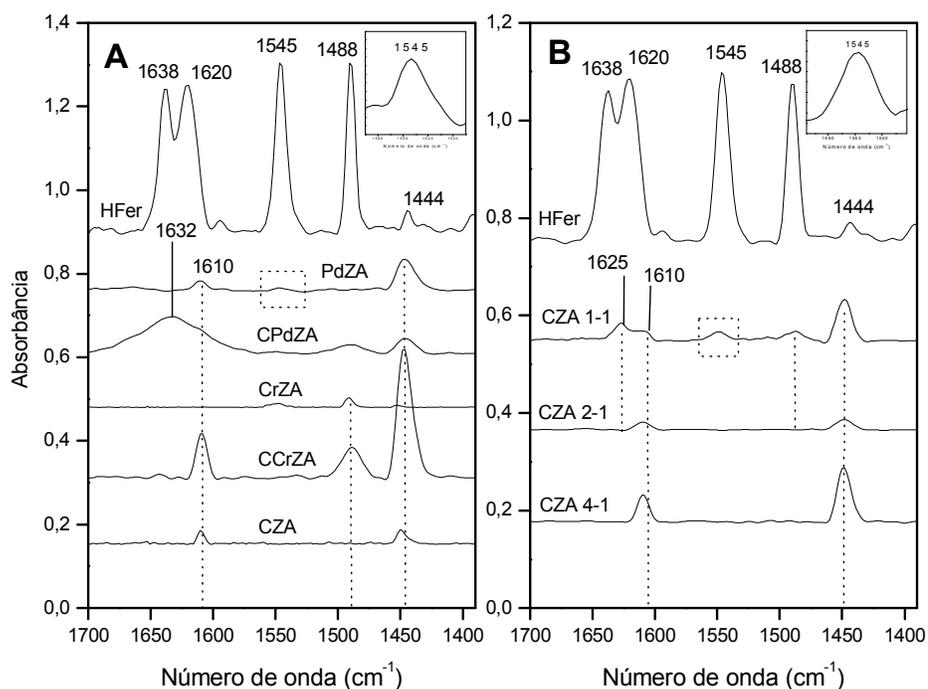


Figura 74. Espectros dos sistemas híbridos na região de adsorção da piridina. (A) família 3 e (B) família 4.

A fig. 75B mostra os espectros da família 6 onde bandas intensas em 1444  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas em todos os sistemas. A banda em 1488  $\text{cm}^{-1}$ , mais

intensa nos sistemas CZZr e CZMo, também foi encontrada. Estes sistemas mostraram ainda um pico em  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

As propriedades ácidas do sistema híbrido acredita-se dependam principalmente da zeólita H-ferrierita, no entanto como vimos nos resultados da dessorção termoprogramada de  $\text{NH}_3$ , novos sítios ácidos foram criados no sistema híbrido em vários casos. A criação deste novos sítios poderia ser devido em parte a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do CSM, ou como já visto anteriormente, sítios ácidos fracos podem ser simplesmente a fisissorção da molécula sonda sobre defeitos no sistema híbrido. Parece, de fato, que existe uma influência do componente de síntese de metanol na acidez. Mas, assim como novos sítios foram criados, os sítios ácidos da zeólita foram bloqueados pelo CSM como consequência da deposição deste componente sobre a zeólita. A diminuição evidente da intensidade das bandas nos sistemas híbridos seria também devido à diminuição no teor da zeólita no catalisador híbrido. A massa empregada nesta análise não foi ajustada para se ter uma determinada massa de zeólita, como consequência, um terço da pastilha empregada para esta análise corresponderia à zeólita, por esta razão resulta difícil correlacionar estes resultados com os da dessorção termoprogramada de amônia.

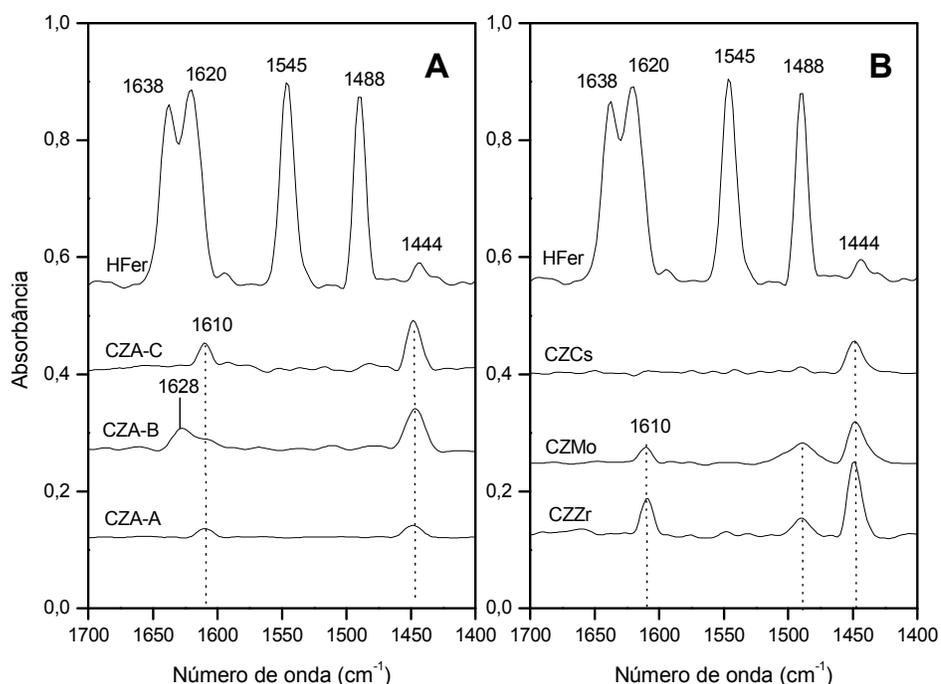


Figura 75. Espectros dos sistemas híbridos na região de adsorção da piridina. (A) família 5 e (B) família 6.

O aumento na intensidade, na maioria dos casos, da banda em  $1444\text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos sítios ácidos de Lewis nos sistemas híbridos se deveria à criação de sítios ácidos no sistema. Estes sítios não estariam necessariamente associados a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do CSM já que os sistemas goci e gocs, apesar de terem apresentado um teor baixo de alumínio, mostraram bandas intensas em  $1444\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos sítios ácidos de Bronsted estaria provavelmente associada a uma melhor distribuição do CSM sobre a zeólita permitindo um menor bloqueio desses sítios ou a presença de um maior teor de zeólita no sistema híbrido.

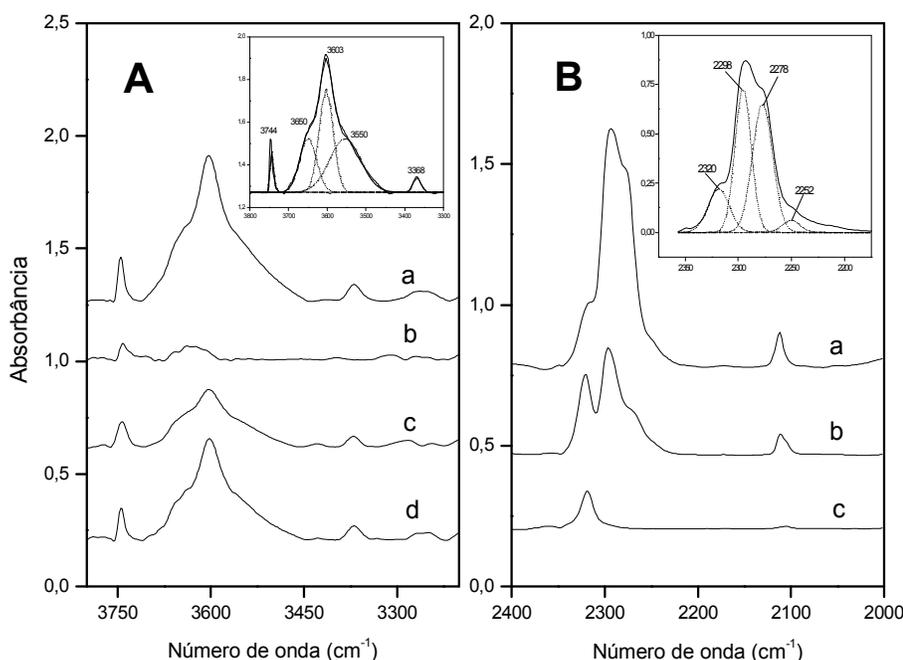


Figura 76. (A) Espectro na região dos grupos OH da zeólita H-ferrierita onde, (a) sem  $\text{d}_3$ -acetoneitrila; e com  $\text{d}_3$ -acetoneitrila evacuada a (b)  $25^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$  e (d)  $250^\circ\text{C}$ . (B) Espectro da região de adsorção da  $\text{d}_3$ -acetoneitrila após evacuação a (a)  $25^\circ\text{C}$  (b)  $150^\circ\text{C}$  e (c)  $250^\circ\text{C}$ .

A adsorção da  $\text{d}_3$ -acetoneitrila sobre a zeólita H-ferrierita resultou no desaparecimento quase total de todos os grupos OH em  $3603\text{ cm}^{-1}$ , fig. 76A(b). Com o aumento da temperatura de evacuação, a  $\text{d}_3$ -acetoneitrila foi gradualmente desorvida com a zeólita recuperando sua estrutura inicial como esperado, fig. 76(c-d). A interação da  $\text{d}_3$ -acetoneitrila com os grupos OH da zeólita H-ferrierita foi maior que a da piridina. Este fato foi observado pelo desaparecimento praticamente total da banda em  $3603\text{ cm}^{-1}$  como encontrado por Wichterlová (1998), sugerindo que a  $\text{d}_3$ -acetoneitrila cobre todos os sítios ácidos hidroxila,

mesmo aqueles localizados nos pequenos poros no anel de oito membros da zeólita, por ser uma molécula sonda menor.

Embora a  $d_3$ -acetonitrila seja uma base fraca ela é uma molécula pequena e interage com os sítios ácidos via par solitário do grupo  $N\equiv C$ . Acredita-se, porém, que a determinação da natureza dos sítios ácidos nos sistemas híbridos, onde parte dos poros da zeólita poderiam estar bloqueados, seja mais eficiente. De acordo com Howel (1969) o espectro da  $d_3$ -acetonitrila em fase líquida mostra duas bandas na região de estiramento fundamental CN. A banda em  $2254\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a vibração de estiramento do CN ( $\nu_2$ ), no entanto a banda em  $2293\text{ cm}^{-1}$  seria devida a ressonância de Fermi entre a combinação  $\nu_3 + \nu_4$  e fundamental  $\nu_2$ . Quando a  $d_3$ -acetonitrila foi adsorvida sobre a zeólita NaY, estas bandas mostraram uma pequena mudança em  $2263$  e  $2296\text{ cm}^{-1}$ . Efeitos semelhantes foram observados na adsorção da  $d_3$ -acetonitrila sobre diferentes zeólitas, Howel (1969).

Embora ambos modos  $\nu(\text{CD}_3)$  não mudem significativamente após a adsorção da  $d_3$ -acetonitrila sobre os sítios ácidos, a força da  $d_3$ -acetonitrila ligada aos sítios ácidos é refletida na mudança do modo de estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  para frequências maiores, de acordo com Howell (1969) e Wichterlová (1998). Logo a  $d_3$ -acetonitrila na zeólita H-ferrierita produz bandas intensas dos grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  interagindo com os sítios ácidos de Bronsted em  $2296\text{-}2298\text{ cm}^{-1}$  (verificado pela decomposição da fig. 76B). Também, sítios ácidos fortes de Lewis originados a partir do alumínio exibiram uma banda em  $2320\text{-}2330\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $2275\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à interação fraca da  $d_3$ -acetonitrila com os grupos terminais Si-OH, de acordo com Wichterlová (1998). Além destas bandas, outras de baixa intensidade foram encontradas em  $2252$  e  $2110\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos  $\nu_{\text{as}}(\text{CD}_3)$  e  $\nu_s(\text{CD}_3)$ , respectivamente.

