



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Sistemas de Processos Químicos e Informática

“Decomposição do Metanol sobre Catalisadores de Paládio Suportados”

Autor: Alberto Magno Menezes Vieira

Orientadora: Profa. Dra. Elizabete Jordão

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Outubro / 1995



BAE	BC
NAMADA:	T/UNICAMP
	V.673d
Ex.	
BO BC	26776
	667196
	D X
	11.00
	08 02 96
PD	

CM-00093099-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

V673d Vieira, Alberto Magno Menezes
Decomposição do metanol sobre catalisadores de
paládio suportados / Alberto Magno Menezes Vieira.--
Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientadora: Elizabete Jordão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Paládio. 2. Metanol. 3. Catalisadores de paládio.
4. Catalisadores de cobre. 5. Catálise heterogênea. 6.
Suportes de catalisadores. I. Jordão, Elizabete.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado apresentada pelo Engenheiro Químico Alberto Magno Menezes Vieira em 25 de outubro de 1995 e aprovada pela Banca Examinadora.

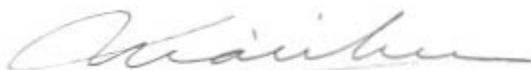


Profa. Dra. Elizabeth Jordão
Orientadora

Dissertação defendida e aprovada, em 25 de outubro de 1995, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Prof. Dra. Elizabete Jordão



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

A meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Elizabete Jordão, o meu sincero agradecimento pela sua dedicada orientação, incentivo e apoio em cada etapa de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes pelo apoio profissional e por sua participação na Banca Examinadora.

Ao Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi pela amizade e por sua participação na Banca Examinadora.

Aos Prof. Dr. Osvaldo Luiz Alves, Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem e Prof. Dr. Fernando Galembeck do Instituto de Química/UNICAMP pela autorização do uso dos equipamentos de Difração de Raios-X, Medida de área superficial e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos Prof. Dr. Celso Davanzo, Prof. Dr. Nivaldo Bacan do Instituto de Química/UNICAMP e à Profa. Dra. Íris C. Torriani do Instituto de Física/UNICAMP pela orientação na interpretação dos resultados de Espectroscopia de Infra-vermelho e Difração de Raios-X.

Aos professores da FEQ pela dedicação, apoio e orientação, durante a realização do Curso de Mestrado.

Aos técnicos, Rosana, Eliana, Neusa, Helena, Wagner, Raquel, Aparecida, e em especial a Sandro P. Zela pela amizade e ajuda durante a realização dos experimentos.

Aos colegas do LDPC, Antonio Benedito da Silva, pela orientação e ajuda durante a realização dos experimentos e Marco André Fraga, pela participação nas análises de Espectroscopia de Infra-vermelho. A eles e aos demais colegas, Cesar, Onélia, Valéria, Alexandre, Emerson, e Arislete a expressão de minha gratidão e também pela amizade.

Ao estagiário Thiago Bernardi pela ajuda na confecção dos desenhos apresentados neste trabalho.

Aos colegas da FEQ, pelo convívio alegre e solidário.

Aos amigos, Jailton, Roberto, Romildo e Ronaldo, pelo apoio e amizade.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro na forma de bolsa de estudos.

Aos funcionários da FEQ e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha avó Bernadete Lourdes de Menezes, minha mãe Magnólia Menezes Vieira e minha tia Maria Carmen Menezes, que sempre me apoiaram.

**“Eu pensava ter dado um grande passo para a frente
e percebo que, na verdade apenas ensaiei os tímidos
primeiros passos de uma longa marcha.”**

Gadard

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1 - Síntese do metanol sobre catalisadores de paládio suportados	06
II.1.1 - Introdução	06
II.1.2 - Efeito do suporte	07
II.1.3 - Efeitos morfológicos	11
II.1.4 - Influência dos promotores	12
II.1.5 - Seletividade	17
II.1.6 - Teorias correntes	18
II.1.7 - Comparação com um catalisador comercial	20
II.2 - Catalisadores bimetálicos: Pd-Cu	22
II.3 - Decomposição do metanol sobre catalisadores Cu:Zn	23
II.4 - Decomposição do metanol sobre catalisadores de paládio	26
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	
III.1 - Introdução	29
III.2 - Formulação e preparação dos catalisadores	29
III.2.1 - Seleção do teor do agente ativo	29
III.2.2 - Seleção do precursor do agente ativo	30
III.2.3 - Seleção do método de preparação	31
III.2.4 - Preparação dos catalisadores	31

III.3 - Caracterização dos catalisadores	33
<i>III.3.1 - Técnicas de análise físico-Químicas</i>	35
III.4 - Ensaio Catalítico	50
<i>III.4.1 - Montagem experimental</i>	50
<i>III.4.2 - Ativação do catalisador</i>	53
<i>III.4.3 - Técnica experimental</i>	53

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Introdução	56
IV.2 - Absorção atômica	56
IV.3 - Área superficial específica (Método de BET)	57
IV.4 - Redução à temperatura programada (TPR)	58
IV.5 - Análise termogravimétrica (TGA)	63
IV.6 - Espectroscopia de infra-vermelho (IR)	69
IV.7 - Difração de raios-X (XRD)	73
IV.8 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	75
IV.9 - Ensaio Catalítico	76

V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

84

APÊNDICE

Fatores de Correção	89
---------------------	----

ANEXO

Fichas ASTM de Difração de Raios-X	94
------------------------------------	----

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo quantitativo da reação de decomposição do metanol utilizando os catalisadores Pd/Al₂O₃(5/95), Pd/La₂O₃(5/95) e Pd-Cu/La₂O₃ (5% de Pd+Cu, razão molar Pd/Cu = 1/1), visando contribuir para um melhor entendimento do mecanismo da reação de síntese do metanol.

O método de preparação dos catalisadores utilizado foi o da impregnação semi-úmida. Os catalisadores foram caracterizados através dos métodos: Absorção atômica, método de BET, redução à temperatura programada, análise termogravimétrica, Espectroscopia de Infra-vermelho, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Para os ensaios analíticos, o metanol foi vaporizado em saturadores, arrastado pelo gás argônio e a composição efluente do reator analisada por cromatografia gasosa em linha.

Os resultados experimentais obtidos mostram que o metanol se decompõe, numa faixa de temperatura entre 488 e 578 K (215 e 305 °C) e pressão diferencial de 0,5 bar, para formar essencialmente H₂, CO, CO₂, CH₄ e DME em diferentes proporções para os vários catalisadores.

A análise dos resultados obtidos mostra ser possível relacionar as reações de síntese e decomposição do metanol pelo fato do mecanismo de ambas as reações ser formado pelos mesmos intermediários, conforme previsto pelo princípio da reversibilidade microscópica.

ABSTRACT

In the present work a quantitative study was done, concerning the methanol decomposition reaction using Pd/Al₂O₃(5/95), Pd/La₂O₃(5/95) and Pd-Cu/La₂O₃(5% Pd+Cu, molar ratio Pd/Cu=1/1), aiming to bring some contribution toward a better understanding of the mechanism of the methanol synthesis reaction.

These catalysts were prepared by semi-wet impregnation. Technical support to the preparation stage was given through several characterization tests, which included Atomic absorption, BET studies, Temperature programmed reduction, Thermogravimetric analysis, Infra-Red Spectroscopy, X-ray diffraction and Scanning electron microscopy.

Methanol was vaporized in bubblers and carried by argon gas and the composition of the reactor's effluent stream was analysed by gas chromatography.

The experimental results obtained shows that the methanol, between 488-578 K (215-305 °C) temperature range and 0,5 bar differential pressure, decomposes giving essentially H₂, CO, CO₂, CH₄ and DME.

An analysis of the results shows that it is possible to conciliate the synthesis and decomposition of the methanol by the fact that both reaction are formed by the same intermediate products, just as it is imposed by the Microscopic Reversibility Principle.

1

Introdução

A síntese do metanol é um processo de grande importância industrial, desde que o metanol pode ser convertido a uma extensa gama de outros produtos, entre os quais destacam-se a produção de hidrocarbonetos (etileno, propeno e sobretudo gasolina), a produção de ácido acético e anidrido acético, a produção de proteínas e o uso como combustível.

A mistura reagente normalmente empregada ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$) pode levar a um grande número de reações termodinamicamente possíveis. Por isto, esta reação requer um catalisador seletivo que execute rapidamente a hidrogenação do CO a álcool metílico.

O desenvolvimento de um catalisador para a síntese do metanol a partir de CO e H_2 ocorreu durante a primeira metade deste século, quando a catálise começou a desempenhar um papel importante na indústria química. Pelo processo BASF, sob um catalisador de $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, à temperatura de operação de 673 K (400 °C) e pressão de 200 bar, eram produzidos simultaneamente quantidades significativas de álcoois superiores e saturados, assim como hidrocarbonetos insaturados.

A atividade e conseqüentemente a pressão e a temperatura na qual os catalisadores de síntese do metanol operam, sofreram drásticas mudanças nos últimos tempos, as quais culminaram na comercialização dos processos ditos de baixa pressão (processo ICI), operando a pressões menores que 100 bar. Os catalisadores de baixa pressão invariavelmente contém Cu, ZnO depositados em Al_2O_3 ou Cr_2O_3 .

As desvantagens no uso destes catalisadores de Cu são poucas mas significativas: baixa resistência a choques térmicos e uma extrema sensibilidade a S^- e Cl^- , o que requer uma cuidadosa purificação do gás de síntese. Os catalisadores de baixa pressão contendo Cu, embora tenham sido extensivamente estudados nos últimos anos ainda geram controvérsias entre os diferentes pesquisadores em aspectos como a importância do CO_2 e H_2O no gás de síntese, as espécies intermediárias que se desenvolvem à superfície do catalisador e finalmente a própria função do Cu nestes catalisadores.

Todos estes aspectos estudados para os catalisadores Cu/ZnO, visando um melhor entendimento da sua situação vem se estendendo hoje também ao estudo de novos catalisadores para a reação de síntese, como ZrO₂, Pd suportado, Pt suportada, Rh e outros, dos quais o Pd parece ser o mais promissor, podendo ser uma alternativa para os catalisadores à base de Cu.

Além de constatarem a potencialidade do Pd em promover a hidrogenação do CO a metanol com alta seletividade, algumas pesquisas têm revelado que a atividade e a seletividade deste metal sofrem a influência de uma série de fatores, tais como o precursor usado, a dispersão do metal e a natureza do suporte.

Dentre os suportes mais benéficos para as propriedades catalíticas do Pd em relação à reação de síntese do metanol, encontra-se o La₂O₃. Inicialmente atribuiu-se a influência do suporte como sendo uma função de sua maior ou menor acidez, considerando-se que suportes básicos, como o La₂O₃, favoreceriam a formação de metanol, enquanto que suportes ácidos, como Al₂O₃, direcionariam a reação no sentido da formação de metano. Posteriormente outros autores demonstraram que a influência do suporte era devida à existência ou não de uma interação metal-suporte.

As dificuldades em se trabalhar com um sistema CO/H₂ a alta pressão no estudo da síntese do metanol tem levado os pesquisadores ao estudo da reação inversa da síntese, a decomposição do metanol sobre catalisadores à base de Cu/ZnO com o objetivo de analisar o mecanismo da reação de síntese, sem o inconveniente de se trabalhar a altas pressões.

A literatura a respeito da decomposição do metanol sobre o sistema Cu/ZnO é numerosa, o que não acontece com o sistema Pd/La₂O₃, restrita no geral ao estudo das características físico-químicas destes catalisadores ou da atividade para a reação de síntese.

Deste modo, o presente trabalho se propõe a:

- Obter informações dos catalisadores através dos diferentes métodos de caracterização físico-química;

- Fazer um estudo da reação de decomposição do metanol procurando determinar os produtos da reação a fim de obter informações indiretas que possam contribuir para a melhor compreensão do mecanismo da reação de síntese.

2

Revisão
Bibliográfica

II.1 - SÍNTESE DO METANOL SOBRE CATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADOS

II.1.1 - Introdução

Na conversão do gás de síntese a produtos químicos e combustíveis como a gasolina, o metanol pode se tornar um intermediário importante. A produção de substâncias químicas tais como formaldeído e ácido acético a partir do metanol está sendo atualmente realizada em escala industrial. Além disso, a produção seletiva de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, a partir do metanol sobre as zeólitas ZSM-5, está bem estabelecida. Esta descoberta, em particular, tem retomado o interesse na formação catalítica do metanol a partir do gás de síntese.

Os catalisadores industriais para a síntese do metanol a baixa pressão são compostos de misturas de cobre e óxido de zinco depositados sobre Cr_2O_3 ou Al_2O_3 . Demonstrou-se recentemente que o paládio suportado também pode ser ativo para a síntese do metanol, embora a atividade e seletividade seja altamente dependente do tipo de suporte e, em certos casos, da presença de promotores. Um estudo realizado por POUTSMA et al. (1978) mostrou que o paládio suportado sobre sílica Davison grau 57 era ativo sob condições normais de síntese do metanol, e o trabalho de ICHIKAWA (1979), que foi realizado à pressão atmosférica, indicou uma forte influência do suporte. Além disso, KIKUSONO e colaboradores (1981) foram os primeiros a mostrar que certos íons de metais alcalinos funcionavam como promotores para a síntese do metanol. Alguns dos efeitos mais intensos suporte-promotor que foram observados na catálise heterogênea influenciam esta reação. É importante compreender a origem destes efeitos não apenas para aperfeiçoar o potencial comercial destes catalisadores, mas também adquirir uma compreensão mais ampla das interações metal-suporte e promotor conforme eles relacionam o catalisador através do metal suportado.

II.1.2 - Efeito do suporte

Continuando o trabalho introdutório de ICHIKAWA (1979), RYNDIN e colaboradores (1981) realizaram um estudo sistemático da reação de síntese do metanol sobre óxidos metálicos apresentado na Tabela II.1. Exceto para o catalisador Pd/SiO₂ (II), todas as amostras foram preparadas pela adição do paládio como Pd(π -C₃H₅)₂. O catalisador Pd/SiO₂(II), obtido pela Union Carbide, foi preparado a partir de PdCl₂.

Tabela II.1 - Propriedades catalíticas do paládio suportado e não suportado

Catalisador	conv.% CO	Turnover (x10 ³ s ⁻¹)			S(%)		
		CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₄
Pd black	0,01	0,60	0	0,07	75,0	0	8,8
0,3% Pd/MgO	0,1	7,70	0,10	0,02	98,4	1,2	0,3
0,2% Pd/ZnO	0,4	8,40	0	0,01	99,8	0	0,1
1,5% Pd/Al ₂ O ₃	0,1	2,61	4,92	0,26	33,2	62,7	3,3
0,2% Pd/La ₂ O ₃	0,5	99,10	0	0,50	99,0	0	0,5
1,5% Pd/SiO ₂ (I)	0,1	2,33	0	0,08	91,6	0	3,4
7,9% Pd/SiO ₂ (II)	1,5	18,51	0	0,28	98,3	0	1,5
0,5% Pd/TiO ₂	0,3	4,20	0,81	4,00	44,1	8,6	42,1
0,3% Pd/ZrO ₂	0,7	11,40	0,07	3,40	74,7	0,5	22,3

Condições de reação: T = 250 °C; P = 10 bar; H₂/CO = 3; Q = 200 cm³ (CNTP)/min.