Na fig. 77A podem se observar os espectros da família 1. Para uma melhor análise todos os espectros foram decompostos usando o critério da primeira derivada. Uma banda em aproximadamente  $2318\text{ cm}^{-1}$  foi encontrada nos sistemas mf, cs, goci e ci. Esta banda foi mais intensa no sistema mf. Os sistemas ci e pd mostraram uma banda em aproximadamente  $2280\text{ cm}^{-1}$ . Os sistemas mf, cs e goci mostraram também uma banda muito pequena em  $2280\text{ cm}^{-1}$  observada só pela decomposição dos espectros. Só no sistema mf uma banda em  $2298\text{ cm}^{-1}$  foi encontrada. Uma banda pequena foi observada em  $2250\text{ cm}^{-1}$  nos sistemas mf, cs e goci.

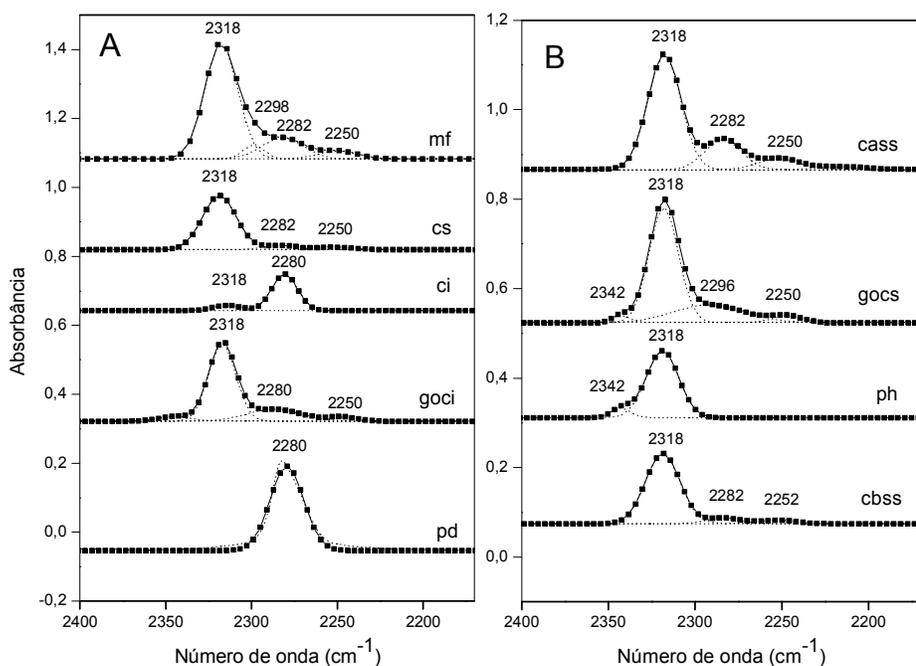


Figura 77. Espectro dos sistemas híbridos na região de adsorção da  $d_3$ -acetoneitrila (A) família 1 e (B) família 2.

Os sistemas da família 2 mostraram todos uma banda em  $2318\text{ cm}^{-1}$  sendo um pouco mais intensa nos sistemas ph e cass, fig. 77B. O sistema cass mostrou, além disso, uma banda em  $2282\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $2250\text{ cm}^{-1}$  melhor observáveis com a decomposição do espectro. Os sistemas cbss e gocs também mostraram uma banda em  $2282\text{ cm}^{-1}$ . Este último também mostrou uma banda em  $2296\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $2342\text{ cm}^{-1}$  encontrada nos sistemas gocs e ph foi atribuída à estrutura dos sistemas.

Os espectros da família 3, mostrados na fig. 78A, apresentaram todos uma banda em  $2318\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda foi mais intensa no sistema PdZA. Os sistemas baseados em cromo mostraram mais uma banda em aproximadamente  $2280\text{ cm}^{-1}$ , mais intensa que nos sistemas CZA, CPdZA e PdZA que foi observada na decomposição dos espectros destes sistemas. Com o aumento da razão CSM/CZ uma diminuição na intensidade da banda em  $2318\text{ cm}^{-1}$  foi encontrada como pode ser visto na fig. 78B. A banda em  $2282\text{ cm}^{-1}$  aumentou com o aumento da razão CSM/CZ. A intensidade da banda  $2318\text{ cm}^{-1}$  no sistema CZA 1-1 foi notavelmente maior.

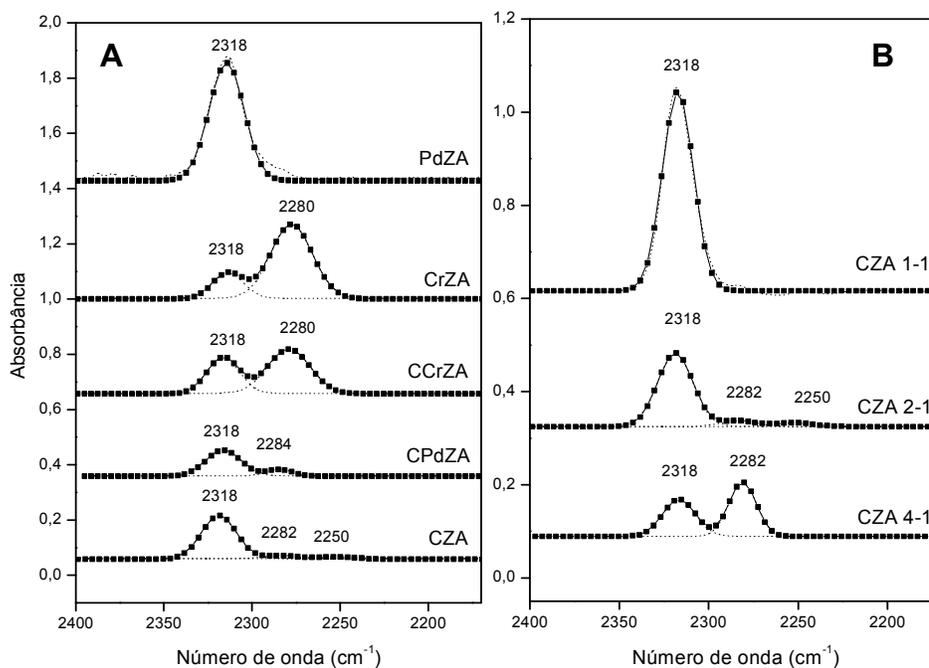


Figura 78. Espectro dos sistemas híbridos na região de adsorção da  $d_3$ -acetoneitrila (A) família 3 e (B) família 4.

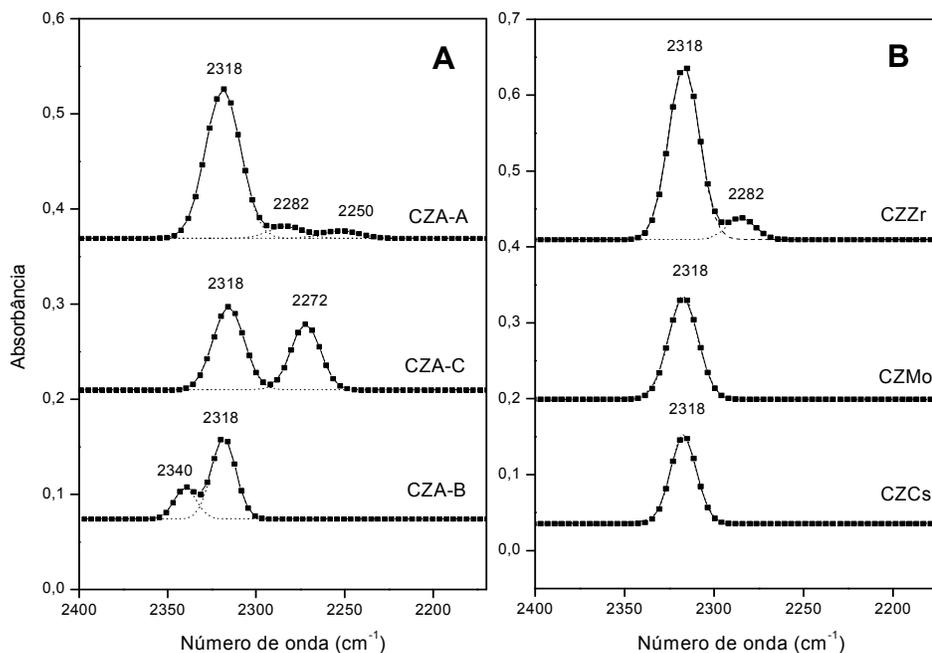


Figura 79. Espectro dos sistemas híbridos na região de adsorção da  $d_3$ -acetoneitrila (A) família 5 e (B) família 6.

A fig. 79A mostra os espectros dos sistemas híbridos da família 5. Uma banda comum para todos foi encontrada em  $2318\text{ cm}^{-1}$ . O sistema CZA-C

mostrou uma banda em  $2272\text{ cm}^{-1}$  observada só neste sistema. Uma pequena banda em  $2340\text{ cm}^{-1}$  foi encontrada só no sistema CZA-B atribuída à estrutura do sistema.

Sistemas híbridos com diferentes tipos de promotores mostraram espectros com uma banda de desorção em aproximadamente  $2318\text{ cm}^{-1}$  sendo mais intensa no sistema CZZr. Este último mostrou, além desta banda, uma outra de menor intensidade em  $2282\text{ cm}^{-1}$ .

Em geral, quase todos os sistemas apresentaram sítios ácidos fortes de Lewis. A variação na intensidade desta banda acredita-se ser devido ao teor da zeólita no catalisador ou a alguma interação entre o CSM e a zeólita. Poucos sítios ácidos de Bronsted foram encontrados com esta molécula.

A maior diferença entre os resultados da análise por infravermelho usando a piridina e a  $d_3$ -acetonitrila foi que a primeira conseguiu identificar sítios ácidos de Bronsted (banda em  $1545\text{ cm}^{-1}$ ) num maior número de sistemas híbridos. No entanto, a  $d_3$ -acetonitrila identificou com muita facilidade sítios ácidos fortes de Lewis, banda em  $2318\text{ cm}^{-1}$ , o que a piridina não conseguiu fazer. Com a piridina, sítios ácidos de Lewis foram também facilmente identificados. A intensidade das bandas correspondentes à acetonitrila adsorvida sobre o sistema híbrido também foi notavelmente menor quando comparada com a zeólita pura (comparar escala). A explicação seria a mesma usada para o caso da piridina.

Na literatura não existem trabalhos que descrevam em detalhe a interação de moléculas sonda como a piridina ou a  $d_3$ -acetonitrila com sistemas híbridos semelhantes aos apresentados neste trabalho. O teor elevado de CSM e a possibilidade da parte dos poros e da superfície da zeólita serem bloqueados por este componente dificulta a interpretação dos resultados. A interação entre estes componentes também poderia estar favorecendo a formação de sítios ácidos superficiais com diferentes graus de intensidade como já registrado pelos resultados de TPD- $\text{NH}_3$ . A análise qualitativa feita neste trabalho visa dar início ao começo de estudos mais profundos sobre a determinação dos diferentes tipos de sítios ácidos. O principal motivo desta análise é a de relacionar, se possível, a influência destes sítios na atividade dos sistemas híbridos na síntese de HC a partir do gás de síntese.

### 1.1.9. Teste catalítico

#### 1.1.9.1. Influência do método de preparação do catalisador híbrido

O método de preparação do catalisador híbrido influenciou na conversão do gás de síntese em HC's para as temperaturas de reação usadas, como pode ser visto na fig. 80. Em temperaturas baixas o sistema preparado por mistura física (mf) mostrou-se muito melhor que os outros sistemas, com uma conversão duas vezes maior. Com o aumento da temperatura, os catalisadores preparados por coprecipitação-sedimentação (cs) e gel-oxalato-coprecipitação-impregnação (goci) mostraram-se melhores, este último com uma conversão máxima de aproximadamente 45% entre 300-325°C. O sistema cs continuou a aumentar a conversão com o aumento da temperatura de reação, parecendo estabilizar em 400°C com uma conversão de aproximadamente 60%. O sistema goci estabilizou a partir dos 350°C com uma conversão de aproximadamente 40%. Uma melhora na conversão com o aumento da temperatura também foi observado no sistemas mf que atingiu uma conversão de 40% em 400°C. Os sistemas preparados por coprecipitação-impregnação (ci) e precipitação-deposição (pd) mostraram as mais baixas conversões mas com um aumento progressivo da conversão na faixa de temperatura estudada.

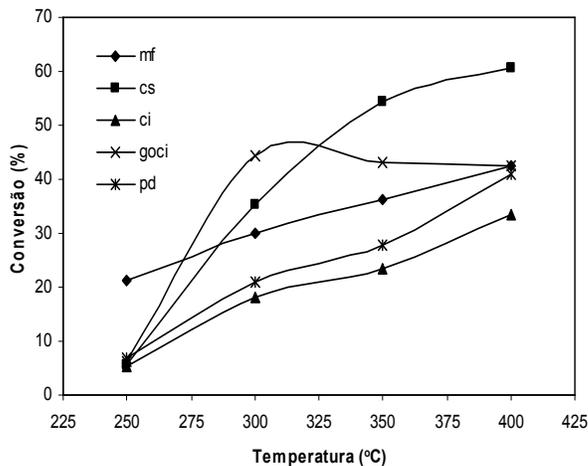


Figura 80. Influência do método de preparação do catalisador híbrido na conversão do gás de síntese;  $p=2,1$  MPa;  $W/F=4,8$  g cat h/mol;  $H_2/CO = 2/1$ .

A seletividade parece ser influenciada, além do método de preparação, pela temperatura de reação, tabela 25. Com o aumento da temperatura na faixa

de 250°C a 300°C o rendimento em HC's diminuiu nos sistemas mf, cs, ci e pd. Na faixa de 350°C a 400°C todos os sistemas apresentaram um aumento do rendimento em HC's. A formação do éter dimetílico foi favorecida a baixas temperaturas (250-300°C) mostrando-se o sistema goci um bom catalisador para esta síntese a 250°C. Acima de 350°C a maioria dos sistemas, com exceção do catalisador mf, mostraram uma diminuição importante no rendimento em DME. Em todos os sistemas houve uma baixa formação de CO<sub>2</sub>.

Tabela 25. Rendimento em hidrocarbonetos (HC), éter dimetílico (DME) e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 1 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (% molar)	Sistema Catalítico				
		mf	cs	ci	goci	pd
250	HC	12,3	5,7	5,0	1,8	6,8
	DME	9,1	0,0	0,4	4,2	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
300	HC	12,4	23,4	14,7	19,3	20,2
	DME	17,0	11,4	3,5	24,5	0,3
	CO <sub>2</sub>	0,5	0,6	0,0	0,7	0,3
350	HC	28,9	51,9	21,5	39,5	27,3
	DME	7,0	1,7	1,7	3,1	0,2
	CO <sub>2</sub>	0,5	0,8	0,3	0,6	0,4
400	HC	37,5	58	32,7	42,0	40,3
	DME	0,3	0,3	0,3	0,1	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,3	1,7	0,4	0,5	0,4

A fig. 81 mostra a distribuição dos hidrocarbonetos de C1 a C6 dos sistemas da família 1 a 250°C e 300°C. O principal hidrocarboneto formado a 250°C foi o etano seguido do hexano e metano. O sistema mf mostrou a menor produção de etano e a maior de metano e hexano. A 300°C o propano passou a ser, junto ao etano, o maior produto no sistema mf. Nos outros sistemas a produção deste hidrocarboneto também mostrou um aumento, principalmente nos sistemas cs, ci e goci, mas o etano continuou a ser o mais produzido.

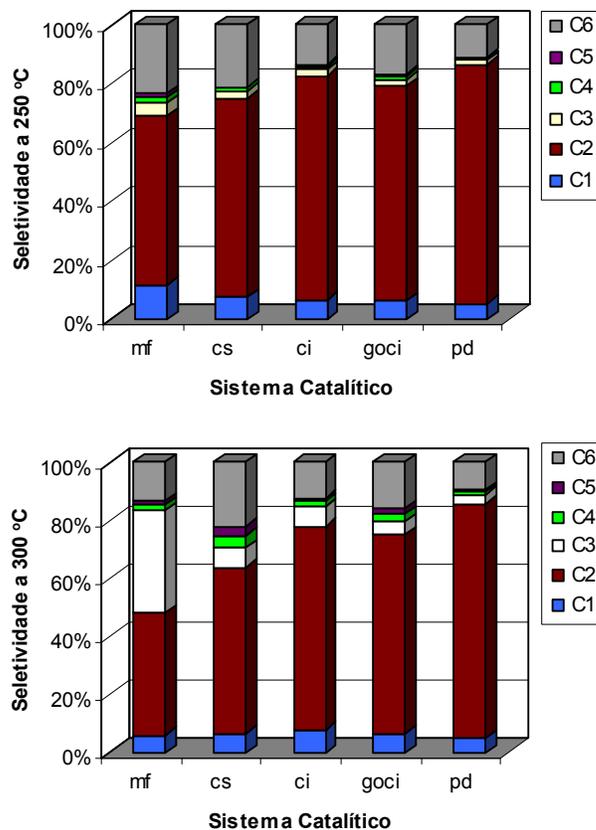


Figura 81. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 1 a 250°C e 300°C (% carbono).

Com o aumento na temperatura de reação a seletividade mostrou algumas diferenças nos diferentes catalisadores. Em 350°C, os sistemas cs, ci goci mostraram um aumento no rendimento em propano e butano, comparados com os encontrados em 300°C. Estes mesmos produtos no sistema mf apresentaram uma diminuição. Etano continuou a ser o produto mais produzido. Os resultados vistos em 400°C foram um pouco diferentes dos observados em 350°C. Propano e butano apresentaram uma diminuição no rendimento em todos os sistemas. Hexano mostrou um leve aumento na maioria dos sistemas principalmente no sistema cs. No sistema mf a produção de hexano foi a menor encontrada na faixa de temperatura estudada. A produção de etano foi também importante nesta temperatura em todos os sistemas.

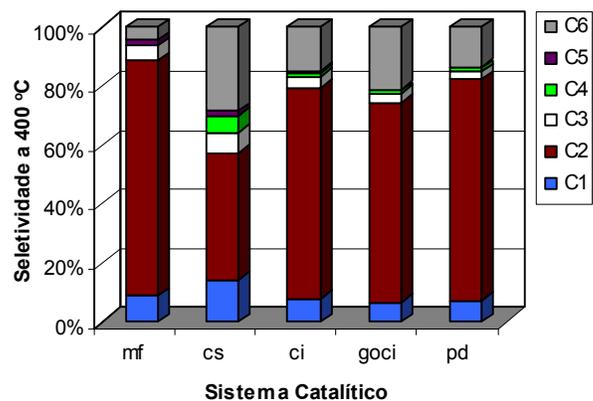
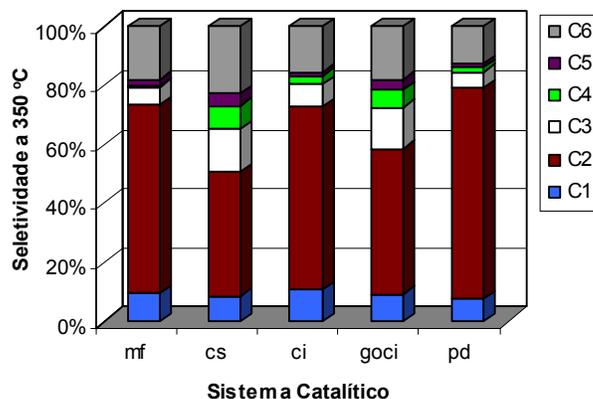


Figura 82. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 1 a 350°C e 400°C (% carbono).

Pelos resultados acima apresentados, o método de preparação empregado influencia no rendimento e na seletividade dos sistemas híbridos. A temperatura, como é lógico, também exerceu uma influencia tanto no rendimento quanto na seletividade. O sistema mf foi mais eficiente em baixas temperaturas, em 300°C o sistema goci mostrou-se melhor e a partir de 350°C, o sistema cs apresentou maior atividade. Estes mesmos sistemas mostraram diferenças nas seletividades com o aumento da temperatura. A diminuição da produção de etano observada em 300°C acredita-se foi devido a um aumento na produção de DME observada nesta temperatura já que esta espécie é intermediária na síntese do éter dimetílico. Com o aumento da temperatura, esta síntese não é mais favorecida e a seletividade em propano e butano aumenta. O sistema preparado por coprecipitação-sedimentação apresentou o melhor desempenho nas temperaturas que favorecem a formação de GLP.

### 1.1.9.2. Influência do método de preparação do catalisador de síntese de metanol

O método de preparação do catalisador de síntese de metanol não teve uma influência muito grande na conversão do gás de síntese. A maioria dos sistemas mostraram um comportamento semelhante com exceção do sistema preparado por precipitação-homogênea (ph) que mostrou uma conversão baixa e uma tendência de estabilização a partir de aproximadamente 350°C, fig. 83. A baixas temperaturas o sistema preparado por coprecipitação a alta supersaturação (cass) mostrou uma melhor conversão. Com o aumento da temperatura a conversão aumentou em todos os sistemas. O sistema preparado por coprecipitação a baixa supersaturação (cbss) mostrou uma baixa conversão em torno de 250°C. Com o aumento da temperatura a conversão aumentou superando o desempenho dos outros sistemas. Em 400°C os sistemas cbss, cass e gocs, mostraram praticamente a mesma conversão.

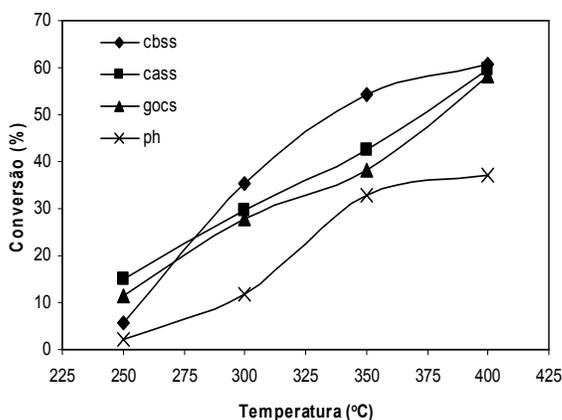


Figura 83. Influência do método de preparação do catalisador de síntese de metanol na conversão do gás de síntese, 2,1 MPa, W/F=4,8 g cat h/mol, H<sub>2</sub>/CO = 2/1.

Tanto a temperatura quanto o método de preparação do catalisador de síntese de metanol influenciaram no rendimento dos produtos, tabela 26. A 250°C se observou em todos os sistemas o menor rendimento em HC e nenhuma formação de DME e CO<sub>2</sub>. A 300°C a formação em DME começa a ser importante atingindo o máximo. Temos também a esta temperatura a formação de CO<sub>2</sub>. Acima de 350°C o rendimento em éter dimetílico diminuiu mas a formação de hidrocarbonetos aumentou junto com o CO<sub>2</sub>. O rendimento de hidrocarbonetos continuou a aumentar em 400°C mas o do éter dimetílico diminuiu ainda mais em todos os sistemas. A formação de CO<sub>2</sub> continuou a

aumentar nos sistemas cbss e gocs. O maior rendimento em hidrocarbonetos encontrou-se em 400°C nos sistemas cass, cbss e gocs.

Tabela 26. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 2 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (%mol C)	sistema catalítico			
		cass	cbss	gocs	ph
250	HC	5,7	14,9	11,6	2,0
	DME	0,0	0,0	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
300	HC	25,5	19,6	9,9	8,3
	DME	9,3	9,5	17,2	3,4
	CO <sub>2</sub>	0,6	0,5	0,6	0,2
350	HC	48,3	40,6	36,2	31,4
	DME	5,5	1,3	1,3	0,9
	CO <sub>2</sub>	0,7	0,6	0,7	0,5
400	HC	60,2	58	57,4	36,7
	DME	0,5	0,3	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	1,7	0,8	0,4

A distribuição dos hidrocarbonetos foi afetada tanto pelo método de preparação quanto pela temperatura, fig. 84. A 250°C o principal produto formado no sistema gocs foi o hexano. Nos outros sistemas o etano foi quem apresentou o maior rendimento. Baixos rendimentos em propano e butano foram encontrados em todos os sistemas nesta temperatura. Com o aumento da temperatura a 300°C um aumento no rendimento de propano, butano e pentano foi observado na maioria dos sistemas, com exceção do sistema cass. Etano foi o principal produto encontrado em todos os sistemas.