Os catalisadores foram avaliados em um micro reator tubular operando sob condições de fluxo contínuo a 10 bar. A atividade específica (Turnover) para a síntese do metanol decresceu na ordem Pd/La₂O₃>>Pd/ZrO₂>Pd/ZnO≅Pd/MgO>Pd/TiO₂>Pd/Al₂O₃≅Pd/SiO₂(I)>>Pd black. A seletividade para a síntese do metanol foi maior para Pd/MgO, Pd/ZnO, Pd/La₂O₃ e Pd sobre sílica, com cada um destes

apresentando uma seletividade maior que 90%. Nota-se que o catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou uma atividade considerável para a formação de dimetil éter. O catalisador Pd/SiO₂(II) foi muito mais ativo do que o catalisador sobre SiO₂(I), no entanto, é difícil distinguir a função do íon Cl⁻ a partir dos catalisadores com diferente graus de sílica. Como um exemplo de síntese do metanol sobre um suporte não óxido, POELS et al. (1981) afirmaram que o paládio sobre carbono ativo possuía uma atividade muito maior do que a de seus catalisadores Pd/SiO₂.

Outros exemplos evidentes do efeito do suporte são obtidos quando se compara a atividade da síntese do metanol sobre catalisadores que possuam a mesma composição química nominal. Um exemplo deste efeito do suporte foi apresentado por FAJULA et al. (1982) para o Pd (a partir do PdCl₂) sobre vários tipos de SiO₂, que é geralmente visto como um material de interação fraca. Três tipos de sílica foram comparadas neste estudo: [SiO₂(57)] Davison grau (57), que foi o mesmo material usado por POUTSMA et al. (1978) e por RYNDIN et al. (1981); [SiO₂(01)] Davison grau (01) e grau M5 Cab-O-Sil. As propriedades destas sílicas estão apresentadas na Tabela II.2. Conforme mostra a Tabela II.3, o paládio suportado sobre estes três tipos de sílica apresentou atividades notavelmente diferentes para a produção de metanol, embora dentro de um fator de dois o "Turnover" para a formação de metano tenha sido o mesmo. Os resultados obtidos para o paládio sobre zeólitas também foram incluídos. Os experimentos com a sílica gel foram repetidos usando outro grupo de SiO₂(01), e uma atividade específica moderada para a síntese do metanol foi observada após 36 horas sobre fluxo equivalente a 20% da atividade para o catalisador SiO₂(57). Todas as reações acima foram realizadas a P ≥ 10 bar; contudo usando técnicas analíticas modernas é possível acompanhar a formação de metanol a aproximadamente 1 bar. Sob estas condições de baixa pressão KIKUZONO e colaboradores (1981) observaram que um catalisador preparado pela impregnação do SiO₂ Aerosil com Pd(NH₃)₄Cl₂ era inativo para a formação do metanol, embora pequenas quantidades de metano tenham sido produzidas.

Tabela II.2 - Propriedades físicas dos suportes

Designação	Pureza (SiO ₂ %)	Área da superfície (m ² /g)	Tamanho dos grãos (Mesh)	Diâmetro do poro (Å)	Densidade (g/cm ³)	pH (4% em peso H ₂ O)
[SiO ₂ (01)] Davison grau 01 ^a	99,5	750	3-8	22	0,6	3,6-3,9
[SiO ₂ (57)] Davison grau 57 ^b	99,5	300	6	150	0,4	6,3-6,7
[Cab-O-Sil] Sílica fumed M5 ^c	99,8	200	~300	140	0,2 ^d	3,8-4,2

^a Al, S, Ti, Ca < 0,02 peso%, Fe = 0,006 peso%.

^b Al, S, Ti < 0,02 peso%, Ca = 0,06 peso%, Fe = 0,005 peso%.

^c Al, S, Ti, Ca < 0,02 peso%, Fe = 0,0003 peso%.

^d Densidade do catalisador impregnado.

A literatura sobre o Pd/Al₂O₃ sugere que variações semelhantes na atividade para o metanol possam existir com este suporte. POUTSMA et al. (1978) publicaram que a pressões consideravelmente altas (~1000 bar) o Pd sobre γ -Al₂O₃ era aproximadamente 60% tão ativo para a síntese do metanol quanto o catalisador ativo Pd/SiO₂. Eles também observaram a formação de pequenas quantidades de ácido acético, mas não deram informação sobre a produção de dimetil éter. O trabalho de RYNDIN e colaboradores (1981), descrito acima, também foi realizado com o Pd sobre γ -Al₂O₃, e, conforme o esperado para um catalisador ácido, o metanol formado foi extensivamente convertido a dimetil éter. Ao contrário, com Pd sobre η -Al₂O₃, preparado a partir de PdCl₂, VANNICE & GARTEN (1979)

observaram uma boa atividade para a síntese do metano, mas a 573 K (300 °C) e 20 bar nenhum metanol ou dimetil éter foram identificados. VANNICE repetiu estes experimentos a temperaturas mais baixas e encontrou produtos oxigenados; no entanto, as variações para o paládio sobre os dois tipos de alumina não foram tão grandes quanto com o paládio sobre alguns tipos de sílica.

Tabela II.3 - Atividade e seletividade dos catalisadores de paládio

Catalisador	Taxa ^a de consumo de CO (Moles h ⁻¹ kg ⁻¹ de catalisador)	Seletividade ^a (Mol%)			N × 10 ⁵ ^b	
		CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	N _{CO}	N _{CH₄}
I 2,4% PdNaY	0,08±0,03	100	----	----	12±4	12±4
II 5,4% PdHY	1,15±0,01	98	2	traço	42±3	41±3
III 1,7% Pd/SiO ₂ (01)	0,06±0,03	100	----	----	1,7±0,8	1,7±0,8
IV 4,8% Pd/SiO ₂ (01)	0,07±0,03	100	----	----	1,1±0,4	1,1±0,4
V 4,6% Pd/SiO ₂ (57)	1,56±0,01	3,5	96,5	----	18,8±0,1	0,65±0,02
VI 3,8% Pd/Cab-O-Sil	0,935±0,01	24	75	1	5,1±0,1	1,2±0,02

^a 280 ± 5 °C; 15 bar; H₂/CO (2,8-2,4), Velocidade espacial = 1.200 ± 200 h⁻¹.

^b N = Moléculas consumidas (ou produzidas)/ Sítio do metal × Seg (Turnover).

As atividades de alguns catalisadores preparados a partir de Na₂PdCl₄ estão apresentadas na Tabela II.4. A alumina foi claramente o catalisador mais ativo para a síntese do metanol, formando muito pouco dimetil éter. Ao contrário, a sílica-alumina foi muito ativa para todos os oxigenados, porém a acidez do catalisador prevaleceu e a maior parte do metanol foi convertido a dimetil éter.

Tabela II.4 - Reações^a do CO + H₂ a 453 K (180 °C) sobre catalisadores suportados derivados do Na₂PdCl₄.

Suportes	Teor de Pd	Redução com H ₂		Taxas ^b de formação do produto				S CH ₃ OH
	(peso%)	Temp. (°C)	Tempo (h)	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃ ^c	CH ₄	CO ₂	(moles %)
Sílica	5,0	500	5	5,39	0,00	0,11	0,53	89,0
Sílica-alumina Si/Al = 2,1	5,9	300	2	17,4	34,2	2,9	0,14	94,0
Alumina	5,0	400	2	45,2	0,60	2,4	0,56	94,0
NaY-Zeólita Si/Al = 2,4	5,9	450	5	9,1	1,00	0,20	0,00	98,0

^a P(H₂) = 0,39 bar, P(CO) = 0,20 bar, em sistema de circulação fechado (ca. 250 cm³) com “traps” resfriados por nitrogênio líquido.

^b cm³ (CNTP)/(grama de catalisador×h).

^c Dimetil éter

II.1.3 - Efeitos morfológicos

Os efeitos morfológicos foram considerados em dois níveis:

- 1) a influência da dispersão ou o tamanho médio da partícula sobre a atividade e;
- 2) a influência dos planos específicos do cristal sobre a atividade.

HICKS e colaboradores (1984a) investigaram o efeito da dispersão sobre a atividade específica para a formação de metanol e metano. Para a síntese do metanol a atividade não variou dentro do erro experimental para uma faixa de dispersão de 10 a 30%; ao passo que, para esta mesma faixa a atividade para a formação de metano diminuiu de um fator maior que dois. Observou-se também que a atividade

específica para a síntese do metanol não era uma função da dispersão sobre a faixa de 16 a 27% de dispersão com o catalisador Pd/SiO₂(01).

Embora nenhum dado sobre o monocristal esteja disponível para mostrar a atividade específica para a síntese do metanol como uma função dos planos da superfície do Pd, HICKS e colaboradores (1984a) utilizaram com sucesso o espectro infra-vermelho do CO adsorvido para deduzir as quantidades relativas dos planos Pd(100) e Pd(111) que existem quando o metal está suportado sobre La₂O₃. Além do CO linearmente ligado que apresenta uma banda a 2055 cm⁻¹, existem formas de CO ligados em ponte com bandas em 1965 e 1920 cm⁻¹. A última banda aumenta durante o progresso da reação de síntese. Por comparação com o espectro infra-vermelho do CO adsorvido sobre os monocristais de Pd, estas duas espécies ligadas em ponte são atribuídas ao CO adsorvido sobre as superfícies Pd(100) e Pd(111), respectivamente. Comparando as intensidades destas bandas de infra-vermelho com a atividade específica para a síntese do metanol estes autores concluíram que os planos Pd(100) são 2,8 vezes mais ativos que os planos Pd(111).

II.1.4 - Influência dos promotores

A atividade catalítica do paládio não é apenas afetada pela natureza do suporte, mas também pela adição de alguns outros elementos. Isto foi inicialmente observado por KIKUZONO e colaboradores (1981), que adicionaram metais alcalinos na forma de complexos do tipo M₂PdCl₄ (M = metal alcalino); isto é, o metal alcalino foi introduzido como um complexo com o paládio. A partir dos dados da Tabela II.5 é evidente que ambos Li⁺ e Na⁺ aumentaram imensamente a atividade para a formação do metanol, embora K⁺, Br⁺ e Cs⁺ tivessem apresentado um efeito relativamente pequeno sobre a atividade. Geralmente o aumento da atividade é dado pela seqüência Li⁺>Na⁺ >>K⁺>Rb⁺>Cs⁺. O efeito positivo do Li⁺ e Na⁺ também foi observado com outros catalisadores.

Durante a operação a altas pressões, confirmou-se o aumento da atividade sobre os catalisadores formados a partir dos complexos M₂PdCl₄ onde M = Li ou

Na. Após impregnação com estes complexos, ambos os suportes $\text{SiO}_2(01)$ e $\text{SiO}_2(57)$ deram origem a catalisadores ativos.

Apesar de KIKUZONO e colaboradores terem descoberto que a impregnação do catalisador $\text{Pd/SiO}_2\text{-II}$ com NaOH ou NaCl não promove um aumento da atividade, observou-se que tratando um catalisador $\text{Pd/SiO}_2(01)$ pré-reduzido com Li_2CO_3 ou Na_2CO_3 a atividade para a síntese do metanol é enormemente melhorada. Além disso, a adição de Li_2CO_3 a $\text{SiO}_2(01)$ antes da impregnação com PdCl_2 levou a um catalisador mais ativo desta série. De fato, conforme mostra a Tabela II.6, a adição de Li_2CO_3 ao catalisador $\text{Pd/SiO}_2(01)$ pode torná-lo sete vezes mais ativo do que o catalisador $\text{Pd/SiO}_2(57)$ que não contém Li^+ . Conforme observado por KIKUZONO e colaboradores (1981), o efeito do Na^+ é menor do que o Li^+ .

Tabela II.5 - Efeitos dos cátions de metais alcalinos na reação^a $\text{CO} + \text{H}_2$ sobre catalisadores de Pd(5% em peso) suportados em sílica.

Catalisadores ^b	CO ^a à temp. ambiente ($\text{cm}^3/\text{g cat.}$) (CNTP)	Taxa de formação de produtos ($\times 10^{-2}$) ^c				Seletividade para o metanol (%)
		CH_3OH	CH_4	C_2	CO_2	
$\text{Pd/SiO}_2(\text{II})$	0,40	0,15	0,11	0,00	0,04	49,6
Pd-Li/SiO_2	1,06	6,93	0,06	0,01	0,31	94,7
Pd-Na/SiO_2	1,14	5,39	0,11	0,02	0,53	89,0
Pd-K/SiO_2	0,43	0,07	0,00	0,00	0,01	43,1
Pd-Rb/SiO_2	0,49	0,00	0,01	0,00	0,07	0
Pd-Cs/SiO_2	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0

^a Temperatura de reação = 180 °C, $P(\text{H}_2) = 0,39$ bar, $P(\text{CO}) = 0,20$ bar, em sistema de circulação fechado (ca, 250 cm^3) com "traps" resfriados por nitrogênio líquido.

^b Os catalisadores foram pré-tratados com hidrogênio por poucas horas a 500 °C.

^c cm^3 (CNTP)/(grama de catalisador \times h).

Tabela II.6 - Atividade e seletividade do Pd (5%) sobre sílica.

Precursor/Suporte (+ promotor)	Taxa ^a de formação (moles/Kg.h de cat.)		Selet. p/ CH ₃ OH (mol %)
	CH ₃ OH	CO ₂	
Pd/SiO ₂ (57)	0,73	0,06	92
Li ₂ PdCl ₄ /SiO ₂ (57)	3,51	0,05	99
PdCl ₂ /SiO ₂ (57) ^b + Li ₂ CO ₃	1,78	0,13	93
PdCl ₂ /SiO ₂ (57) ^c + Li ₂ CO ₃	4,58	0,07	98
Pd/SiO ₂ (01)	0,36	----	100
Li ₂ PdCl ₄ /SiO ₂ (01)	1,84	0,12	94
PdCl ₂ /SiO ₂ (01) ^b + Li ₂ CO ₃	2,31	0,26	90
PdCl ₂ /SiO ₂ (01) ^c + Li ₂ CO ₃	4,97	0,30	94
PdCl ₂ /SiO ₂ (01) + Na ₂ CO ₃	0,97	0,04	96

^a 225 °C; 16 bars; H₂/CO = 2,2 a 2,4; velocidade espacial = 5000 h⁻¹; 30 a 36 h de tempo de reação.

^b Li₂CO₃ adicionado ao Pd/SiO₂ após a etapa da redução.