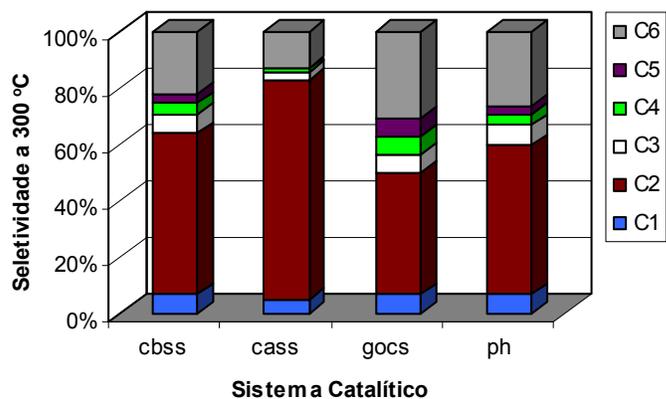
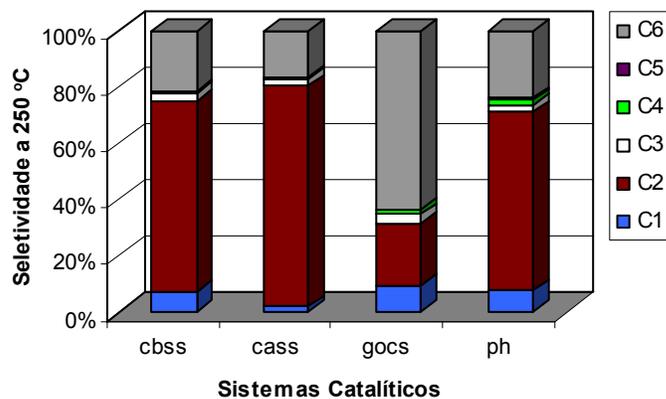


Figura 84. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 2 a 250°C e 300°C (% carbono).

A 350°C a formação de propano e butano foi maior ainda que em 300°C nos sistemas cbss, gocs e ph. A formação de pentano aumentou nos sistemas cbss e ph. A menor formação de etano foi encontrada no sistema gocs. Com o aumento da temperatura até 400°C uma clara diminuição na seletividade em propano, butano e pentano foi observada na maioria dos sistemas, com exceção do sistema cass quem já apresentava uma baixa seletividade nestes hidrocarbonetos. Em todos os sistemas houve um aumento na formação de hexano principalmente no sistema gocs onde a formação deste hidrocarboneto foi a maior. Metano foi encontrado numa maior proporção no sistema cbss.

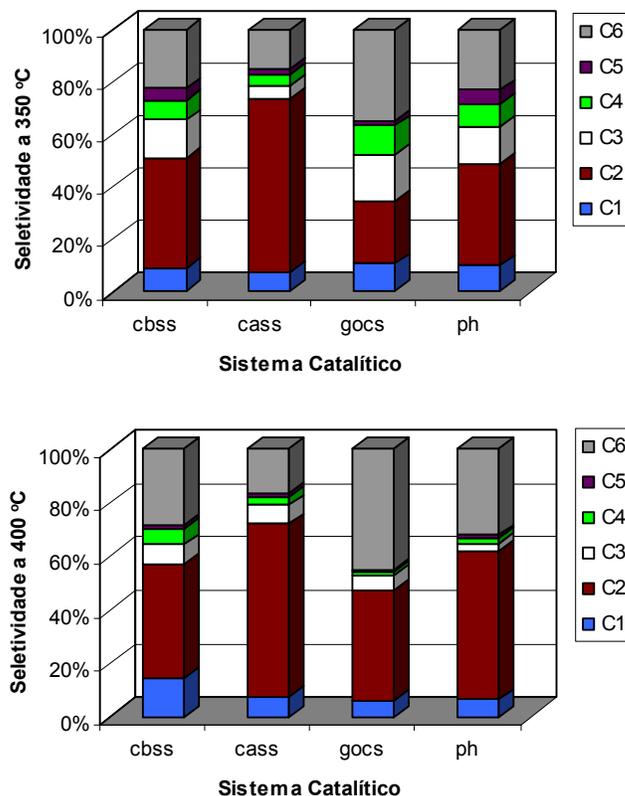


Figura 85. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 2 a 350°C e 400°C (% carbono).

Não houve evidências de uma forte influência do método de preparação do CSM na conversão do gás de síntese. Desde que o método de preparação do sistema híbrido foi o de coprecipitação-sedimentação, todos os sistemas mostraram um comportamento semelhante na conversão, com exceção do sistema ph, a conversão aumentou quase constantemente com o aumento da temperatura. A seletividade mostrou uma forte dependência da temperatura de reação. A 250°C a formação de etano foi favorecida na maioria dos sistemas, com exceção do sistema gocs. Em 350°C observou-se um máximo na formação dos hidrocarbonetos C3-C4 na maioria dos sistemas, com exceção do sistema cass. O sistema gocs apresentou, em 350°C, a maior seletividade em propano e butano (GLP) de todos os sistemas desta família.

### 1.1.9.3. Influência da fase ativa do catalisador de síntese de metanol

Os sistemas híbridos com diferentes fases ativas no catalisador de síntese de metanol mostraram todos um aumento na conversão com o aumento da

temperatura na faixa estudada (250-400°C). Em 250°C, o sistema baseado em cobre e paládio como fases ativas (CPdZA) mostraram uma conversão alta, o dobro que o sistema baseado só em cromo (CrZA). Nessa mesma temperatura o sistema baseado em paládio como fase ativa (PdZA) praticamente não apresentou conversão. Com o aumento da temperatura, o sistema baseado em cobre (CZA) melhorou sua conversão se mostrando melhor que o resto dos sistemas híbridos. O desempenho do sistema CPdZA com o aumento da temperatura não melhorou tanto, tendendo a se estabilizar em aproximadamente 400°C com uma conversão de 38%. O sistema PdZA melhorou sua conversão quase linearmente com o aumento da temperatura. O sistema baseado em cobre e cromo (CCrZA) teve uma conversão maior que o sistema baseado só em cromo (CrZA) em temperaturas acima de 250°C, fig. 86.

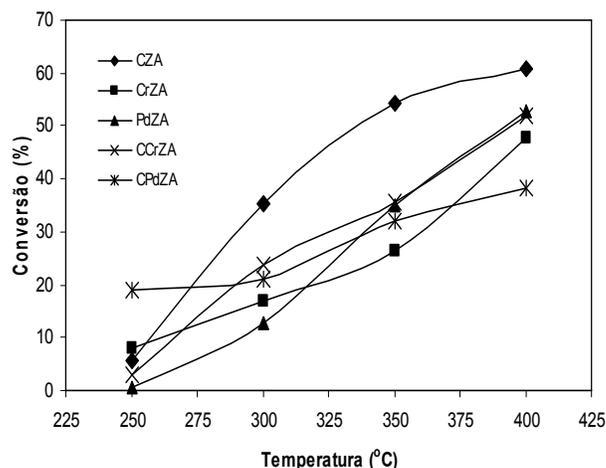


Figura 86. Influência da fase ativa no catalisador de síntese de metanol na conversão do gás de síntese, 2,1 MPa, W/F=4,8 g cat h/mol, H<sub>2</sub>/CO = 2/1.

Baixos rendimentos em hidrocarbonetos foram observados a 250°C na maioria dos sistemas com exceção do sistema CPdZA. Nesta mesma temperatura o sistema CCrZA apresentou formação de DME. Em 300°C um aumento progressivo no rendimento de hidrocarbonetos foi observado na maioria dos sistemas da família 3. Este aumento foi mais evidente nos sistemas CZA e PdZA. Nesta mesma temperatura houve também formação de DME com exceção dos sistemas CrZA e PdZA. Na faixa de temperatura de 350°C a 400°C o rendimento em hidrocarbonetos continuou aumentando. Nesta mesma faixa a formação de DME diminuiu até zero na maioria dos sistemas. Houve, como na maioria das famílias, baixa formação de CO<sub>2</sub>, tabela 27.

Tabela 27. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 3 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (%mol C)	Sistema Catalítico				
		CZA	CrZA	PdZA	CCrZA	CPdZA
250	HC	5,7	8,0	0,7	0,5	19,0
	DME	0,0	0,0	0,0	2,4	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	HC	23,4	16,8	12,7	8,8	17,6
	DME	11,4	0,0	0,0	14,3	3,3
	CO <sub>2</sub>	0,6	0,0	0,1	0,7	0,3
350	HC	51,9	26,0	34,9	32,6	30,8
	DME	1,7	0,1	0,0	2,5	0,8
	CO <sub>2</sub>	0,8	0,2	0,2	0,5	0,4
400	HC	58	47,4	52,5	51,4	37,9
	DME	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	1,7	0,3	0,3	0,6	0,4

A baixas temperaturas o principal produto formado foi o etano (250°C-300°C). A formação de metano e hexano também foi importante. Com o aumento da temperatura a 300°C a maioria dos sistemas apresentaram um aumento na formação de propano e butano embora pequeno, com exceção do sistema PdZA. Os sistemas CrZA e CZA o maior aumento na formação destes produtos. A formação de metano diminuiu com o aumento da temperatura a 300°C. O principal produto formado foi o etano, fig. 87.

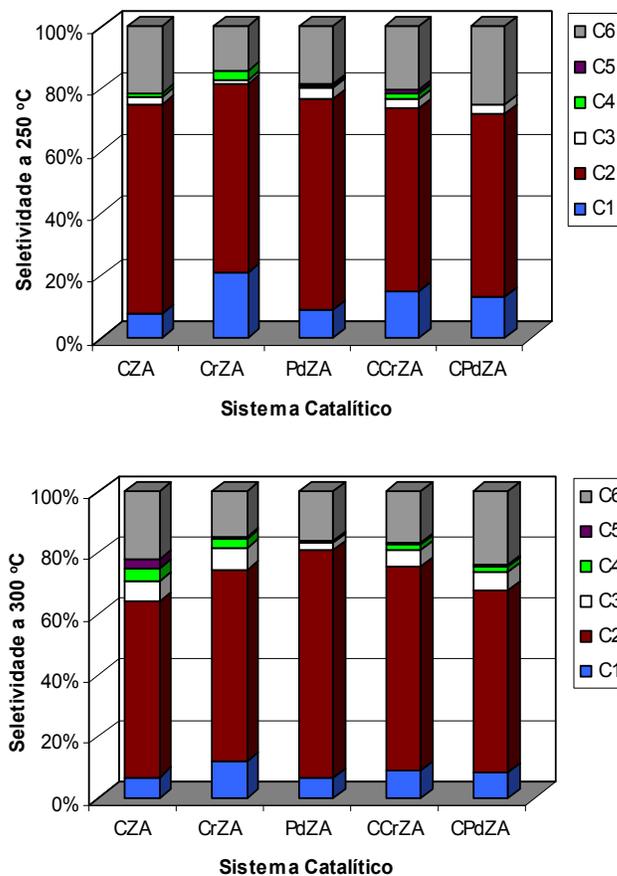


Figura 87. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 3 a 250°C e 300°C (% carbono).

A 350°C a formação de propano, butano e pentano nos sistemas CZA, CCrZA e CPdZA foi a maior encontrada nos sistemas desta família. Nesta temperatura o principal produto encontrado foi o etano. Com o aumento da temperatura a 400°C houve uma diminuição na formação dos hidrocarbonetos C1, C3, C4 e C5 em todos os sistemas e o etano continua a ser o principal produto formado, fig. 88.