^c Li₂CO₃ adicionado ao Pd/SiO₂ antes da impregnação com PdCl₂.

DRIESSEN e colaboradores (1983) igualmente observaram que Mg⁺² e La⁺³ são promotores eficientes para os catalisadores Pd/SiO₂ e que eles aumentam a atividade e a seletividade para a formação do metanol, ou em alguns casos dimetil éter. Os catalisadores contendo Mg⁺² foram preparados pela impregnação do SiO₂ com soluções de PdCl₂ e Mg(NO₃)₂ ou MgCl₂. Da mesma maneira, o La₂O₃ foi dissolvido em HCl e misturado com PdCl₂. Conforme apresentado na Figura II.1, a influência do promotor dá origem a uma curva muito complexa, mas o efeito

principal é o de aumentar a atividade à exceção da adição do promotor em concentrações muito baixas. Observou-se também que a formação do dimetil éter aumentou mais com a adição do Mg^{+2} do que a formação do metanol, e sobre um catalisador preparado a partir de $MgCl_2$ a conversão a dimetil éter foi completa.

O possível efeito promocional dos íons cloreto foram previamente observados. Os catalisadores preparados por impregnação do SiO_2 com $Pd(\pi-C_3H_5)_2$ eram muito menos ativos do que aqueles preparados com $PdCl_2$, mas os tipos de sílica usados foram diferentes. DRIESSEN et al. (1983) prepararam catalisadores promovidos por Mg^{+2} livres de cloreto a partir de $Pd(NO_3)_2$ e $Mg(NO_3)_2$. Estes catalisadores foram por um fator de dois menos ativos que os catalisadores preparados a partir de $PdCl_2$ e $Mg(NO_3)_2$. KIKUZONO e colaboradores (1981) observaram que os catalisadores derivados do $Na_2Pd(C_2O_4)_2$ (dioxalato de paládio de sódio) tinham a atividade um pouco maior que os catalisadores derivados do Na_2PdCl_4 (tetracloropaladato de sódio) desde que os anteriores não fossem reduzidos em atmosfera de H_2 acima de 473 K (200 °C) a temperaturas de redução maiores, os catalisadores derivados do complexo oxalato foram essencialmente inativos. Estes autores sugerem que o íon execute “uma função importante em manter a estrutura da superfície própria para a formação do metanol”

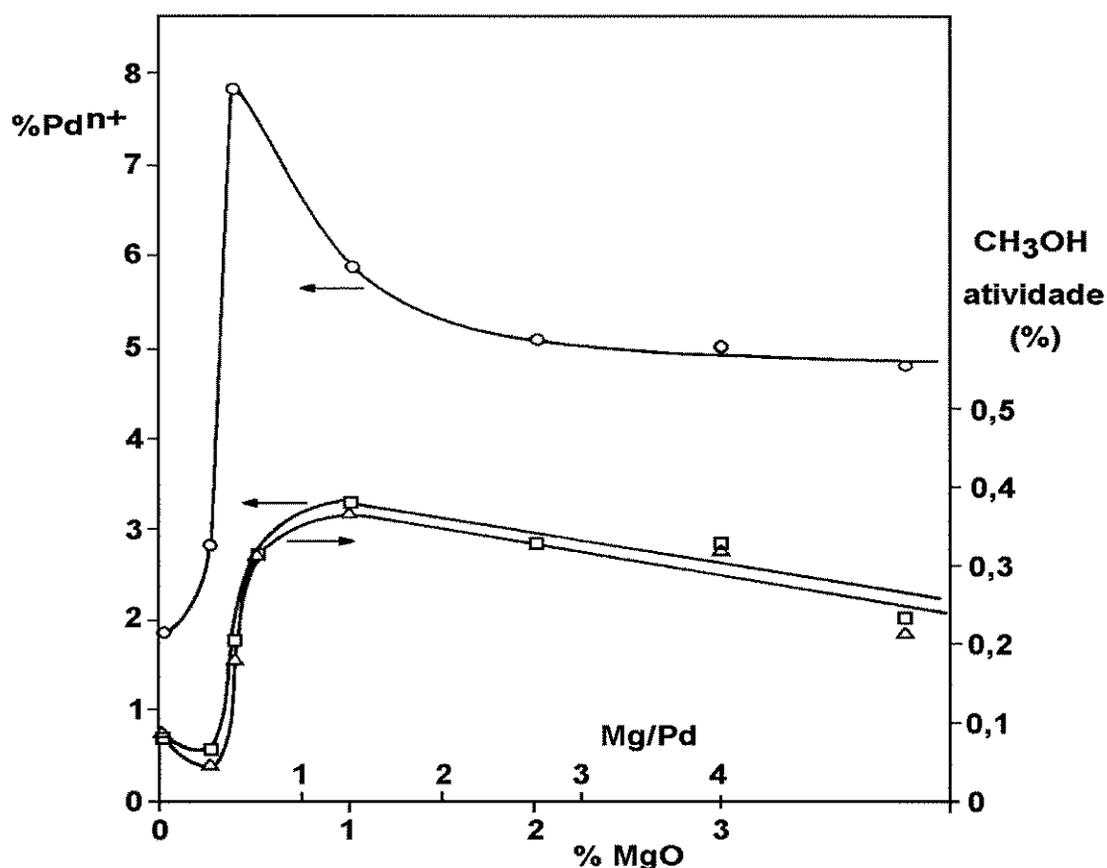


Figura II.1 - Quantidades de Pd²⁺ extraíveis e atividade para a síntese do CH₃OH em função do Mg⁺² adicionado ao catalisador Pd/SiO₂: ○, antes da reação; □, Δ, após a reação.

Estritamente relacionado com a possível função do cloreto está a questão da acidez ou basicidade. Estudos posteriores sugeriram que os suportes básicos poderiam favorecer a formação do álcool; contudo, uma comparação mais geral destes resultados indica que este não é o caso. Os catalisadores ácidos promovem a conversão do metanol a dimetil éter, mas o passo primário (isto é, a reação do CO e H₂ para formar CH₃OH) não parece depender da acidez do catalisador. Os resultados apresentados na Tabela II.1 estabelecem que o La₂O₃, um suporte básico, e a Al₂O₃, um suporte ácido, são ambos eficientes para a produção de oxigenados. Já que a acidez não é o principal fator, pode-se concluir que a forte influência

positiva do Li^+ e Na^+ sobre a atividade do catalisador é devido a alguns outros fenômenos diferentes do envenenamento dos sítios ácidos.

II.1.5 - Seletividade

Embora CO , CH_3COOH e hidrocarbonetos C_2^+ tenham sido observados como produtos, a seletividade para CH_3OH ou CH_4 é o principal interesse deste assunto. A maioria das teorias existentes sugerem que estes dois produtos sejam formados em sítios diferentes. Para o Pd/Cab-O-Sil observou-se que a taxa de formação do metanol diminuía por um fator de três. RYNDIN et al. (1981) também observaram um fenômeno parecido com os seus catalisadores Pd/SiO₂ para diferentes ensaios catalíticos. Alguns grupos de pesquisadores encontraram que as energias de ativação para a formação do metanol e metano são aproximadamente 14 e 25 Kcal/mol, respectivamente, embora a energia de ativação para a síntese varie um pouco de um tipo de catalisador para outro.

Há também a possibilidade de conversão de metanol a metano. Esta hipótese foi avaliada sobre uma mistura física de Pd/SiO₂(57), que é um catalisador seletivo para a produção de CH_3OH , e sobre a zeólita PdHY, que é um catalisador seletivo para a formação de CH_4 . Se o metanol fosse um produto intermediário na formação do metano, poder-se-ia esperar que, um aumento na velocidade espacial levasse a uma diminuição na razão de metano por oxigenados, o que não é o caso conforme está apresentado na Figura II.2. Assim o metano deve ser derivado de um caminho de reação separado. Uma possível exceção a este pode ocorrer com Pd/TiO₂, conforme sugerido por RYNDIN et al. (1981). Sobre rutilo a decomposição do metanol produz coque e metano na faixa de temperatura de interesse.

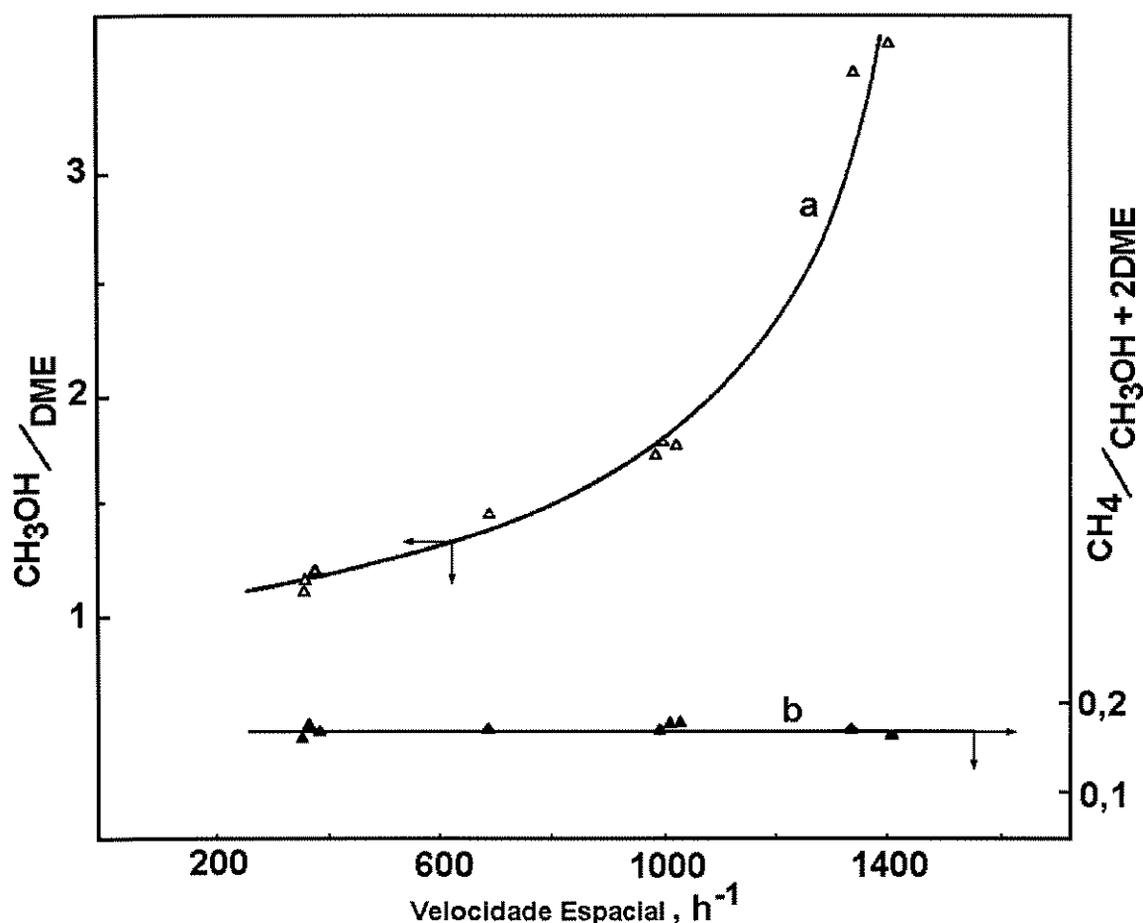


Figura II.2 - Seletividade versus velocidade espacial para uma mistura de 4,6% Pd/SiO₂(57) e 5,4% PdHY a 550 K (277 °C), 16 bars, H₂/CO = 2,25. (a) CH₃OH/DME, (b) CH₄/(CH₃OH + 2DME).

II.1.6 - Teorias correntes

As teorias que explicam a origem da atividade para a síntese do metanol e mais recentemente o notável efeito do suporte são quase tão numerosas quanto o número de grupos de pesquisa que trabalham neste problema.

POUTSMA et al. (1978) observaram que o CO não estava dissociado sobre o paládio, ao contrário do que ocorre com o Ni suportado, e que o CO coordenado poderia, portanto, ser hidrogenado a metanol. Observou-se que a habilidade de

adsorver CO molecularmente, melhor que dissociativamente, é a condição necessária mas não suficiente para a atividade do metanol. Paládio sobre $\text{SiO}_2(01)$, por exemplo, adsorve CO molecularmente mas não é um bom catalisador para a síntese do metanol.

DRIESSEN e colaboradores (1983) aprovaram um modelo que é parecido com aquele proposto para o catalisador mais tradicional $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ no qual um componente está presente na coordenação do CO e outro para a ativação do H_2 molecular. Sugeriu-se que os íons Pd^{II} são necessários para a primeira função e o metal Pd para a última. Dentro do suporte desta teoria eles observaram que uma determinada forma do paládio suportado é extraível com acetilacetona e que existe uma correlação muito bem definida entre a quantidade deste material e a atividade catalítica conforme está apresentado na Figura II.1. Acredita-se ser iônica a forma extraível do paládio. Seria interessante observar se esta correlação existe para o paládio sobre uma ampla faixa de suportes apresentados na Tabela II.1. Esta investigação ao final deveria ser conciliada com o efeito da temperatura de redução sobre a atividade. Em particular, observou-se que as atividades das amostras preparadas a partir de Na_2PdCl_4 aumentaram por um fator de cinco à medida que a temperatura de redução foi aumentada de 473 K (200 °C) para 773 K (500 °C). Normalmente, o paládio seria mais extensivamente reduzido a temperaturas mais altas, o que significa que a forma iônica do paládio diminuiria à medida que a atividade aumentasse. Um outro fator a ser considerado nesta teoria é a função do CO_2 quando adicionado ao fluxo de alimentação. Para aumentar a atividade sobre os catalisadores comerciais de óxido de cobre-óxido de zinco, o CO_2 é adicionado para evitar a completa redução do cobre ao estado metálico. Se os íons Pd fossem importantes, poder-se-ia esperar que o CO_2 aumentasse ou pelo menos evitasse a perda de atividade. Entretanto, de acordo com as observações a adição de CO_2 a alimentação provocou um efeito ligeiramente prejudicial sobre a atividade.

KIKUZONO e colaboradores (1981) apresentaram dados de infra-vermelho que indicam que os íons formato são intermediários na formação do metanol. Eles

propuseram que os promotores metais alcalinos, Li^+ e Na^+ , aumentam o caráter negativo do oxigênio de superfície, deste modo estabilizando os intermediários contendo oxigênio. O íon formato não foi identificado quando o potássio foi incorporado ao catalisador.

Além de mostrar as variações na atividade com os planos cristalográficos, RYNDIN e colaboradores (1981) sugerem que o efeito do suporte possa ser resultado de uma interação eletrônica entre o metal e suporte. Provas diretas para a interação metal-suporte entre o Pd e o La_2O_3 vêm da espectroscopia de fotoelétrons de raio-X que mostra que a energia de ligação do Pd $3d_{5/2}$ é 0,7 eV menor que a do Pd metálico. Este resultado indica que o Pd suportado sobre La_2O_3 é mais eletronegativo do que o Pd de valência zero sozinho. Foi proposto um modelo no qual uma fina camada de La_2O_3 cobre parcialmente a superfície dos cristais de Pd suportados.