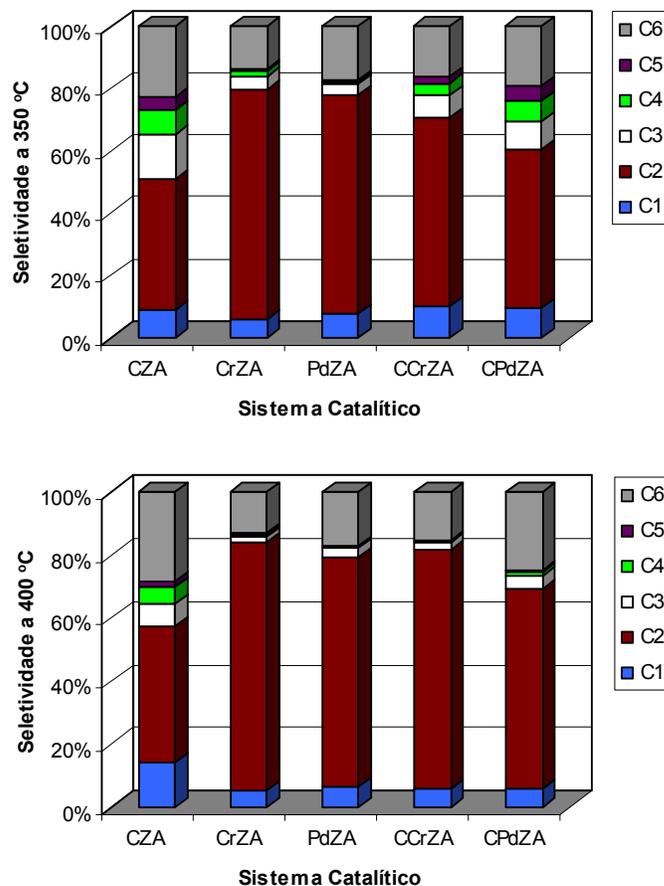


Figura 88. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 3 a 350°C e 400°C (% carbono).

O sistema híbrido baseado em cobre, zinco e alumínio (CZA) mostrou-se mais ativo a partir de 300°C, fig. 86. Em baixas temperaturas (<275°C), a adição do cromo neste sistema favoreceu uma maior conversão. A baixas temperaturas (<300°C) o sistema baseado em paládio como fase ativa teve a mais baixa atividade. A adição do cobre a ele favoreceu a atividade até a temperatura atingir os 350°C acima desta temperatura não houve diferenças. Então, a influência de uma outra fase ativa só pôde ser observada em determinadas temperaturas. Em baixas temperaturas a adição do cromo melhora o desempenho do sistema baseado em cobre. A adição do paládio melhora o desempenho em temperaturas baixas e medianas.

#### 1.1.9.4. Influência da razão CSM/CZ

Com o aumento na razão CSM/CZ em todos os sistemas observou-se um aumento na conversão com o aumento da temperatura, fig. 89. O sistema com

razão CSM/CZ = 2 (CZA 2-1) mostrou uma conversão muito melhor que os outros acima de 250°C. O sistema CZA 4-1 (razão CSM/CZ=4) praticamente não mostrou diferenças com o sistema CZA 1-1 (razão CSM/CZ=1) na faixa de temperatura de estudada. A razão mais apropriada para a síntese de hidrocarbonetos mostrou-se ser 2 fig. 89.

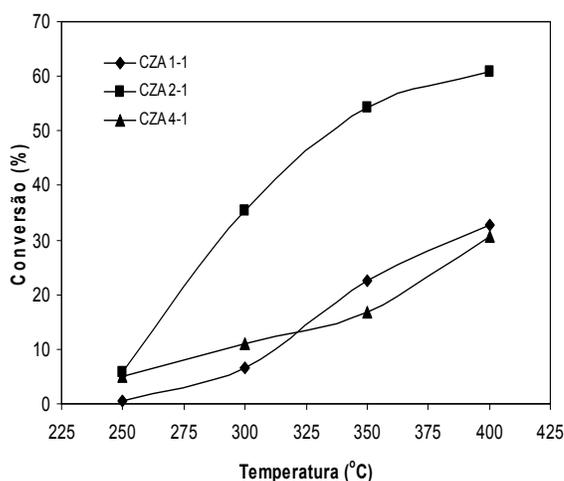


Figura 89. Influência da razão CSM/CZ conversão do gás de síntese, 2,1 MPa, W/F=4,8 g cat h/mol, H<sub>2</sub>/CO = 2/1.

Baixo rendimento em hidrocarbonetos foi encontrado no sistema CZA 1-1 a 250°C, no entanto, nos sistemas CZA 2-1 e CZA 4-1 o rendimento foi maior e semelhante. Em 300°C a formação de hidrocarbonetos aumentou de forma importante nos dois primeiros sistemas junto com a formação de DME e CO<sub>2</sub>. Em 350°C o rendimento em hidrocarbonetos continuou a aumentar, este aumento foi em maior proporção no sistemas CZA 1-1, no entanto, o rendimento em DME diminuiu como nas outras famílias. Com o aumento da temperatura a 400°C o rendimento em hidrocarbonetos aumentou ainda mais sendo mais importante no sistema CZA 2-1. Baixos teores de DME foram observados nesta temperatura. A formação de CO<sub>2</sub> para o sistema CZA 2-1 continuou a aumentar na mesma temperatura, tabela 28.

Tabela 28. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 4 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (%mol C)	Sistema Catalítico		
		CZA 1-1	CZA 2-1	CZA 4-1
250	HC	0,6	5,7	5,0
	DME	0,0	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0
300	HC	4,1	23,4	5,5
	DME	2,3	11,4	5,2
	CO <sub>2</sub>	0,2	0,6	0,2
350	HC	21,7	51,9	12,8
	DME	0,4	1,7	3,9
	CO <sub>2</sub>	0,4	0,8	0,2
400	HC	32,3	58	30,0
	DME	0,0	0,3	0,3
	CO <sub>2</sub>	0,5	1,7	0,3

Uma alta formação de metano e hexano foi encontrada no sistema CZA 1-1 a 250°C. O etano continua a ser um produto importante em todos os sistemas e o propano, butano e pentano nesta temperatura tiveram baixas seletividades como nas outras famílias. Com o aumento da temperatura a 300°C a formação de propano, butano e pentano foi maior sendo mais notório no sistema CZA 2-1. Com o aumento da razão CSM/CZ parece haver um aumento na formação de etano, fig. 90.

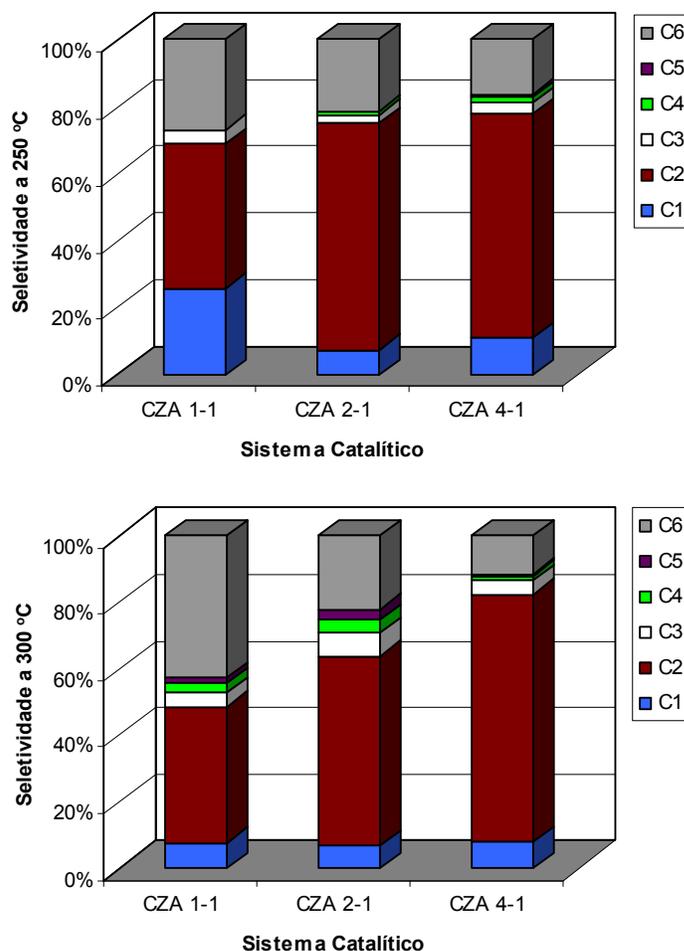


Figura 90. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 4 a 250°C e 300°C (% carbono).

Observou-se uma maior formação de propano e butano nos sistemas CZA 1-1 e CZA 2-1 a 350°C. A formação de etano parece aumentar com o aumento da razão CSM/CZ. Em 400°C a produção de propano e butano diminuíram sendo os hidrocarbonetos com maior produção o etano e o hexano. Com o aumento da temperatura parece ser favorecida a transformação de etano em propano e butano, atingindo uma máxima em aproximadamente 350°C, fig. 91.

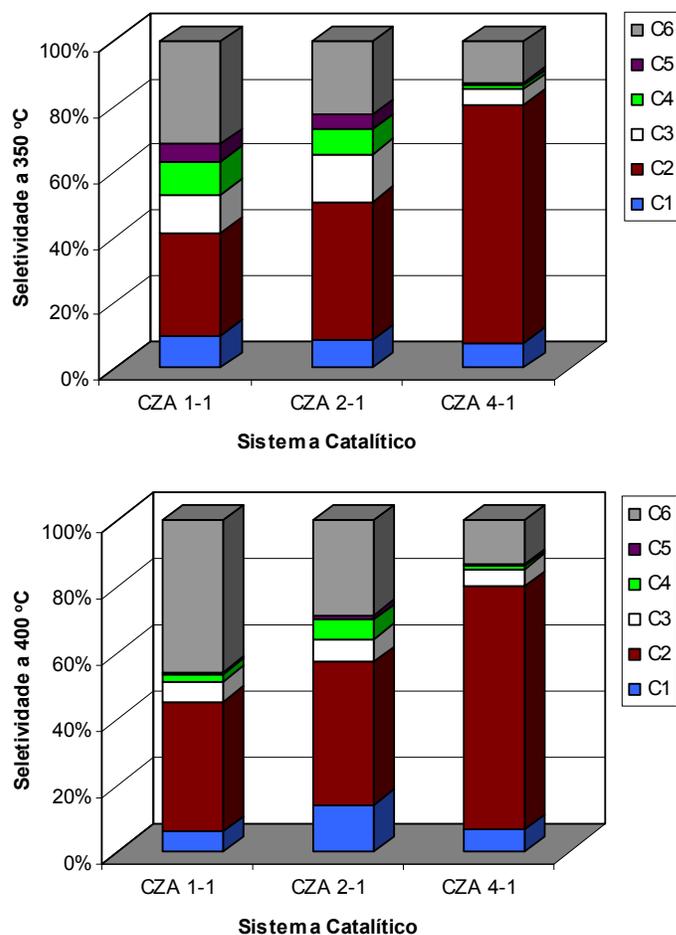


Figura 91. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 4 a 350°C e 400°C (% carbono).

Apesar da área de cobre metálico ser maior no sistema CZA 4-1 e sua acidez total por superfície de catalisador não ser muito baixa, a conversão de CO foi maior no sistema CZA 2-1. Aparentemente existe uma razão ótima entre ambos os componentes que está diretamente relacionada com a taxa de formação de metanol a partir do gás de síntese, como sugerido por Asami (2005). A seletividade em etano foi mais influenciada pela razão CSM/CZ no entanto a temperatura parece afetar mais a formação de propano e butano.

#### 1.1.9.5. Influência da acidez da zeólita ferrierita

A variação da acidez na zeólita ferrierita teve um efeito diferenciado na conversão do gás de síntese nos sistemas híbridos. Em temperaturas baixas, 250°C, o sistema híbrido preparado com zeólita tratada termicamente (CZA-C) mostrou-se mais efetivo seguido pelo sistema preparado com zeólita

parcialmente trocada (CZA-B). O sistema híbrido baseado na zeólita ferrierita completamente trocada (CZA-A) apresentou, em baixas temperaturas, um nível de conversão muito baixo, aproximadamente 4%. Acima dos 300°C, este sistema mostrou-se mais eficiente. A conversão do sistema CZA-C não mudou muito ao longo da faixa de temperatura estudada, fig. 92.