FAJULA et al. (1982) observaram que o metanol foi produzido sobre catalisadores Pd/ SiO_2 apresentando cristalitos de tamanho pequeno nos quais o CO foi fracamente adsorvido. Estas observações sugerem que os efeitos estruturais possam ser importantes na determinação da atividade para a síntese do metanol. Embora não existam provas para o efeito dos diferentes planos cristalográficos, parece que pelo menos em um tipo particular de sílica a distribuição dos planos não está relacionada com a dispersão. Ainda não está definido se diferentes graus de sílica darão origem a diferentes distribuições de planos cristalográficos. As diferenças na capacidade das sílicas reterem íons cloreto parece ser a explicação mais provável para as variações na atividade observada para os catalisadores Pd/ SiO_2 .

II.1.7 - Comparação com um catalisador comercial

Um fator na avaliação do potencial comercial do paládio suportado como um catalisador para a síntese do metanol é a sua atividade relativa a um catalisador

industrial. Estas comparações têm sido feitas com um catalisador ICI que é aproximadamente 70% tão ativo quanto o melhor catalisador fabricado. O catalisador comercial e um catalisador ativo 5% Pd/SiO₂(01), promovido por Li₂CO₃, foram testados em um reator tipo Berty operando a 16 bar e 523 K (250 °C). A alimentação para o catalisador comercial era composta de uma mistura de H₂, CO e CO₂ na razão 2,37:1:0,08. Os catalisadores comerciais alcançaram uma atividade de 10,2 moles/Kg.h após 33 horas de operação. Com base na massa total de catalisador esta atividade é aproximadamente duas vezes maior que aquela do catalisador mais ativo 5% Pd/SiO₂(01) promovido por Li. Se as comparações das atividades apresentadas na Tabela II.6 são válidas aqui, poder-se-ia esperar que o catalisador Pd/Al₂O₃ preparado a partir de Na₂PdCl₄ fosse tão ativo quanto o catalisador comercial.

Além disso, a pressões de 15 a 40 bar sobre Pd/SiO₂ descobriu-se que a reação obedece a lei da taxa:

$$r = k P_{\text{H}_2}^{2,08} P_{\text{CO}}^{-1,14} ;$$

ao passo que, para um catalisador CuO-ZnO sobre alumina a equação da taxa tem a forma

$$r = k P_{\text{H}_2}^{0,7} P_{\text{CO}}^{0,2a0,6} \phi_{\text{CO}_2}$$

onde, ϕ_{CO_2} representa a dependência da taxa sobre a pressão parcial do CO₂. Comparando as duas equações observa-se a existência de um termo de segunda ordem em relação à concentração de hidrogênio sobre o catalisador Pd/ SiO₂; conclui-se portanto que operando a uma razão H₂/CO maior, a taxa de reação sobre este catalisador aumenta consideravelmente. Estes resultados sugerem que no atual estágio de desenvolvimento os catalisadores de paládio suportados mais ativos possam ser comparáveis com os catalisadores comerciais para a síntese do metanol.

II.2- CATALISADORES BIMETÁLICOS: Pd-Cu

Há muito tempo, os catalisadores bimetálicos vêm despertando o interesse dos investigadores da catálise heterogênea. Algumas mudanças na atividade e seletividade resultantes da adição de um segundo metal ao catalisador metálico tem sido apresentadas. As conseqüentes mudanças foram atribuídas em termos de efeitos “ligante ou eletrônico” e “agrupamento ou geométrico”. O conceito do “efeito de agrupamento” está baseado na suposição de que as etapas de adsorção ou ativação catalítica necessitam mais de um átomo de superfície. Por outro lado, o conceito do “efeito ligante” está baseado na suposição de que as propriedades eletrônicas e catalíticas de um átomo metálico de superfície são influenciadas pela natureza dos átomos metálicos vizinhos.

A mistura dos metais do grupo VIII e grupo IB tem sido muito freqüentemente estudada.

Os atuais catalisadores comerciais da síntese do metanol são baseados em cobre, embora o cobre não seja um bom catalisador de hidrogenação. O Pd, no entanto, é conhecido por ser muito efetivo nas reações de hidrogenação e seletividade na síntese do metanol.

NEWSOME (1980) fez o estudo dos bimetálicos Pd-Cu para examinar a influência do Cu na reação sobre o Pd. Ele observou que os catalisadores de Cu são envenenados por enxofre ao passo que o Pd pode reter a maior parte de sua atividade em presença de níveis elevados de sulfeto de hidrogênio.

Demonstrou-se que a atividade dos catalisadores de síntese do metanol baseados em Cu pode estar diretamente relacionada com a área da superfície total de cobre, tendo o suporte mostrado ter pequeno efeito sobre a atividade do catalisador metálico. Além disso, sob as condições de síntese, o cobre metálico mostrou estar parcialmente oxidado, implicando que o metal Cu, e não o suporte, é fundamentalmente responsável pela atividade catalítica.

II.3 - DECOMPOSIÇÃO DO METANOL SOBRE CATALISADORES

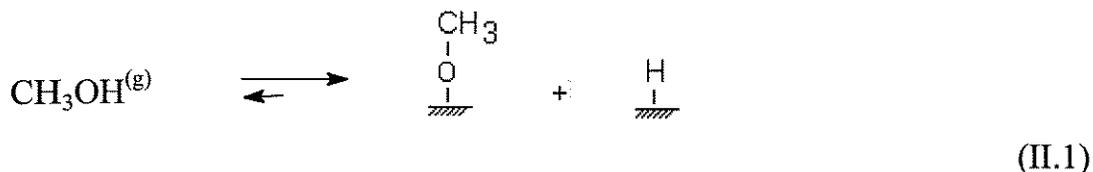
Cu:Zn.

A decomposição catalítica do metanol constitui, potencialmente, uma via de interesse para a análise do mecanismo da reação inversa da síntese do metanol. Já em 1928, FROLICH et al. mostraram que existe uma forte correlação entre as atividades de catalisadores Cu:Zn para a decomposição e síntese do metanol a 633 K (360 °C); os autores constataram a presença de formiato de metila, formaldeído, monóxido e dióxido de carbono e hidrogênio como produtos da decomposição do metanol, e verificaram que a proporção destes componentes variava com a relação Cu:Zn no catalisador. Depois disso, diversos autores, como UENO (1971), KOBAYASHI et al. (1976) e TAWARAH & HANSEN (1984), estudaram a decomposição do metanol em catalisadores de ZnO e de Cu, analisando em particular a natureza dos possíveis intermediários e dos produtos da decomposição.

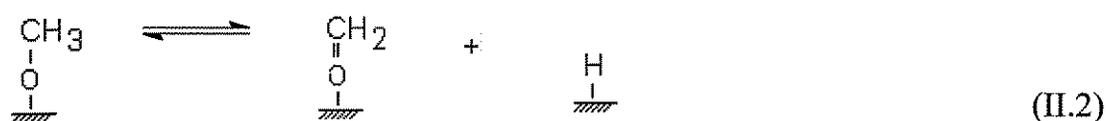
VYTNOVA & ROSOWSKI (1986), ao estudarem a decomposição do metanol num catalisador comercial Cu:Zn:Al₂O₃ na faixa de temperatura de 423-523 K (150-250 °C), verificaram que a baixas temperaturas os principais produtos da reação eram o hidrogênio e o formiato de metila e que, com o aumento da temperatura, a concentração dos óxidos de carbono nos produtos da reação aumentava, à custa da formação do formiato de metila. Os autores concluíram que os produtos da decomposição catalítica do metanol não fornecem uma informação confiável sobre o mecanismo da reação inversa de síntese.

JORDÃO & MENDES (1994) propuseram um mecanismo da reação inversa da síntese do metanol em catalisadores Cu:Zn conforme descrito abaixo.

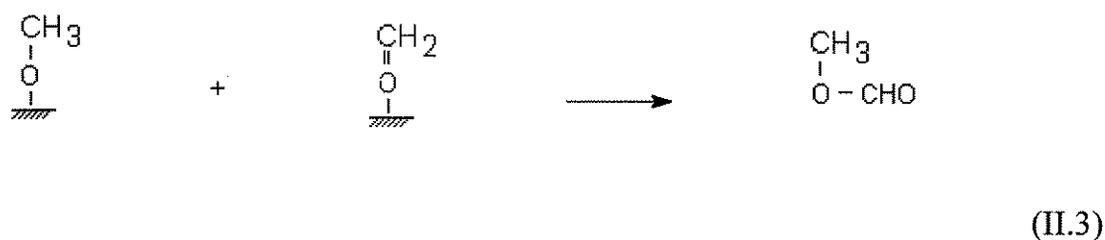
As etapas iniciais da decomposição do metanol em catalisadores Cu:Zn podem considerar-se como perfeitamente estabelecidas: inicialmente o metanol é quimissorvido, formando uma espécie metóxido na superfície do catalisador,



A espécie metóxido, por sua vez, com o aumento da temperatura, sofre a desidrogenação reversível a formaldeído, fracamente adsorvido,



Dependendo da temperatura e do estado de oxidação da superfície, a espécie formaldeído pode evoluir segundo três caminhos básicos: rehidrogenação a metóxido; desorção passando ao estado gasoso e oxidação a formiato. Contudo, de acordo com diversos autores, a baixas temperaturas o formaldeído na superfície pode reagir com o metóxido, formando formiato de metila,



Como é conhecido, a formação do formiato de metila não é observada na síntese do metanol, embora altas pressões favoreçam a reação. Este fato pode ser por um lado, atribuído às altas temperaturas características da síntese, para as quais a formação do formiato de metila é termodinamicamente desfavorecida, e, por outro

lado, ao fato de, nas condições da síntese, a espécie formaldeído ser rapidamente hidrogenada a metóxido, de acordo com a reação (II.2).

A oxidação do formaldeído a formiato é certamente a etapa da decomposição do metanol ainda hoje mais discutida. Uma proposta consistente para esta etapa foi formulada por diversos autores, dentro de diferentes contextos: o formaldeído sobre a superfície oxidada abstrairia um oxigênio da rede formando uma espécie dioximetileno.



(II.4)

A presença do dioximetileno na superfície de catalisadores Cu:Zn, tanto durante a decomposição como a síntese do metanol, foi também proposta por CHAUVIN et al. (1990) a partir de estudos de espectroscopia IR e de “trapping” químico. Como mostra a reação (II.4), a formação do dioximetileno ocorreria com abstração de um oxigênio da rede, pelo que o estado de oxidação da superfície do catalisador seria determinante para a evolução da espécie formaldeído a formiato, como aliás tem sido observado.

A formação do formilo, um produto da desidrogenação do formaldeído, tem sido invocada por diversos autores como alternativa à etapa (II.4). Contudo, de acordo com CHAUVIN et al. (1990), o formilo pode ser considerado como um intermediário da reação de decomposição do metanol em catalisadores Cu:Zn, pois a sua formação só é observada após a formação dos produtos finais CO e CO₂.

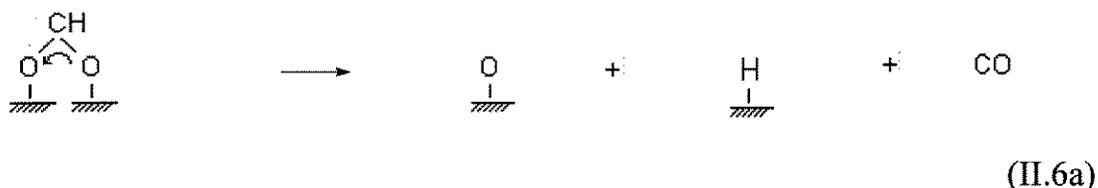
A partir do dioximetileno, a formação do formiato é rápida,



(II.5)

A etapa final da decomposição catalítica do metanol poderia ocorrer de dois modos básicos:

- Superfícies pobres em O₂,



- Superfícies oxidadas,



As reações (II.1), (II.2), (II.4), (II.5) e (II.6) formam o mecanismo básico da reação de decomposição do metanol em catalisadores Cu:Zn.

II.4 - DECOMPOSIÇÃO DO METANOL SOBRE CATALISADORES DE PALÁDIO.

A decomposição do metanol pode ocorrer por uma variedade de caminhos de reação, sendo capaz de produzir monóxido de carbono, hidrogênio, éter e também dióxido de carbono. Portanto existe um grande interesse em determinar o mecanismo de reação e identificar os intermediários.

TARAZOV et al. (1986) estudaram a atividade para os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/CuO₂, Pd/ZnO, Pd/CaO e Pd/MgO preparados por diferentes métodos. Os catalisadores apresentaram uma alta atividade na decomposição do metanol a CO, CH₄, CO₂ e DME (dimetil éter). Eles obtiveram uma alta atividade (94% de conversão de metanol) impregnando Al₂O₃ com Pd(NH₃)₄(OH)₂.

GUO et al. (1989) estudaram a decomposição do metanol sobre Pd (111). Eles observaram que suas amostras não dissociam a ligação C-O no metanol. No entanto, LEVIS et al. (1988) observaram a cisão desta ligação.

GATES & KESMODEL (1983) estudaram a interação do metanol com as superfícies Pd(111) cobertas com oxigênio sobre uma ampla faixa de temperatura. Eles observaram que o metanol quimissorve a baixas temperaturas e depois desorve na maioria das vezes à 300 K (27 °C). Pouco se sabe sobre o caminho catalítico da reação de decomposição, embora existam muitas informações especulativas a respeito do seu mecanismo.

3

Experimental

III.1 - INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de um catalisador é um trabalho essencialmente experimental e envolve, em geral, etapas de preparação e caracterização.

Na etapa de preparação faz-se o contato entre as espécies químicas, através de uma das diversas técnicas conhecidas para a preparação de catalisadores.

Na etapa de caracterização é feita uma avaliação das propriedades e comportamento característico do catalisador.

III.2 - FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Um dos maiores problemas ao se fazer um estudo de revisão da preparação de catalisadores metálicos suportados é o número extremamente grande métodos de preparação encontrados na literatura, a maioria delas empíricas. Mesmo quando os materiais e métodos de preparação são fixados, a atividade catalítica pode ser sensível a detalhes de procedimento, tais como, tempo de contato, método de redução, etc (ANDERSON, 1976).

A seguir serão detalhados os métodos de preparação adotados neste trabalho.

III.2.1 - Seleção do Teor do Agente Ativo

O teor de metal é normalmente determinado nas aplicações práticas por considerações de custo. Outros fatores são levados em consideração, tais como o controle da atividade e a obtenção de variações significativas do tamanho médio dos cristalitos (ANDERSON, 1976).

O teor de Pd normalmente utilizado em catalisadores suportados é bastante pequeno e situa-se entre 0,2 e 5% em peso. Teores elevados levam a uma menor dispersão metálica e, conseqüentemente, a uma utilização menos eficiente do metal.

A adição de um segundo elemento metálico ao primeiro cria importantes mudanças nas propriedades catalíticas e adsorptivas do catalisador. Estes catalisadores são chamados bimetálicos.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram preparados os catalisadores abaixo relacionados com as suas respectivas composições nominais:

- 1) Pd /Al₂O₃ (5/95);
- 2) Pd/ La₂O₃ (5/95);
- 3) Pd-Cu/La₂O₃ (5% de Pd+Cu, razão molar Pd/Cu = 1/1).

Além destes, foi preparado ainda um catalisador Cu/La₂O₃ (5/95) para ser usado como padrão nos testes de caracterização físico-química.

III.2.2 Seleção do Precursor do Agente Ativo

O precursor é o composto químico através do qual se introduz o agente ativo num catalisador metálico suportado.

Uma grande variedade de compostos metálicos tem sido utilizada porém, convém destacar aqui alguns aspectos gerais a serem considerados quando de sua seleção. Os principais fatores são:

- 1) Disponibilidade de compostos solúveis, principalmente em água;
- 2) Estabilidade das soluções de impregnação por um tempo adequado;
- 3) Mobilidade durante as operações de secagem, calcinação e redução deve ser evitada se tem-se a intenção de manter os cristalitos com dimensões pequenas;
- 4) O composto metálico adsorvido deve, se possível, ser facilmente reduzido;
- 5) Formação de precipitados na solução deve ser evitada ou, ao menos, levada em consideração e eliminada;

6) Traços de cloretos, brometos, sulfatos, etc., ainda associados com o metal ou o suporte podem levar a efeitos indesejáveis de promoção ou envenenamento (ANDERSON, 1976).

Em função do exposto, resolveu-se preparar os catalisadores a partir dos precursores:

PdCl_2 (cloreto de paládio) pureza 99,999% e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre tri-hidratado) pureza 99,972% ambos da Riedel de Häen.

Os suportes La_2O_3 e Al_2O_3 ambos com pureza 99% foram fornecidos pela Riedel de Häen e Rhodia, respectivamente.

III.2.3 - Seleção do Método de Preparação

Existem vários métodos para a preparação de catalisadores suportados, sendo o da impregnação e o da precipitação os mais conhecidos.

Dentre os métodos clássicos de preparação, o da impregnação é o mais adequado para catalisadores onde o agente ativo é um metal nobre caro, como o Pd.

O método de preparação adotado neste trabalho foi o da impregnação semi-úmida . Este método consiste em adicionar uma solução agitada contendo o composto do metal ativo a um suporte catalítico poroso previamente umedecido. Forças capilares de até várias centenas de atmosferas “puxam” o líquido para o interior dos poros e o componente ativo pode ser adsorvido sobre as paredes dos mesmos.

III.2.4 - Preparação dos Catalisadores

Neste trabalho, o procedimento de preparação dos catalisadores envolveu as seguintes etapas:

- 1) Classificação e pré-tratamento dos suportes;
- 2) Impregnação por via semi-úmida e pré-secagem;
- 3) Secagem, moagem e calcinação dos catalisadores.

Os suportes La_2O_3 e Al_2O_3 foram classificados em peneira (270 - 230) mesh e em seguida, submetidos a pré-tratamento térmico em calcinador, modelo V.V.R., da A.G. a 773K (500 °C) por um período de 4 horas em atmosfera ambiente. O pré-tratamento térmico do suporte é feito com a finalidade de eliminar os prováveis componentes voláteis nele existentes.

Inicialmente foram dissolvidos 0,8332g de PdCl_2 em HCl 1N da MERCK, na proporção de 1,0 ml de HCl por grama de suporte. A solução obtida foi em seguida adicionada ao suporte previamente úmido na proporção de 1,0 cm^3 de suporte para 2,5 cm^3 de água deionizada, através de uma bureta, seguindo-se de intensa agitação durante 12 horas, e posterior pré-secagem em um evaporador rotativo, modelo RE-47, da YAMATO, a fim de garantir uma distribuição adequada do agente ativo. Para obter uma lenta evaporação do solvente tornou-se necessário fazer vácuo no evaporador rotativo evitando, deste modo, o arraste do precursor para fora dos poros do suporte.

Terminada a impregnação, foram realizadas as seguintes etapas com o catalisador:

- *secagem* em estufa, modelo 315 SE, da FANEM S.A., a 353K (80 °C) por um período de 12 horas para garantir a completa evaporação do solvente.

- *moagem*, para separar as partículas aglomeradas durante a etapa da pré-secagem e *calcinação*.

Os objetivos da calcinação foram:

- 1) Eliminar o restante dos compostos voláteis existentes no mesmo;
- 2) Formar a sua estrutura final, através de uma sinterização incipiente;
- 3) Decompor o restante do sal metálico (precursor) remanescente, levando à formação de um óxido contendo Pd;

A calcinação foi realizada a 773K (500 °C) em atmosfera oxidante (ar sintético da OXIGÊNIO DO BRASIL), a uma taxa de aquecimento de 2K/min, por um período de 4 horas.

Foram preparados 10 g de cada catalisador Pd/Al₂O₃, Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃ e 5 g do catalisador Cu/La₂O₃, usado apenas como padrão nos testes de caracterização físico-química.

Os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Cu/La₂O₃ foram preparados seguindo-se exatamente o mesmo procedimento do Pd/La₂O₃ sendo que para o catalisador Cu/La₂O₃ foram empregados 0,0935 g do precursor Cu(NO₃)₂.3H₂O.

Para o catalisador Pd-Cu/La₂O₃ foi feita a impregnação sucessiva do suporte com 0,3130 g do precursor PdCl₂, e 0,1870 g do precursor Cu(NO₃)₂.3H₂O. Após esta etapa, efetuou-se o mesmo procedimento empregado para os outros catalisadores.

III.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de um catalisador fornece informações de natureza distintas, porém inter-relacionadas, tais como:

1) *Composição e estrutura química*, que engloba composição, estrutura e proporções das fases e grupos funcionais presentes, tanto na superfície como no interior da partícula;

2) *Propriedades texturais*, como a estrutura dos poros, área superficial e volume poroso, e *propriedades mecânicas*, como resistência térmica, resistência ao atrito e à abrasão;

3) *Atividade e seletividade catalítica*, ou seja, uma medida de capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química, maximizando a produção de uma determinada substância.

Dentre as numerosas técnicas de caracterização existentes, as mais empregadas estão relacionadas na tabela III.1.

Tabela III.1. - Técnicas freqüentemente empregadas na caracterização de catalisadores sólidos.

Propriedades	Métodos de Caracterização
Área superficial total	Método de BET
Estrutura dos poros	Isoterma de N ₂ , Porosimetria de Hg
Área metálica	Quimissorção seletiva
Estabilidade térmica, química e mecânica	TGA, DTA
Interação metal-suporte, composição química superficial, estudos de oxidação	XPS, AES, UPS
Composição química do interior das partículas	XRD
Tamanho, distribuição de tamanho e localização dos cristalitos	SAXS, SEM, XRD
Heterogeneidade da superfície, espécies adsorvidas	TPD, IR
Perfil de redução, espécies redutíveis	TPR
Atividade, seletividade	Análise cinética

Os métodos de caracterização empregados neste trabalho foram:

- 1) Espectrofotometria de Absorção Atômica;
- 2) Método de BET;
- 3) Redução à Temperatura Programada (TPR);
- 4) Análise Termogravimétrica (TGA);
- 5) Espectroscopia de Infra-vermelho (IR);

- 6) Difração de Raios-X (XRD);
- 7) Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

III.3.1 - Técnicas de Análise Físico-Químicas

A seguir, será feita uma descrição dos métodos, procedimentos e condições adotados na caracterização dos catalisadores.

III.3.1.1 - Análise Química elementar

A espectroscopia de chama é uma técnica analítica usada para a determinação qualitativa e quantitativa de um elemento em uma amostra. Neste método a amostra, na forma de um líquido homogêneo, é introduzida na chama onde reações térmicas e químicas geram átomos livres capazes de absorver, emitir ou fluorescer em comprimentos de onda característicos. A espectroscopia de chama pode ser subdividida em diferentes processos ocorrendo a *espectroscopia de emissão de chama*, *espectroscopia de absorção atômica*, e *espectroscopia de fluorescência atômica*.

A técnica de absorção atômica desenvolvida por Sir Alan Walsh da C.S.I.R.O. em meados de 1950 tem se tornado o método preferido da análise elementar. Walsh descobriu que a maioria dos átomos livres nas chamas normalmente usadas, estavam no estado fundamental, mas que as chamas também não tinham energia suficiente para excitar estes átomo (exceto para os elementos do Grupo I). Uma fonte de luz emitindo uma estreita linha espectral de energia característica é usada para excitar os átomos livres formados na chama. A diminuição da energia (absorção) é então medida.

A absorção é proporcional à concentração de átomos livres na chama, dada pela lei de Lambert-Beer.

$$\text{ABSORBÂNCIA } A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = K.C.L \quad (\text{III.1})$$

onde I_o = intensidade de radiação incidente emitida pela fonte de luz;
 I_t = intensidade de radiação transmitida (quantidade não absorvida);
 C = concentração da amostra (átomos livres);
 K = constante (pode ser determinada experimentalmente);
 L = comprimento do caminho.

Na análise prática de absorção atômica, a lei de Lambert-Beer pode ser reduzida a:

$$\text{ABSORBÂNCIA } A = \log_{10} \frac{I_o}{I_t} \propto C \quad (\text{III.2})$$

desde que o instrumento seja calibrado por padrões e as concentrações da amostra interpoladas destes. O método não é absoluto e sim comparativo, e a constante não precisa ser determinada.

Assim como a ocorrência da absorção atômica, existe também a emissão da amostra, da chama, e de outras espécies na amostra. Para isolar a absorção atômica de todos os outros efeitos, a energia da fonte de luz é codificada (ligando e desligando em intervalos regulares) e os componentes eletrônicos são sincronizados para “enxergar” apenas sinais desta fonte. Por este método, a emissão de chama, que é basicamente estado-estacionária não é vista pelos componentes eletrônicos, apenas a absorção atômica é observada.

A dosagem química dos elementos metálicos Pd e Cu presentes no precursor dos catalisadores, foi feita utilizando-se o aparelho GBC, modelo 905 AA, sendo a análise feita em chama de ar-acetileno.

Para a abertura das amostras foram pesados 100,0 mg de cada catalisador seco a ser analisado, aos quais adicionou-se uma solução de HF, H₂SO₄ e HNO₃ deixando-os em banho maria por um período de 12 horas, de modo a decompor os minerais presentes (SHAPIRO, 1962).

Em seguida, as soluções obtidas foram diluídas obedecendo a faixa de concentração de cada metal a ser analisado.

III.3.1.2 - Determinação da Área Superficial Específica (Método de BET)

O método de BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller consiste em determinar o volume de gás adsorvido numa monocamada calculada através da Equação (III.3), a partir da determinação experimental de diversos pares de dados de volume total de gás adsorvido e pressão total à temperatura de condensação do referido gás. No caso de catalisadores, usa-se normalmente a adsorção de um gás cuja molécula seja suficientemente pequena para penetrar nos seus interstícios (poros) de até poucas dezenas de nanômetros. Para tanto, o gás normalmente utilizado é o nitrogênio uma vez que é relativamente barato e facilmente disponível em alta pureza. Outros gases também podem ser usados como o argônio e o kriptônio.

A Equação (III.3) é conhecida como Equação de BET.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1) P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (\text{III.3})$$

onde, V = volume de gás adsorvido à pressão P , (cm^3/g);

V_m = volume do gás adsorvido na monocamada, (cm^3/g);

P_0 = pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura experimental,
(bar);

P = pressão experimental, (bar);

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e com o calor de condensação do adsorbato.

Se a Equação (III.3) for estabelecida, a representação gráfica de $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 será uma reta cujos coeficientes permitirão calcular C e V_m . Sendo a Equação da reta dada por $y = a + bx$, tem-se:

$$a = \frac{C-1}{C \cdot V_m} \quad (\text{III.4})$$

$$b = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (\text{III.5})$$

Assim, tendo-se determinado C e V_m , a área superficial total pode ser calculada através da Equação:

$$S_g = a_m \cdot N_m \quad (\text{III.6})$$

onde, S_g = área superficial total, (cm^2/g);

a_m = área ocupada por cada molécula na monocamada, ($\text{cm}^2/\text{molécula}$);

N_m = número de moléculas do adsorbato na monocamada, (molécula/g), dado por:

$$N_m = \frac{N_0 \cdot V_m}{V_r} \quad (\text{III.7})$$

onde, N_0 = número de Avogadro;

V_m = volume da monocamada, (Ncm^3/g);

$V_r = 22.400 \text{ Ncm}^3/\text{gmol}$.

Neste trabalho, as análises de área de superfície dos catalisadores e suporte foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Superfície/Instituto de Química/UNICAMP utilizando-se um medidor de área superficial, modelo FlowSorb II 2300 da MICROMETRICS (SATTERFIELD,1980).

III.3.1.3 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

O método da redução à temperatura programada, TPR, foi primeiramente proposto por Robertson e colaboradores em 1975. Em anos recentes, tem sido largamente utilizado na caracterização de catalisadores, permitindo obter informações que têm levado a uma melhor compreensão da função do catalisador.

Este método pode ser considerado o principal membro de uma família de técnicas de reação à temperatura programada, devido ao fato da reação de redução ter atraído muita atenção dos pesquisadores.

A técnica consiste, essencialmente, na redução do agente ativo do catalisador por um gás, simultaneamente ao aumento programado da temperatura do sistema. Tal programação é, em geral, linear, ou seja, do tipo:

$$T = T_0 + \beta.t \quad (\text{III.8})$$

onde, T = temperatura da amostra, (K);

T_0 = temperatura inicial da amostra, (K);

β = taxa de aquecimento, (K/min);

t = tempo de aquecimento (min).

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos. Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico, e a sua área está relacionada com a concentração do componente presente no catalisador (JONES, 1986).

A aparelhagem experimental exigida para a realização da análise de TPR é relativamente simples, sendo composta, em geral, de:

- 1) Reator;
- 2) Forno elétrico;

- 3) Programador linear de temperatura;
- 4) Detetor de condutividade térmica;
- 5) Registrador potenciométrico;

Além destes, são necessários também: a) um cilindro de gás redutor, em geral uma mistura contendo um pequeno teor de H_2 diluído num gás inerte, normalmente He ou N_2 ; b) um leito de peneira molecular, para remover a H_2O formada durante a redução, antes da mesma chegar ao detetor de condutividade térmica; c) um fluxímetro de filme para medição da vazão; d) um termopar para a indicação da temperatura do leito catalítico.

A Figura III.1 apresenta uma instalação de TPR composta dos principais itens necessários.