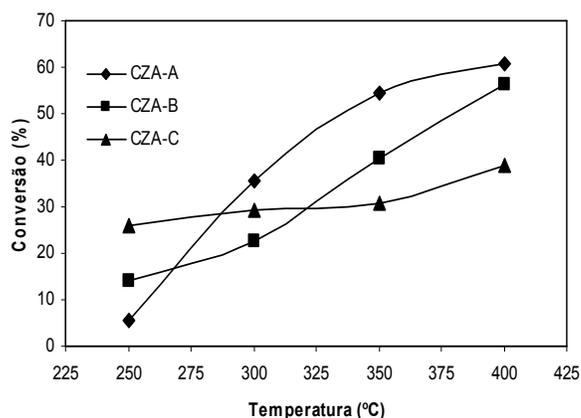


Figura 92. Influência da acidez da zeólita ferrierita na conversão do gás de síntese, 2,1 MPa, W/F=4,8 g cat h/mol, H<sub>2</sub>/CO = 2/1.

À temperatura de 250°C a baixa acidez parece ser suficiente para transformar o metanol formado e converte-lo em hidrocarbonetos sem formação de DME. Em 300°C observou-se um aumento no rendimento em hidrocarbonetos nos três sistemas. Nessa mesma temperatura observou-se a formação de DME principalmente no sistema CZA-A, sistema catalítico com maior acidez. Quando a temperatura da reação atingiu os 350°C a formação de DME diminuiu e o rendimento em hidrocarbonetos aumentou em todos os sistemas sendo menos pronunciado este aumento no sistema CZA-C.

Finalmente a 400°C os sistemas CZA-A e CZA-B apresentaram os maiores rendimentos em hidrocarbonetos. O menor rendimento foi observado no sistema CZA-C. Nesta temperatura a formação de DME foi muito baixa ou nula. Como em todos os sistemas anteriores observou-se baixa formação de CO<sub>2</sub>, tabela 29.

Tabela 29. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 5 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (%mol C)	Sistema Catalítico		
		CZA-A	CZA-B	CZA-C
250	HC	5,7	14,0	26,0
	DME	0,0	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0
300	HC	23,4	21,7	29,4
	DME	11,4	0,9	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,6	0,0	0,0
350	HC	51,9	40,0	30,4
	DME	1,7	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,8	0,3	0,2
400	HC	58	55,8	38,7
	DME	0,3	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	1,7	0,4	0,3

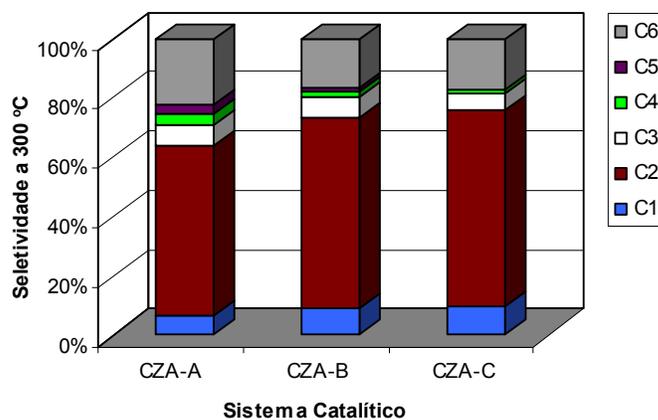
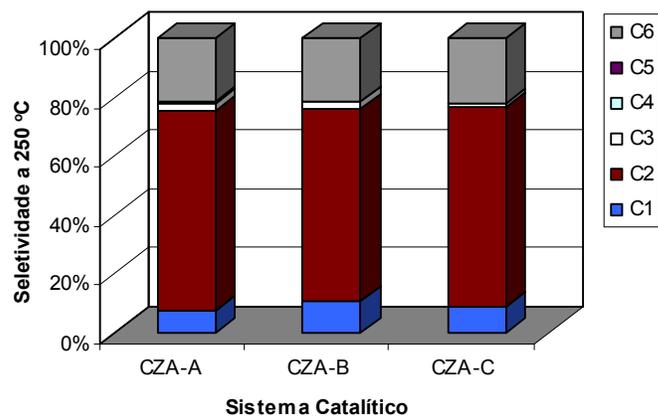


Figura 93. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 5 a 250°C e 300°C (% carbono).

Não houve diferenças na seletividade dos hidrocarbonetos a 250°C, sendo o principal produto o etano seguido do hexano e metano. Com o aumento

da temperatura (300°C) a produção de propano e butano apresentou um aumento. O etano foi o principal produto nesta temperatura, seguido do hexano e metano, fig. 93.

Propano e butano tiveram os melhores teores em 350°C no sistema CZA-A. Nos outros sistemas a seletividade nestes hidrocarbonetos não apresentou melhoras. Etano foi o hidrocarboneto com maior seletividade. Em 400°C houve uma diminuição na formação de propano e butano nos três sistemas, fig. 94.

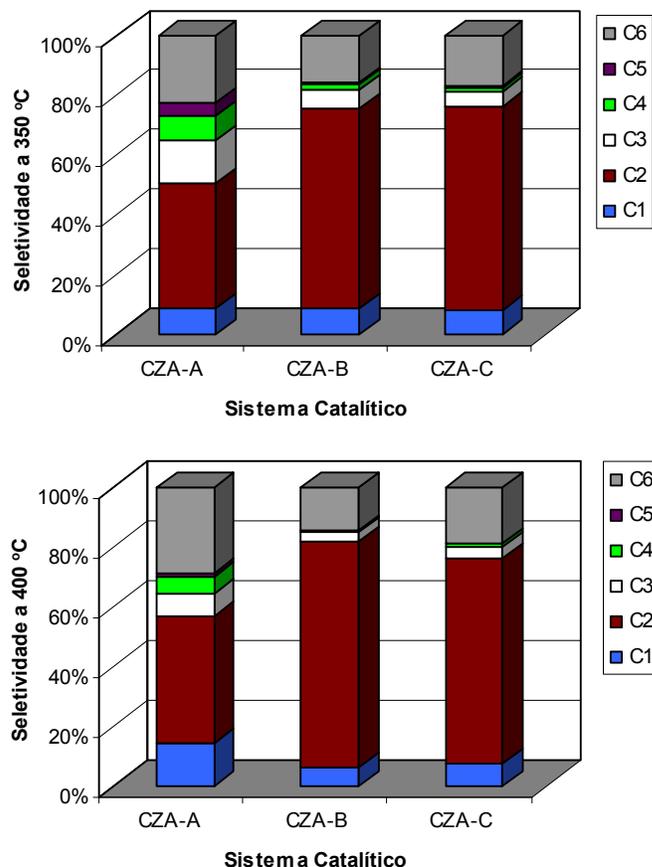


Figura 94. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 dos sistemas da família 6 a 350°C e 400°C (% carbono).

As diferenças encontradas nos sistemas desta família foram devido a mais de uma razão. Apesar de ser a acidez a variável a estudar, teores diferentes de área de cobre foram encontrados nestes sistemas. Combinados os efeitos de uma área menor de cobre metálico e uma diminuição seletiva da acidez os sistemas CZA-B e CZA-C mostraram-se menos eficientes que o sistema CZA-A. Esta diminuição na acidez ficou refletida principalmente na seletividade em DME que mostrou-se a menor entre todos os sistemas

estudados. A menor acidez total encontrada nestes sistemas favoreceu a formação na faixa de temperatura estudada, do etano em maior quantidade.

### 1.1.9.6. Influência do tipo de promotor no catalisador de síntese de metanol

O tipo de promotor não teve o efeito desejado desde que só foi possível colocar quantidades razoáveis de um deles ou seja do zircônio. Os três sistemas mostraram um aumento na conversão com o aumento da temperatura. Em 250°C, o sistema baseado em zircônio mostrou o pior desempenho, mas em 400°C mostrou-se um pouco melhor que os outros dois sistemas, fig. 95.

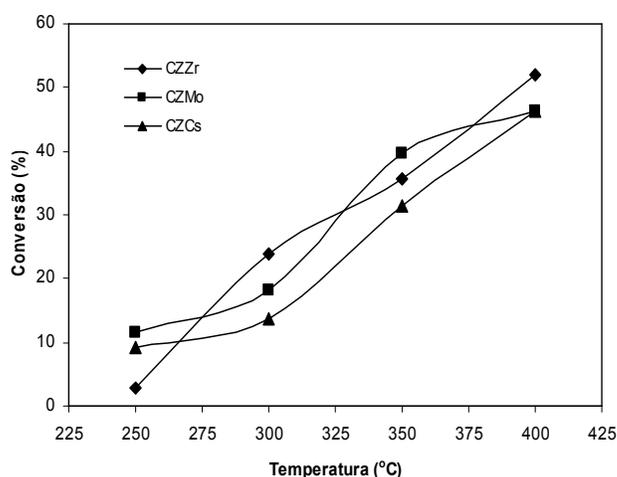


Figura 95. Influência do tipo de promotor no catalisador de síntese de metanol na conversão do gás de síntese, 2,1 MPa, W/F=4,8 g cat h/mol, H<sub>2</sub>/CO = 2/1.

Molibdênio e césio como promotores favoreceram a formação de hidrocarbonetos a baixa temperatura (250°C), no entanto, a acidez do zircônio favoreceu a formação nas condições de reação mostradas na legenda da fig. 95, a formação de DME. Em 300°C observou-se um aumento no rendimento de hidrocarbonetos. Este aumento também foi observado para o DME, principalmente no sistema CZZr. Nesta temperatura também se observou a formação de CO<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura em 350°C o rendimento em hidrocarbonetos continuou a aumentar mas o DME apresentou uma queda nos sistemas CZZr e CZMo. Em 400°C todos os sistemas mostraram um aumento no rendimento de hidrocarbonetos e uma queda quase total no rendimento em DME. A formação do CO<sub>2</sub> não apresentou grandes variações em temperaturas acima de 300°C, tabela 30.

Tabela 30. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> dos sistemas catalítico da família 6 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Rendimento dos produtos (%mol C)	Sistema Catalítico		
		CZZr	CZMo	CZCs
250	HC	1,0	11,6	9,3
	DME	1,9	0,0	0,0
	CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0
300	HC	8,4	9,6	12,2
	DME	14,9	8,2	1,2
	CO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,2
350	HC	34,3	38,1	28,1
	DME	0,8	0,9	2,9
	CO <sub>2</sub>	0,5	0,7	0,3
400	HC	51,5	45,9	45,8
	DME	0,0	0,0	0,1
	CO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,5

Etano, como na maioria dos sistemas, apresentou o maior rendimento em 250°C seguido do metano e hexano. Nesta temperatura a formação de propano, butano e pentano foi muito baixa. Com o aumento da temperatura (300°C) etano continua a ser o hidrocarboneto com maior seletividade e a formação de propano e butano aumentou nos sistemas CZZr e CZMo, fig. 96.

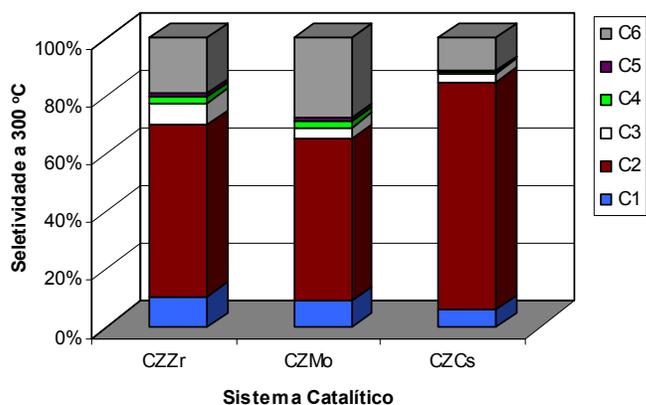
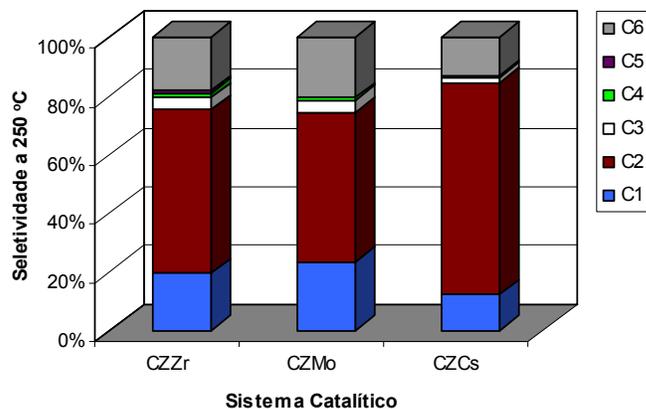


Figura 96. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 da família 6 a 250°C e 300°C (% carbono).