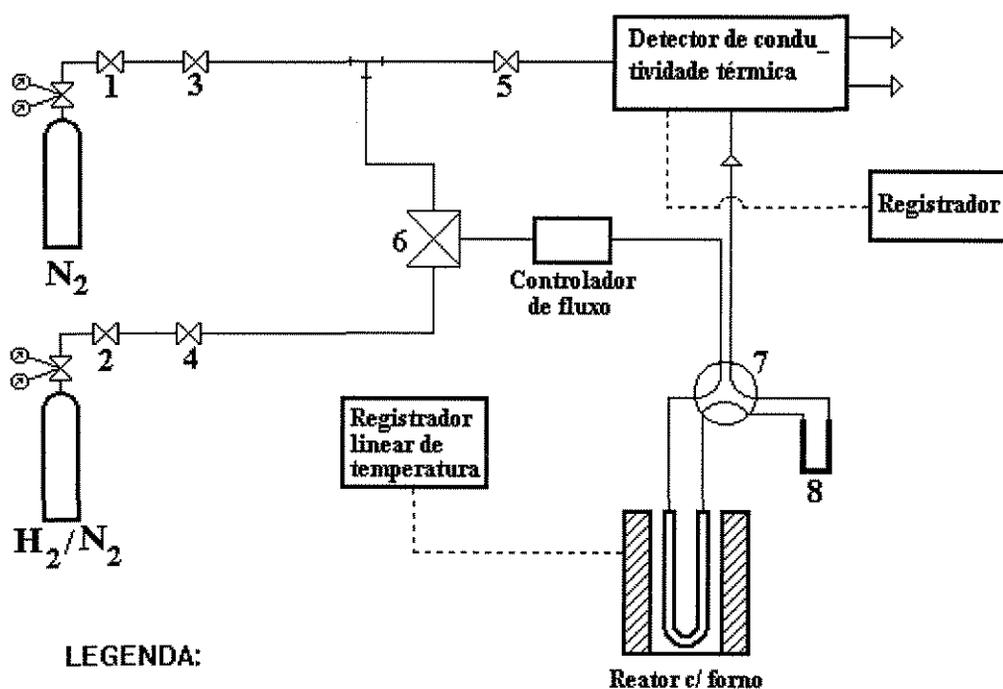


Figura III.1 - Representação esquemática de uma instalação de TPR.

A aquisição e tratamento de dados para os ensaios de redução à temperatura programada, TPR, foi feita através de um programa de software BORWIN, o qual se encontra interfaceado com o detetor de condutividade térmica.

As condições experimentais utilizadas neste trabalho foram:

- 1) Massa da amostra = 30 mg;
- 2) Vazão do gás H_2/N_2 = 30 ml/min;
- 3) Teor de H_2 no gás = 2% vol.;
- 4) Taxa de aquecimento = 10 K/min.

A fim de evitar quaisquer interferências nos perfis de redução pelo material utilizado na fabricação do reator, usou-se um reator de quartzo.

A amostra do catalisador foi colocada entre duas camadas de lã de quartzo afim de evitar perdas de massa provocadas pelo arraste do gás.

Alguns pesquisadores (LIESKE et al., 1985; CHANG et al., 1985; JUSZCZYK et al., 1989) constataram que os catalisadores de Pd/Al_2O_3 apresentavam picos de redução à temperatura abaixo da ambiente. Deste modo, todas as análises com catalisadores de Pd realizadas neste trabalho foram iniciadas a uma temperatura inferior a 273 K (0 °C). Para tanto, foi preparado um banho criostático a partir de uma mistura de gelo picado e sal de cozinha (NaCl impuro), tendo-se conseguido uma temperatura de 252 K (- 21 °C).

Deste modo, o procedimento adotado nas análises de TPR pode ser dividido em três etapas:

Na primeira etapa, uma amostra de catalisador, mantida em estufa à temperatura de 393 K (120 °C) por 12 horas, foi pesada e colocada sobre a placa porosa do reator entre duas camadas de lã de quartzo, conectando o reator à instalação.

Em seguida, o reator foi colocado no banho criostático a 252 K (-21 °C) fazendo-se passar um fluxo do gás H_2/N_2 sobre a amostra de catalisador. Após a estabilização da linha base a esta temperatura, a análise de TPR foi acompanhada pelo

programa de “software” BORWIN. Em seguida, o reator foi retirado do banho criostático para que retornasse à temperatura ambiente.

Na segunda etapa, o reator, já à temperatura ambiente, foi lavado para retirar o excesso de sal, e adaptado a um forno elétrico, prosseguindo-se com um aumento linear de temperatura através de um controlador-programador, modelo 315, da EUROTHERM até a temperatura final de 1.123 K (850 °C).

Na terceira etapa, foram realizados alguns ensaios de quimissorção “in situ” à temperatura de 573 K (300 °C). O ensaio de quimissorção consiste em retirar rapidamente o forno elétrico aquecido deixando o reator retornar à temperatura ambiente. Este procedimento leva à adsorção das moléculas de H₂ da fase gasosa nos sítios metálicos do catalisador, até que o equilíbrio seja atingido. Desta forma foi possível obter informações sobre os sítios de quimissorção de H₂.

A análise de TPR foi aplicada a todos os catalisadores e suportes calcinados sendo que para o catalisador Cu/La₂O₃, a análise foi iniciada a partir da segunda etapa.

III.3.1.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, TGA, é uma técnica de caracterização onde a massa de uma dada substância é monitorada em função da temperatura à qual está submetida, em condições de atmosfera controlada. Portanto, para realizar uma experiência termogravimétrica o instrumento deve ser capaz de aquecer a amostra e pesá-la simultaneamente. O equipamento usado para realizar este trabalho é frequentemente chamado de termobalança, e os resultados são obtidos na forma de um termograma (curva de TGA).

A curva de TGA representa o perfil de perda de massa (P) ao longo de uma curva térmica (T), enquanto a primeira derivada (curva de DTGA), representa a taxa de perda de massa (dP/dt) versus a temperatura (T). A ordenada da curva de

DTGA tem, portanto, unidades de massa por tempo t (mg/min). A curva de DTGA pode ser gerada simultaneamente com a curva térmica de TGA.

A instrumentação requerida para realizar o termograma inclui basicamente:

- 1) Uma microbalança;
- 2) Um forno para o aquecimento da amostra;
- 3) Um programador e controlador de temperatura;
- 4) Um sistema pneumático para gases de tratamento;
- 5) Um sistema de aquisição e tratamento de dados.

Neste trabalho, foi utilizado um analisador termogravimétrico, modelo TGA7, da PERKIN ELMER o qual consiste num sistema do tipo representado na Figura III.2.

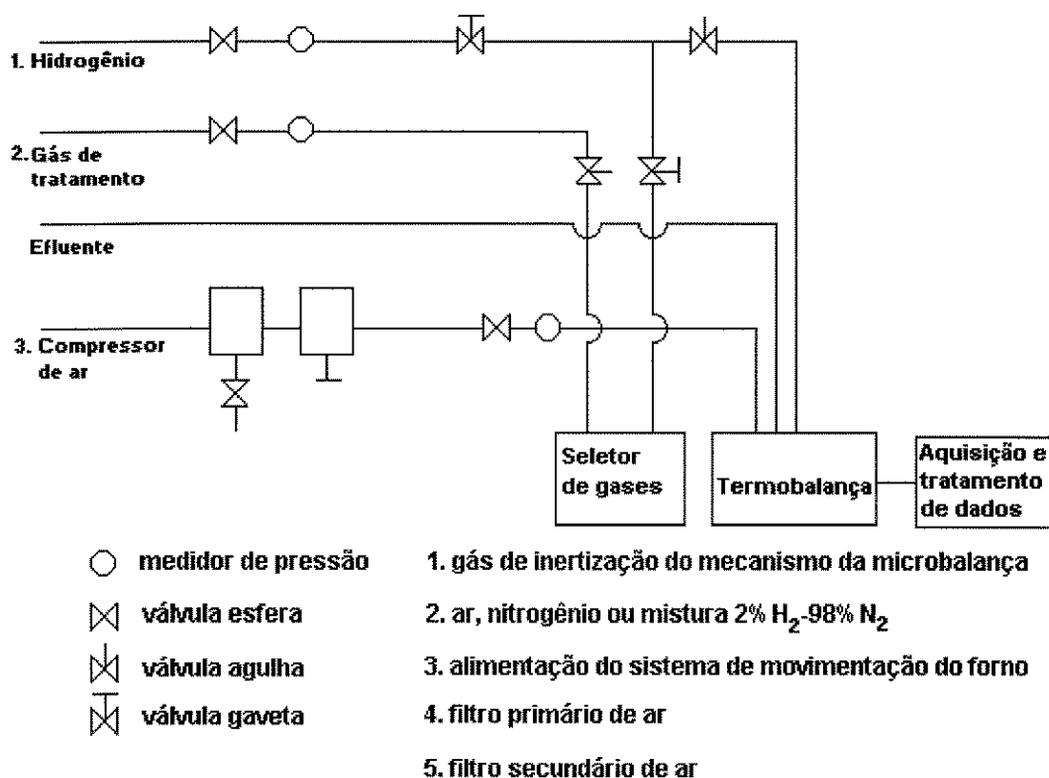


Figura III.2 - Representação da montagem experimental para TGA.

A massa de sólido empregada nos ensaios de redução dos catalisadores e suportes foi de 10 mg, sendo também mantida uma taxa de aquecimento de 5 K/min para todos os experimentos. Foram feitos, também, ensaios de calcinação dos suportes utilizando as mesmas condições mencionadas anteriormente.

Outras condições e cuidados observados nos ensaios foram:

- 1) Distribuir uniformemente o sólido no porta-amostra;
- 2) Pré-tratamento da amostra com N_2 a 723 K (450 °C) por 3 horas para os estudos de redução;
- 3) Faixa de temperatura de análise: 353 K (80 °C) a 1.173 K (900 °C);
- 4) Vazão do gás de tratamento de 25 ml/min, tanto para os ensaios de redução (mistura redutora 2% H_2 /98% N_2), quanto para os ensaios de calcinação (N_2).

III.3.1.5 - Espectroscopia de Infra-vermelho (IR)

A espectroscopia de infra-vermelho é a técnica espectroscópica mais utilizada na caracterização de catalisadores. O espectro de IR de um catalisador fornece informações a respeito de grupos funcionais e moléculas adsorvidas.

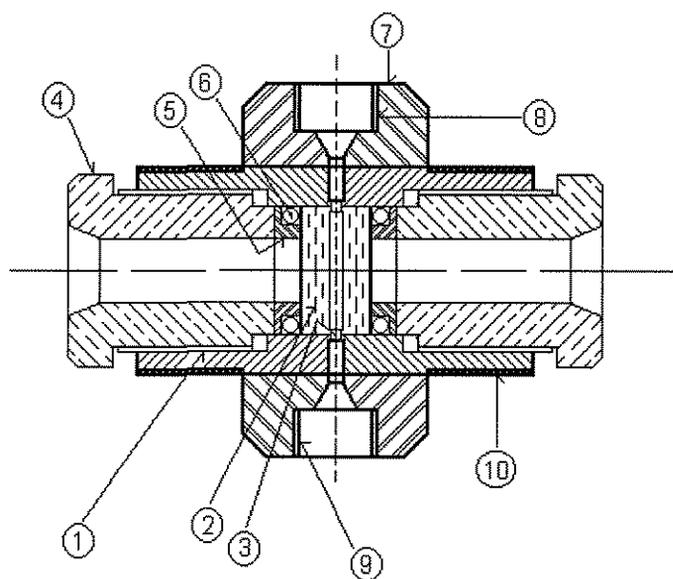
Neste método, uma amostra de catalisador, normalmente na forma de uma pastilha fina, sofre a ação de uma radiação eletromagnética, que induz vibrações nas moléculas e grupos superficiais. Tais vibrações devem-se à movimentação de átomos e de grupos de átomos podendo ser divididas em vibrações de tensão e vibrações de torção, cada qual tendo uma frequência característica. Em cada tipo de vibração, o movimento é normalmente dominado por uma determinada ligação ou grupo de átomos, apesar de todos os átomos da molécula vibrarem na mesma frequência.

A identificação dos grupos superficiais e de moléculas adsorvidas nos catalisadores, é feita pela comparação entre as frequências observadas e aquelas

encontradas em tabelas de frequências características, já conhecidas para determinados grupos de átomos. Tais frequências são, normalmente, observadas na região que vai de 400 a 4000 cm^{-1} .

A espectroscopia de infra-vermelho pode ser utilizada para acompanhar o progresso de uma reação na superfície do catalisador. Através do estudo das moléculas, é possível obter informações úteis sobre a estrutura das moléculas observadas e possíveis intermediários da reação.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrômetro de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), modelo 1720-X, da Perkin Elmer. Além deste equipamento, foi usada também uma célula especial apresentada na Figura III.3, com janelas de CaF_2 de $0,4\text{ cm}$ de espessura e com resistência elétrica em volta de seu corpo que permite obter temperaturas de até 523 K ($250\text{ }^\circ\text{C}$).



Legenda:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 - carcaça de hastelloy | 6 - o'ring kalrez ou viton |
| 2 - janelas de CaF_2 | 7 - corpo de aço |
| 3 - anel para fixação da amostra | 8 - conexão para entrada do gás |
| 4 - peça rosqueada de latão | 9 - conexão para a saída do gás |
| 5 - quadro de aço inox | 10 - aquecimento |

Figura III.3 - Esquema da célula de Infra-vermelho.

A preparação dos discos foi feita empregando-se uma quantidade mínima de amostra dos catalisadores pré-reduzidos em dispersão no KBr (brometo de potássio). Para tanto foram utilizados aproximadamente 0,5 mg de amostra e 50 mg de KBr. Esta mistura foi posteriormente submetida à pressão de 4 bar durante 5 min em molde metálico, produzindo um disco de 13 mm de diâmetro. O procedimento utilizado para a preparação dos discos contendo os suportes foi o mesmo adotado para os catalisadores.

A montagem da célula foi feita introduzindo-se em seu corpo duas janelas de CaF_2 e, entre elas, um porta amostra contendo o disco. O'rings de viton foram usados para vedar a célula, que sob tensão e alta temperatura sofriam muitas vezes deformações irreversíveis, necessitando serem trocados periodicamente para evitar vazamentos de gás.

Para a obtenção dos espectro de infra-vermelho, foi montado um sistema representado na Figura III.4.

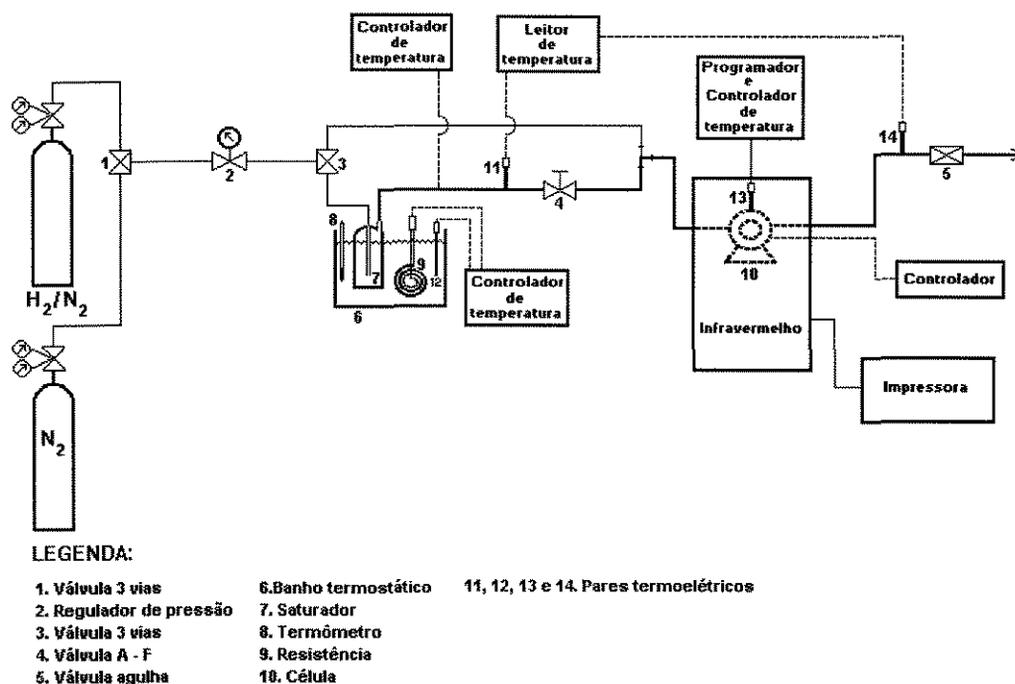


Figura III.4 - Sistema utilizado para a obtenção dos espectros.

O procedimento adotado pode ser dividido em três etapas:

Na primeira etapa, a amostra pré-reduzida foi submetida a tratamento térmico, a fim de retirar quaisquer gases retidos na superfície do catalisador, fazendo-se passar através da célula um fluxo de 30 ml/min de gás N_2 simultaneamente a um aumento de temperatura a uma taxa de 5 K/min. Após atingir 523 K (250 °C), a célula foi resfriada até a temperatura ambiente e o fluxo de gás interrompido.

Na segunda etapa, foi adotado o mesmo procedimento utilizado na primeira substituindo-se o N_2 pelo gás H_2/N_2 para garantir a completa redução das amostras pré-reduzidas nas análises de TPR.

Na terceira etapa, o N_2 foi usado como gás de arraste passando por um saturador contendo metanol aquecido a 338 K (65 °C). O saturador foi mergulhado num banho contendo um termômetro de bulbo para leituras imediatas, um termopar, e uma resistência monitorada através de um controlador, modelo 6000, da ENGRO. Os vapores de metanol formados no saturador, foram arrastados pelo gás N_2 , passando através de uma linha aquecida a 393 K (120 °C) entrando, em seguida, na célula. A temperatura da linha foi monitorada através de um leitor de temperatura, modelo SP-G20C8, da IOPE, ligado a dois termopares colocados na entrada e na saída da célula.

A célula, à temperatura ambiente, foi ajustada dentro do espectrômetro de infra-vermelho e aquecida, à taxa de 5 K/min, através de um controlador-programador de temperatura, modelo 315, da EURO THERM, e os espectros foram registrados e impressos a cada intervalo de 50 °C, até a temperatura final de 523 K (250 °C).

Os suportes não foram submetidos às etapas descritas anteriormente para os catalisadores, e o registro e a impressão dos espectros foram feitos logo após a preparação dos discos.

Em função da sua composição e espessura, as janelas de CaF_2 impuseram algumas limitações, tais como:

- 1) A pressão usada na linha não pôde ultrapassar 1,0 bar;
- 2) A temperatura da célula não pôde ultrapassar os 523 K (250 °C);
- 3) A região de análise ficou restrita à faixa entre 1.000 e 4.000 cm^{-1} .

III.3.1.6 - Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é um método de caracterização que pode ser usado para obter informações a respeito da estrutura e da composição de materiais cristalinos. É possível, também, determinar o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O teor mínimo para a detecção é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos.

A técnica de difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, que podem atuar como centros de difração, e que os raios são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

Se supusermos que os átomos de um cristal estão arranjados em planos paralelos separados por uma distância d , e que este cristal sofre a incidência de um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , segundo um ângulo θ , então, dependendo do valor de θ , poderá haver interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas pelos planos de átomos. Na verdade, os átomos do cristal recebem a radiação incidente, e a reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções, os feixes estarão espalhados em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase.

A relação que estabelece a condição essencial para que haja o fenômeno da difração foi formulada por W.L. Bragg, e é conhecida como Lei de Bragg, sendo dada por:

$$2.d.\text{sen } \theta = n.\lambda \quad (\text{III.9})$$

Onde, d = distância interplanar, (Å);

θ = ângulo de incidência do feixe;

n = número de comprimento de onda;

λ = comprimento de onda, (Å).

Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina.

O difratograma é obtido fazendo-se a varredura da amostra, com variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios-X, observando-se a intensidade do sinal refletido pela amostra versus o ângulo de incidência dos raios-X. Os picos observados correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido (HURST, 1982).

III.3.1.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Microscopia é o método mais direto para estimar o tamanho de partículas. Um microscópio ótico é aplicável a partículas no tamanho de 0,5-500 μm , enquanto microscopia eletrônica é aplicável abaixo de cerca de 10 μm .

A vantagem do método microscópico é, naturalmente, que se a resolução é adequada ele provê informações diretas sobre o tamanho de partículas, morfologia e textura. O problema fundamental é assegurar que os resultados sejam representativos de toda a amostra do sólido.

Os dois métodos mais usados de investigação morfológica por microscopia eletrônica são: varredura (SEM) e transmissão (TEM).

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (SEM) é que um feixe de elétrons emitidos de um filamento é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30 KV, e direcionado a uma coluna ótica eletrônica, consistindo de duas

ou três lentes magnéticas. Estas lentes produzem um feixe fino de elétrons e o dirigem sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora de imagens na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

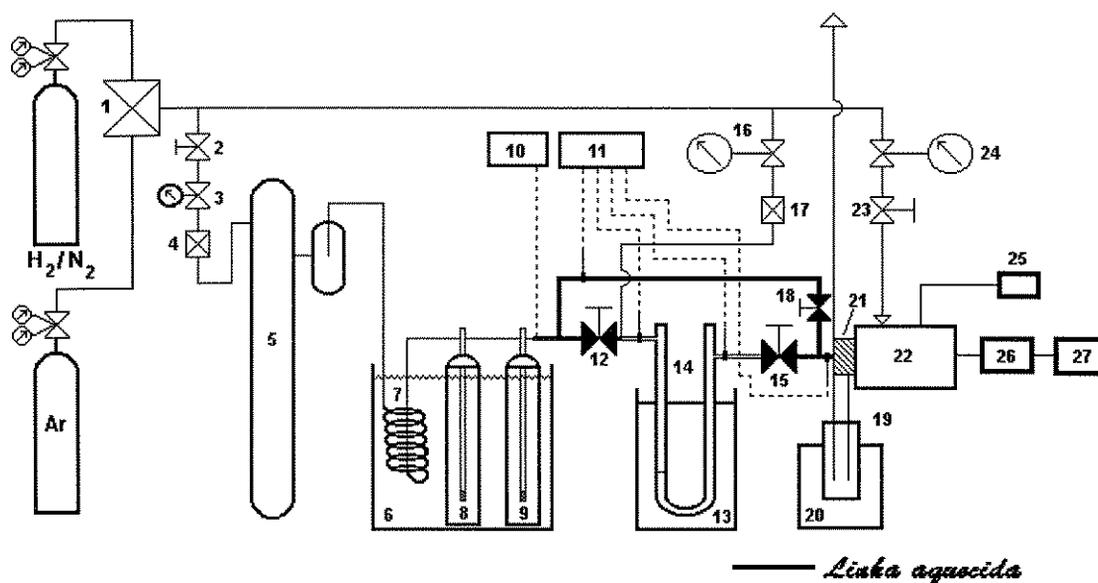
As características das imagens SEM são: uma ampla faixa de contraste, isto é, detalhes podem ser vistos em áreas muito escuras e muito claras; grande profundidade de foco, isto é, detalhes do interior da amostra podem aparecer no anteparo tão bem caracterizados como aqueles da superfície.

As amostras foram preparadas através de metalização por " sputtering " com ouro (Au), sendo os ensaios realizados num aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura, modelo JSM-T300, da JEOL.

III.4 - ENSAIOS CATALÍTICOS

III.4.1 - Montagem Experimental

A montagem para o estudo da decomposição do metanol apresentada na Figura III.5 foi desenvolvida a nível de bancada para operar à pressão de 0,5 bar e temperaturas na faixa de 488 K (215 °C) a 578 K (305 °C) constituída pelo sistema de alimentação de gases, sistema de alimentação do reagente, sistema de reação, e sistema de análise dos reagentes e produtos.



- | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1. Válv. 3 vias | 10. Controlador | 19. Trap |
| 2. Válv. Abre fecha | 11. Leitor de Temp. | 20. Banho gelo |
| 3. Regulador de pressão | 12. Válv. Abre fecha | 21. Válv. amostragem |
| 4. Válv. agulha | 13. Forno | 22. Cromatógrafo |
| 5. Medidor de vazão | 14. Reator | 23. Válv. Abre fecha |
| 6. Banho Termostático | 15. Válv. Abre fecha | 24. Regulador de pressão |
| 7. Serpentina | 16. Regulador de pressão | 25. Regulador de tensão |
| 8. Saturador | 17. Vál. agulha | 26. Registrador |
| 9. Saturador | 18. Válv. Abre fecha | 27. Integrador |

Figura III.5 - Montagem experimental do sistema utilizado para o ensaio catalítico.

O sistema de alimentação de gases foi constituído de um cilindro de gás argônio, um cilindro de gás H_2/N_2 (2/98), ambos da White Martins, e válvulas abre-fecha, sendo a seleção dos gases feita por uma válvula de três vias. O gás argônio foi, então, conduzido a uma válvula reguladora de pressão que mantinha a pressão do sistema em 0,5 bar, passando por uma válvula agulha, um medidor capilar de vazão previamente calibrado que controlavam a vazão do argônio em 20 ml/min, uma serpentina para pré aquecer o argônio para entrar em seguida no sistema de alimentação do reagente.

O sistema de alimentação do reagente foi constituído de dois saturadores contendo metanol aquecido a 318 K (45 °C) através de um banho termostático,

modelo UNITEMP, da FANEM. Os vapores de metanol formados nos saturadores foram arrastados pelo gás argônio, passando em seguida para o sistema de reação.

O sistema de reação foi constituído de um reator tubular em “U” de quartzo com diâmetro externo de 0,9 cm e comprimento de 20 cm adaptado a um forno ligado a um controlador-programador de temperatura, modelo 315 da EUROTHERM. O leito catalítico foi depositado entre duas camadas de lã de quartzo a fim de evitar perdas de massa provocadas pelo arraste do gás. As uniões entre os tubos de aço inox da linha e o reator foram feitas com o’rings de viton.

A partir do sistema de reação, a mistura gasosa percorreu uma linha de aço inoxidável 316 com diâmetro de 1/8” aquecida a 378 K (105 °C) por uma resistência elétrica de ferro-constantan e isolada termicamente, por fitas de amianto até a entrada do sistema de análise, de modo a impedir a condensação dos produtos de reação na linha.

O sistema de análise foi constituído por um cromatógrafo a gás, modelo 35 da Instrumentos Científicos C.G. LTDA. com detetor de condutividade térmica (DCT) e coluna porapak Q com diâmetro interno de 3/16” e 3,0 m de comprimento.

Foram ligados ao cromatógrafo um integrador-processador modelo CG-100 e um registrador ambos da Instrumentos Científicos C.G LTDA.

As condições adotadas na análise cromatográfica foram:

- 1) Volume de injeção do loop = 1,201 µl;
- 2) Gás de arraste = Argônio;
- 3) Vazão do gás de arraste na coluna = 40 ml/min;
- 4) Coluna = Porapak Q (3/16”x 3,0 cm);
- 5) Corrente máxima do detetor = 90 mA;
- 6) Temperatura da válvula de amostragem = 386 K (113 °C);
- 7) Temperatura da coluna = 378 K (105 °C);
- 8) Temperatura do bloco do detetor de condutividade térmica = 488 K (215 °C).

Para medir a temperatura local de reação foi utilizado um termopar em uma das extremidades do reator fixando-o sobre o leito catalítico. Além deste, foram fixados outros quatro termopares na linha estando um na saída dos saturadores, outros dois na entrada e saída do reator e o último na entrada do cromatógrafo sendo todos monitorados através de um leitor de temperatura, modelo SP-G20C8 da IOPE.

O argônio foi escolhido como gás de arraste para que fossem evitadas as interferências nas análises dos produtos.

III.4.2 - Ativação do Catalisador

Inicialmente a massa de catalisador W , igual a 100 mg foi tratada com gás argônio para a limpeza da superfície utilizando uma vazão de 30 ml/min controlada através de uma válvula agulha situada na entrada do reator aquecido a uma taxa de 10 K/min até 523 K (250 °C). Atingida esta temperatura, o gás argônio foi trocado pela mistura H_2/N_2 (2/98) através da válvula de três vias do sistema de alimentação de gases dando início a ativação "in situ" do precursor óxido, a uma vazão de 30 ml/min por um período de 3 horas.

Após a ativação, o sistema de reação foi resfriado até 478 K (205 °C) e a mistura reagente, isto é, metanol e o gás argônio, foi introduzida no sistema de análise desviando do reator e aguardando durante 2 horas para que todo o sistema entrasse em regime permanente dando início a coleta de dados.

III.4.3 - Técnica experimental

Anterior ao início da coleta de dados cinéticos foi necessário tomar algumas precauções visando minimizar os efeitos difusivos e evitar gradientes de temperatura no leito catalítico.

A fim de verificar a eventual ocorrência de efeitos difusivos foram feitas alguns experimentos variando as quantidades W do catalisador proporcionalmente às velocidades F_0 da mistura reagente de modo a obter W/F_0 constante (HILL,1977

e CIOLA,1981). Não foi observada a existência de efeitos difusivos, pois os experimentos levaram a conversões iguais dentro dos limites do erro experimental.

Os gradientes de temperatura foram minimizados através do controle adequado de temperatura e o uso de um reator de diâmetro pequeno.

Após o sistema ter entrado em regime permanente foi feita a passagem da mistura reagente pelo reator injetando em seguida quantidades fixas da amostra dos produtos de reação no cromatógrafo através de uma válvula de amostragem de 7 vias previamente aquecida.