Com o aumento da temperatura (350°C), a formação de propano, butano e pentano aumentou para os sistemas CZZr e CZMo mas, em 400°C a formação destes produtos diminuiu. Etano foi o produto mais importante em ambas as temperaturas, a formação de metano se manteve quase constante e a do hexano foi um pouco maior no sistema CZMo, fig. 97.

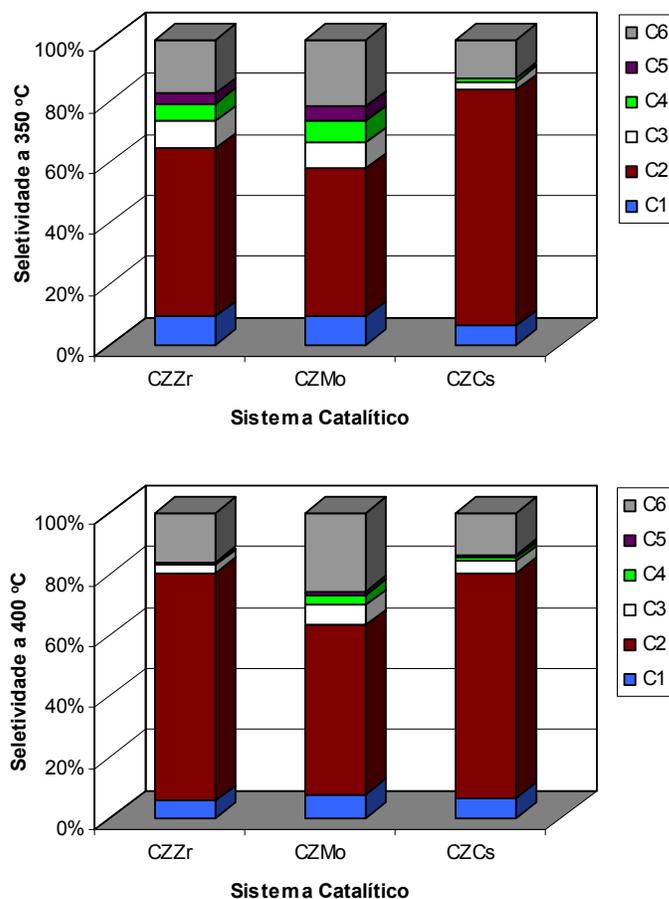


Figura 97. Distribuição dos hidrocarbonetos C5 a C6 e DME da família 6 a 350°C e 400°C (% carbono).

A influência do tipo de promotor foi mais evidente na seletividade. Apesar dos teores de césio e molibdênio serem menores que os planejados, acredita-se que as diferenças encontradas nestes sistemas se deva a sua presença, já que de fato teores destes metais foram encontrados na superfície como foi demonstrado pelos resultados de XPS. O césio teve um efeito mínimo no desempenho e seletividade do sistema híbrido, sendo favorecida, na faixa de temperatura estudada, a formação de hidrocarbonetos leves metano e etano (75-85%). Já o molibdênio em 350°C mostrou-se um pouco mais seletivo em propano, butano e pentano, no entanto em 400°C o molibdênio favoreceu a formação de hexano. As características benéficas do zircônio, já conhecidas, favoreceram a formação de DME, mostrando que o sistema baseado neste metal é de fato um bom catalisador para a síntese de DME, pela sua alta seletividade em DME em baixas temperaturas (250°C). Acima de 300°C, o alumínio continua

sendo o melhor terceiro elemento no sistema híbrido seja pelas suas características estruturais ou de resistência térmica.

Em geral, os resultados de seletividade em CO<sub>2</sub> foram coerentes com os encontrados por Asami (2004) e Li (2007), onde um aumento progressivo na seletividade com o aumento da temperatura e uma posterior queda após atingir os 300°C foi também encontrado na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese.

### 1.1.9.7. Influência da pressão

A influência da pressão na conversão do gás de síntese foi feita usando o sistema cass por se dispor de massa suficiente deste material para o teste. A maior pressão de reação a conversão do CO foi favorecida. Um aumento quase linear foi observado na faixa de pressão de 1,0 a 2,0 MPa, fig. 98. Estes resultados foram coerentes com os encontrados por Li (2007). Acima de 3,0 MPa o aumento na conversão não foi tão notável, com a conversão tendendo a estabilizar a partir desta pressão. A conversão do CO em 2,0 MPa mostrou-se diferente da obtida no teste de variação de temperatura a 350°C para o mesmo sistema catalítico (cass) feito na mesma pressão, provavelmente devido a diferença na razão W/F usada.

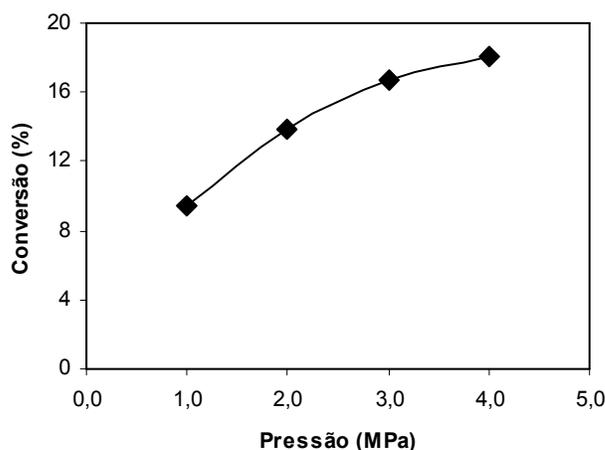


Figura 98. Desempenho do sistema híbrido cass como função da pressão de reação, H<sub>2</sub>/CO = 2; T = 350°C, W/F=2,0 g cat h/mol.

O rendimento em hidrocarbonetos aumentou com o aumento progressivo da pressão (1,0-4,0 MPa). A produção de éter dimetílico apresentou baixos teores devido a que na temperatura de reação empregada a formação do DME

não é favorecida. Com o aumento da pressão a formação de DME parece ser favorecida até 3,0 MPa, acima dessa pressão começa a diminuir. A formação de CO<sub>2</sub> continua a ser muito baixa nas condições de reação, tabela 31.

Tabela 31. Rendimento em hidrocarbonetos, DME e CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão.

Rendimento dos produtos (%mol C)	Pressão (MPa)			
	1,0	2,0	3,0	4,0
HC	8,6	12,0	14,6	16,7
DME	0,8	1,8	2,1	1,4
CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0

O aumento da pressão de reação também teve uma influência na distribuição dos produtos etano, propano, butano e pentano na faixa de pressão estudada (1,0-4,0 MPa). Em pressões baixas (1,0 MPa), uma maior seletividade em etano foi encontrada, com o aumento da pressão esta seletividade diminuiu gradualmente. Um comportamento contrario foi encontrado com o propano e butano, com o aumento da pressão a formação destes hidrocarbonetos foi favorecida. A formação de metano e hexano foi mantida quase constante na faixa de pressão estudada, fig. 99.

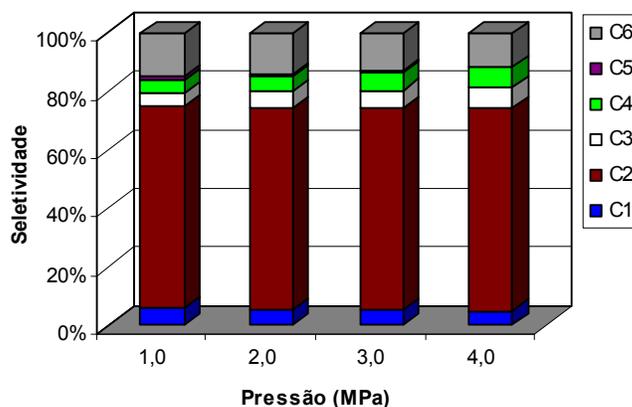


Figura 99. Distribuição dos hidrocarbonetos C1 a C6 como função da pressão.

#### 1.1.9.8. Estabilidade do catalisador híbrido

O teste de estabilidade foi conduzido num período de tempo de 1590 minutos (26,5 horas) nas condições observadas na legenda da fig. 100 usando o catalisador cass. Observou-se que a conversão aumentou rapidamente nos primeiros 20 minutos de reação e mostrou-se estável até aproximadamente 1500 min (25 horas) após esse tempo a conversão parece apresentar uma diminuição. Os diferentes valores de conversão encontrados no teste de estabilidade do

catalisador cass comparados com os encontrados na fig. 83 se deviram ao W/F empregado.

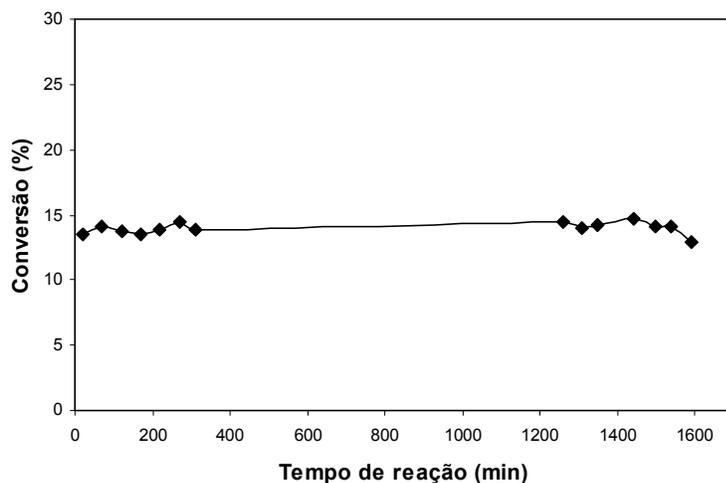


Figura 100. Desempenho do sistema híbrido cs como função do tempo,  $p = 2,1$  MPa;  $T = 350^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ;  $\text{W/F}=2$  g cat h/mol.

A seletividade também não apresentou variações ao longo do tempo de reação estudado, fig. 101. Já nos primeiros 20 minutos a seletividade se mostrou estável. A distribuição dos hidrocarbonetos é coerente com os resultados encontrados na fig. 85 que foi realizada na mesma temperatura, pressão e com o mesmo sistema catalítico.

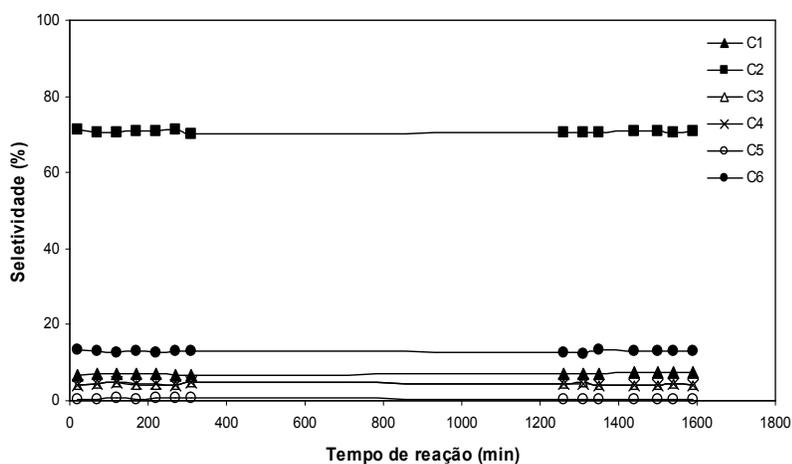


Figura 101. Seletividade em hidrocarbonetos e DME como função do tempo de reação.

### 1.1.9.9. Relação entre a razão acidez total/área de cobre metálico e a conversão

Na tentativa de entender que fator influencia diretamente o desempenho de um catalisador híbrido na síntese direta de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese foi feita a correlação entre a razão acidez total/área de cobre metálico (acidez/área) versus a conversão. A razão da escolha destas características catalíticas se deve a que, baseados na literatura, seria o cobre metálico o responsável da atividade do catalisador na síntese de metanol, etapa limitante do processo, e a acidez da zeólita a responsável pela transformação do metanol em hidrocarbonetos passando pela formação de DME. Na fig. 102, pode se observar que em razões baixas de acidez/área, não é possível determinar uma correlação direta desta razão com a conversão e acredita-se que as diferenças encontradas na faixa acidez/área de 0-0,3 se devam ao diferente grau de interação entre ambos os componentes como consequência dos diversos métodos de preparação usados. Acima de uma razão acidez/área de 0,3 parece existir uma diminuição na conversão sendo mais evidente nas temperaturas de reação de 350°C e 400°C. Em temperaturas menores esta relação não foi muito evidente.

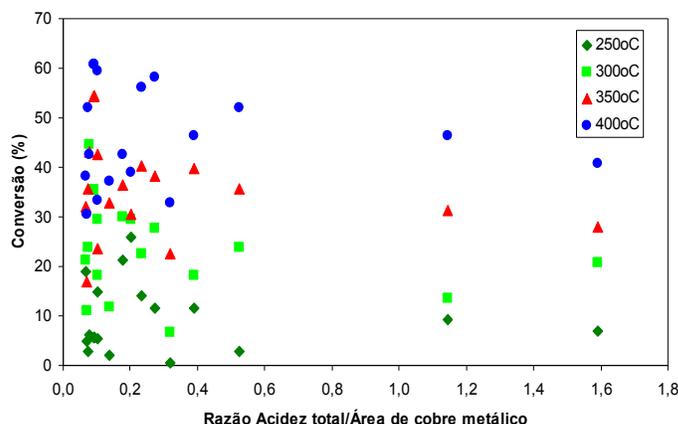


Figura 102. Relação entre a acidez total do catalisador híbrido ( $\text{mmol NH}_3/\text{m}^2 \text{ cat}$ )/área de cobre metálico ( $\text{m}^2/\text{g cat}$ ) vs. conversão.

Sendo a síntese de metanol a etapa limitante do processo direto de síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, um teor alto de área de cobre metálico favorece a conversão do gás de síntese inicialmente em metanol. A ausência de metanol nos resultados da atividade catalítica indicaria que todo o metanol formado foi convertido em DME. A transformação do éter dimetilico em hidrocarbonetos foi favorecida pela temperatura de reação. Pelos resultados

observados na fig. 102 podemos afirmar que a síntese de metanol é a etapa limitante do processo de síntese direta de hidrocarbonetos. A acidez disponível nos sistemas híbridos parece ter uma papel secundário desde que maiores conversões foram obtidas com baixas razões acidez/área, sinal de que nesses sistemas a acidez total por área de catalisador híbrido foi baixa.

Quando correlacionou-se a razão, número de sítios ácidos de Lewis determinados por infravermelho:área de cobre metálica com a conversão encontrou-se, principalmente em temperaturas acima de 250°C, um máximo na conversão em aproximadamente 0,2 (razão sítios ácidos de Lewis/área de Cu), fig. 103. Com o aumento desta razão a conversão diminuiu. Esta tendência ficou mais evidente quando se observa esta mesma correlação nos sistemas da família 5 que foi onde a acidez da zeólita foi alterada, fig. 104. A ausência de sítios ácidos de Bronsted na maioria dos sistemas não permitiu a correlação antes mencionada. Acredita-se que sítios ácidos de Bronsted não tem um papel predominante na síntese direta de gás de síntese em hidrocarbonetos.

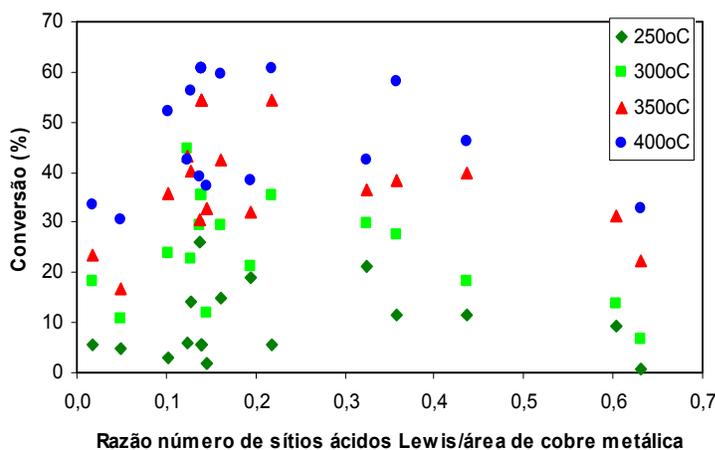


Figura 103. Relação entre a razão número de sítios ácidos de Lewis/área de cobre metálico vs. conversão para todos os sistemas híbridos.

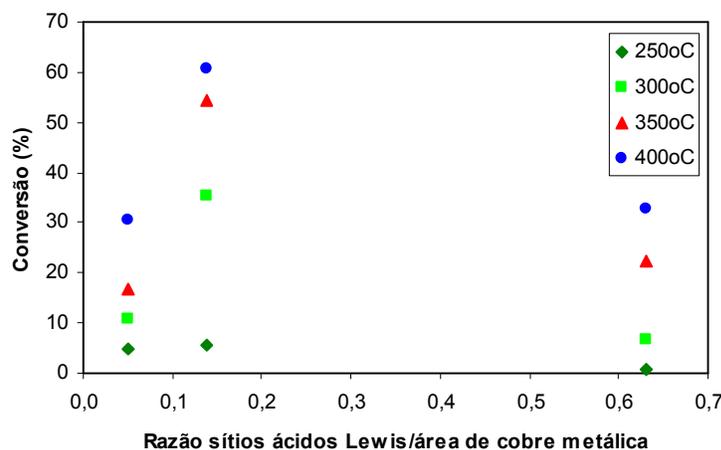


Figura 104. Relação entre a razão número de sítios ácidos de Lewis/área de cobre metálico vs. conversão para os sistemas híbridos da família 5.

Correlações entre a acidez total/área de cobre metálica versus a seletividade mostrou para o caso do etano que com o aumento desta razão um máximo foi observado em aproximadamente 0,25 em temperatura baixa (250°C). Nas outras temperaturas não houve muitas variações. Por outro lado, a seletividade em etano mostrou um claro aumento em todas as temperaturas com o aumento da razão acidez total/área de cobre metálica, fig. 105.

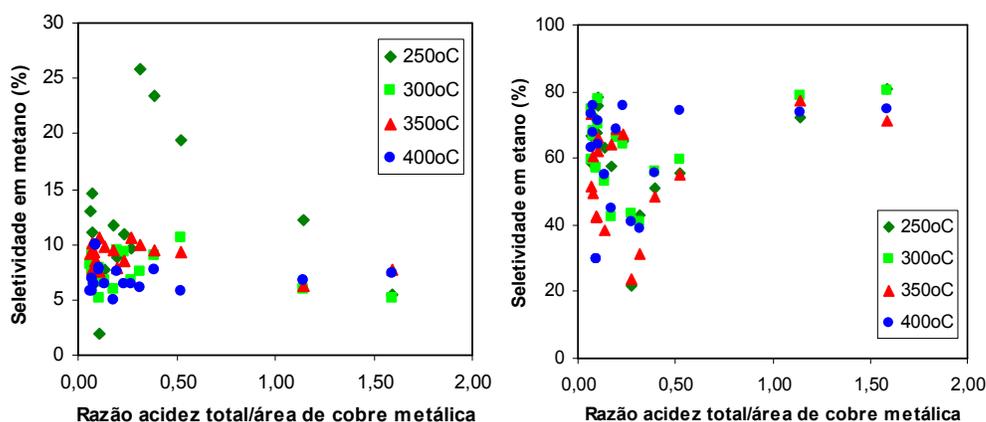


Figura 105. Relação entre a acidez total do catalisador híbrido ( $\text{mmol NH}_3/\text{m}^2 \text{ cat}$ )/área de cobre metálica ( $\text{m}^2/\text{g cat}$ ) vs. seletividade em metano e etano.

A seletividade em propano e butano também parece apresentar um máximo em aproximadamente 0,25 (acidez total/área de  $\text{Cu}^0$ ), fig. 106. Com o aumento desta razão a seletividade diminui. Esta tendência foi mais pronunciada na temperatura de reação de 350°C e um pouco menos em 300°C. Em 250°C e

400°C não houve nenhum aumento na seletividade com o aumento da razão acidez total/área de cobre metálica.

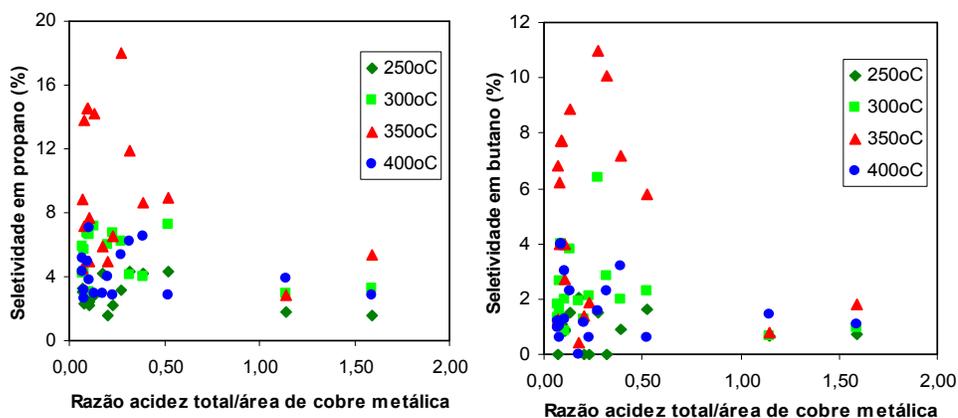


Figura 106. Relação entre a acidez total do catalisador híbrido ( $\text{mmol NH}_3/\text{m}^2 \text{ cat}$ )/área de cobre metálico ( $\text{m}^2/\text{g cat}$ ) vs. seletividade em propano e butano.

Os resultados da fig.107 mostrou que na faixa da temperatura de 300°C a 350°C a seletividade em pentano parece apresentar um máximo na razão acidez total/área de cobre metálica em aproximadamente 0,3 e a seletividade em hexano em toda a faixa de temperatura estudada parece também apresentar um máximo em aproximadamente 0,35. Altas razões, acidez total/área de  $\text{Cu}^0$ , onde a acidez é predominante, a formação de hidrocarbonetos na faixa do GLP não é favorecida.

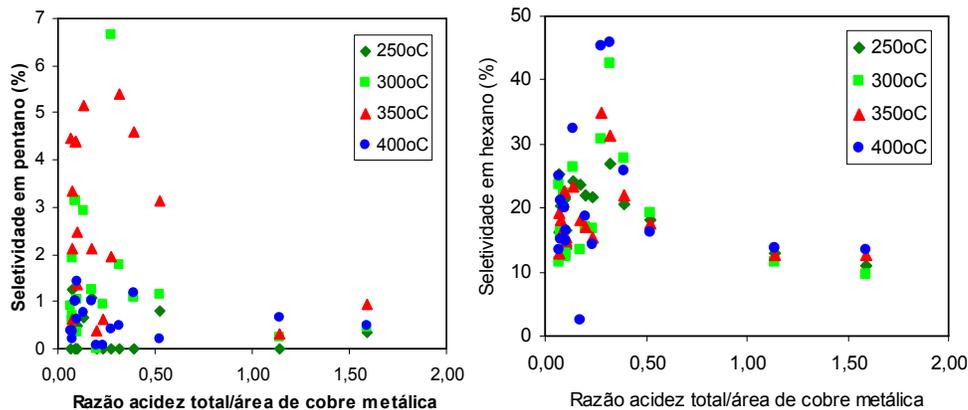


Figura 107. Relação entre a acidez total do catalisador híbrido ( $\text{mmol NH}_3/\text{m}^2 \text{ cat}$ )/área de cobre metálico ( $\text{m}^2/\text{g cat}$ ) vs. seletividade em pentano e hexano.

Baixas razões de acidez total/área de  $\text{Cu}^0$ , onde a área de cobre metálico é predominante, a formação de hidrocarbonetos na faixa do GLP é favorecida principalmente na temperatura de  $350^\circ\text{C}$ .