Os dados cinéticos foram obtidos na faixa de temperatura de 488 a 578 K (215 a 305 °C) do reator variando de 15 em 15 °C num total de sete temperaturas diferentes (KINOSHITA,1991). A vazão do gás de arraste e a temperatura do banho termostático foram mantidas constantes respectivamente em 20 ml/min e 318 K (45 °C).

As concentrações molares foram calculadas utilizando-se o método de padrão externo, sendo utilizadas concentrações conhecidas de todos os produtos da reação para a obtenção do fator absoluto de correção cromatográfico conforme apresentado no Apêndice.

Os valores dos fatores absolutos de correção de área foram determinados a partir de padrões de líquidos e misturas gasosas.

No caso de líquidos, um volume fixo da amostra padrão foi injetado várias vezes no cromatógrafo por meio de uma microseringa.

No caso de gases, a mistura padrão foi injetada por intermédio de uma válvula de amostragem com volume fixo (volume do loop).

O padrão DME (dimetil-éter) foi obtido através da desidratação catalítica do metanol em presença da alumina (SOMA,1969). A alumina foi pré ativada a 773 K (500 °C) por 4 horas em um calcinador, modelo V.V.R, da A.G. em atmosfera oxidante. A ativação foi feita no reator passando o gás argônio durante 1 hora a 403K (130 °C) e a temperatura usada no saturador foi de 318 K (45 °C) com uma vazão de gás de arraste de 20 ml/min. Os produtos da reação então detetados por cromatografia gasosa foram: H₂, CO, DME e H₂O.

4

Resultados
e
Discussão

IV.1 - INTRODUÇÃO

A preparação e caracterização de um catalisador envolvem uma série de etapas e processos experimentais distintos, que fornecem diversos tipos de informação, as quais podem ser relacionadas ao seu comportamento catalítico. Deste modo será feito, a seguir, a apresentação dos resultados das análises de caracterização e dos ensaios catalíticos e suas respectivas discussões.

IV.2 - ABSORÇÃO ATÔMICA

A Tabela IV.1 apresenta as composições obtidas através da Espectroscopia de Absorção Atômica para os precursores óxidos preparados.

Tabela IV.1 - Composição mássica obtida por Absorção Atômica (A.A) dos precursores óxidos preparados.

Catalisadores	Paládio (A.A.)	Paládio nominal	Cobre (A.A.)	Cobre nominal
Pd/Al ₂ O ₃	4,45	5,0	---	---
Pd/La ₂ O ₃	4,16	5,0	---	---
Pd-Cu/La ₂ O ₃	2,36	3,13	2,51	1,87
Cu/La ₂ O ₃	---	---	7,02	5,0

Comparando a composição dos agentes ativos encontrada para os catalisadores preparados com as teoricamente calculadas, observa-se um teor de Pd ligeiramente menor para os catalisadores contendo este metal, enquanto que para os catalisadores contendo Cu verifica-se um teor bastante elevado.

O teor elevado de Cu para ambos os catalisadores Pd-Cu/La₂O₃ e Cu/La₂O₃ se deve ao fato do precursor Cu(NO₃)₂.3H₂O (nitrato de cobre tri-hidratado) ter perdido a H₂O de cristalização, na etapa anterior à pesagem, quando foi colocado na

estufa para retirar a umidade, enquanto que o baixo teor de Pd para os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃ se deve ao fato de não ter sido possível eliminar o excesso de íons Cl⁻¹ nas etapas de pré-secagem e calcinação.

IV.3 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO DE BET)

Os resultados de área superficial específica dos catalisadores e suportes após a etapa de calcinação estão apresentados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Área superficial específica dos catalisadores e suportes.

Catalisadores e suportes	Área superficial específica (m ² /g)
Pd/Al ₂ O ₃	137,97
Pd/La ₂ O ₃	12,80
Pd-Cu/La ₂ O ₃	13,27
Cu/La ₂ O ₃	5,21
Al ₂ O ₃	181,92
La ₂ O ₃	11,20

Através dos resultados encontrados é interessante notar que, para o catalisador suportado em Al₂O₃ houve uma diminuição da área superficial em aproximadamente 24% quando comparada com o suporte puro. Ao contrário, para os catalisadores suportados em La₂O₃, à exceção do catalisador Cu/La₂O₃, verifica-se um aumento da área superficial entre 14 e 19%.

IV.4 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As Figuras IV.1 e IV.2 apresentam os perfis de redução de TPR obtidos para os precursores óxidos sob atmosfera redutora.

A Figura IV.1-b apresenta um pico de redução do catalisador Pd/Al₂O₃ a 285 K (12 °C) e um pico de dessorção em torno de 343 K (70 °C). Este último pico pode ser atribuído à dessorção do hidrogênio da superfície do Pd ou à decomposição do hidreto de paládio formado com o Pd reduzido a 285 K (12 °C) (G. CHEN, 1983). O pequeno pico a 433 K (160 °C) observado neste catalisador pode ser atribuído a uma pequena quantidade de compostos contendo íons Cl⁻ eventualmente não eliminados durante a etapa de preparação. O suporte Al₂O₃ (Figura IV.1-a) não apresenta qualquer pico na faixa de temperatura estudada.

Ao contrário do suporte Al₂O₃, o La₂O₃ (Figura IV.2-a) apresenta um pico em torno de 973 K (700 °C) que, segundo ROSYNEK & MAGNUSON (1977), estão associados à decomposição de carbonatos na superfície deste suporte. Este pico é encontrado também, à mesma temperatura, para os catalisadores suportados em La₂O₃, sendo verificado para o Pd-Cu/La₂O₃ e Cu/La₂O₃ a uma temperatura ligeiramente inferior.

O catalisador Cu/La₂O₃, apresentado na Figura IV.2-c, apresenta dois picos bem definidos, um a 713 K (440 °C) e outro a 743 K (470 °C) equivalentes à redução do Cu²⁺ a Cu⁰.

Os catalisadores Pd-Cu/La₂O₃ (Figura IV.2-d) e Pd/La₂O₃ (Figura IV.2-b) apresentam um pico de redução do PdO em presença de La₂O₃ em torno de 373 K (100 °C). Observa-se ainda para o catalisador Pd-Cu/La₂O₃ mais três picos na região entre 473 e 573 K (200 e 300 °C). Os dois picos menores, à temperatura mais alta, podem ser atribuídos à redução do CuO (óxido de cobre) isolado que, segundo GENTRY et al. (1981) tem uma redução mais fácil na presença do Pd. O

pico maior a 503 K (230 °C) segundo NORONHA & SCHMAL (1991) pode ser atribuído à redução do Pd em presença de Cu.

Pode-se verificar então uma interação entre o metal Pd e o suporte La_2O_3 , elevando a temperatura de redução do PdO de 285 K (12 °C) no catalisador Pd/ Al_2O_3 para 373 K (100 °C) no catalisador Pd/ La_2O_3 . Por outro lado, a presença dos metais Pd e Cu no mesmo catalisador também provoca um aumento da temperatura de redução do PdO de 373 K (100 °C) no catalisador Pd/ La_2O_3 para 503 K (230 °C) no catalisador Pd-Cu/ La_2O_3 e uma diminuição das temperaturas de redução do Cu^{2+} a Cu^0 de 713 e 743 K (440 e 470 °C) no catalisador Cu/ La_2O_3 para 548 e 558 K (275 e 285 °C) no catalisador Pd-Cu/ La_2O_3 .

A existência de diversos picos de redução relativos ao Pd e ao Cu na amostra Pd-Cu/ La_2O_3 leva a crer que não há formação de liga Pd-Cu, quando seria esperado um único pico de redução.

Os resultados da quimissorção qualitativa de hidrogênio obtidos a 573 K (300 °C) estão apresentados em duplicata na Figura IV.3. Pode-se identificar um único tipo de sítio de quimissorção para os catalisadores Pd/ Al_2O_3 (Figura IV.3-a) e Cu/ La_2O_3 (Figura IV.3-d) e dois tipos de sítio para os catalisadores Pd/ La_2O_3 (Figura IV.3-b) e Pd-Cu/ La_2O_3 (Figura IV.3-c).

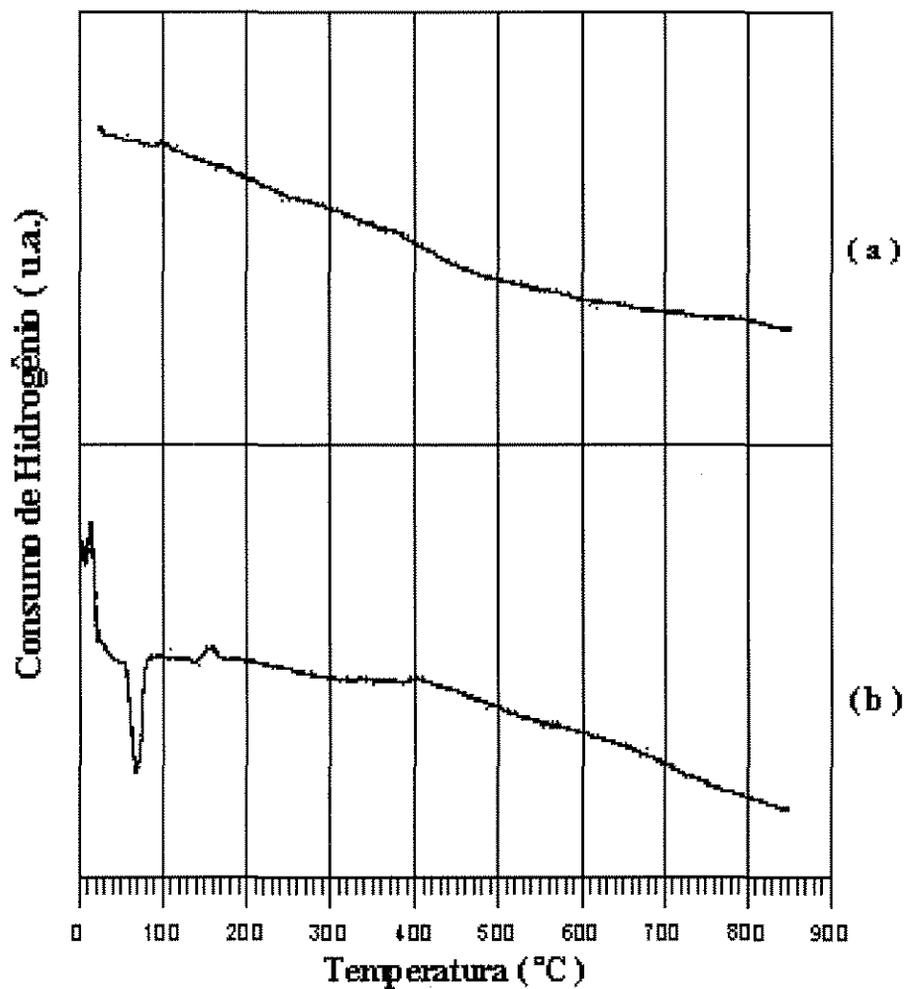


Figura IV.1 - Perfil de TPR para o suporte (a) Al_2O_3 e o catalisador (b) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

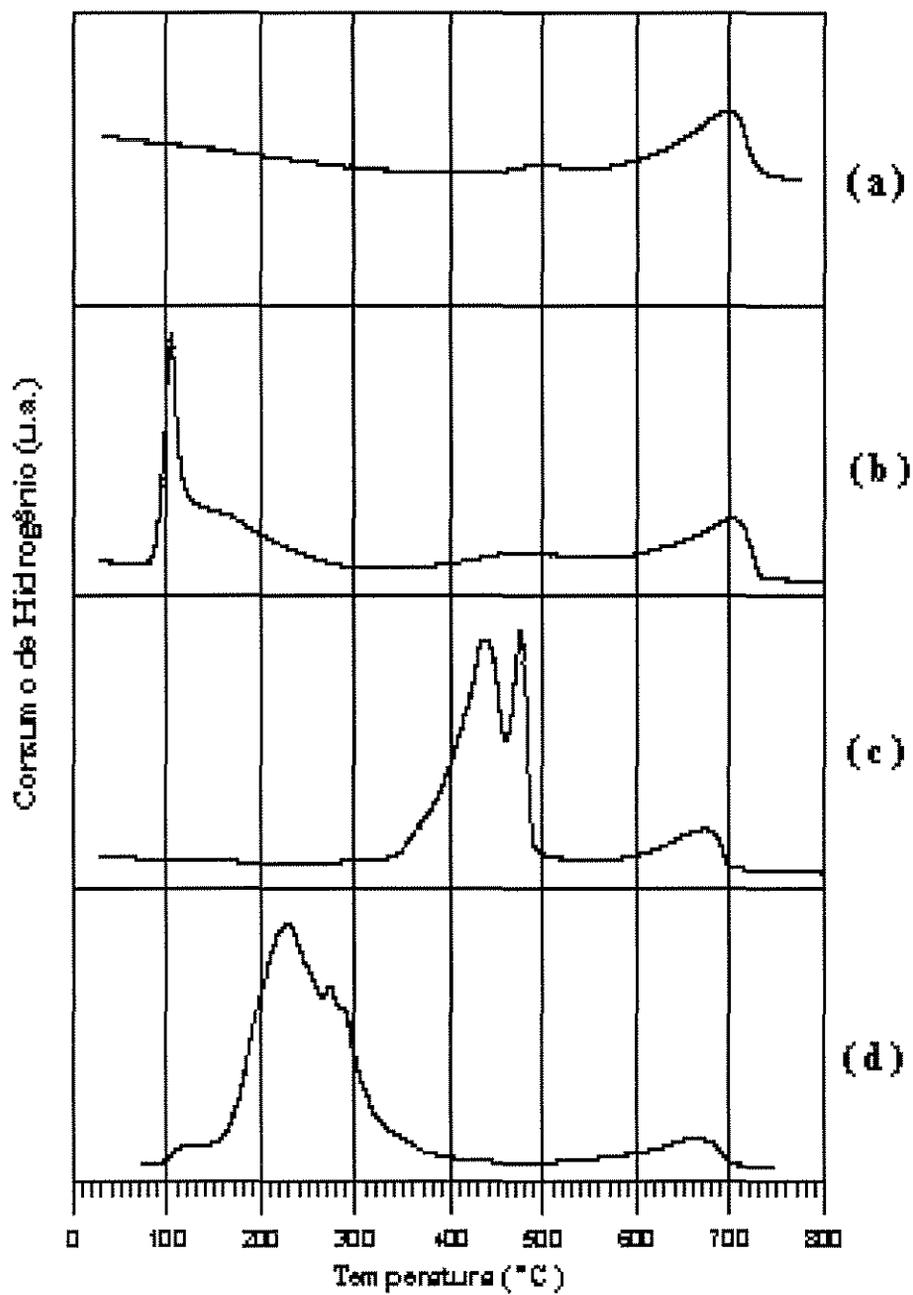


Figura IV.2 - Perfil de TPR para o suporte (a) La_2O_3 e os catalisadores (b) $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ e (d) $\text{Pd-Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$.

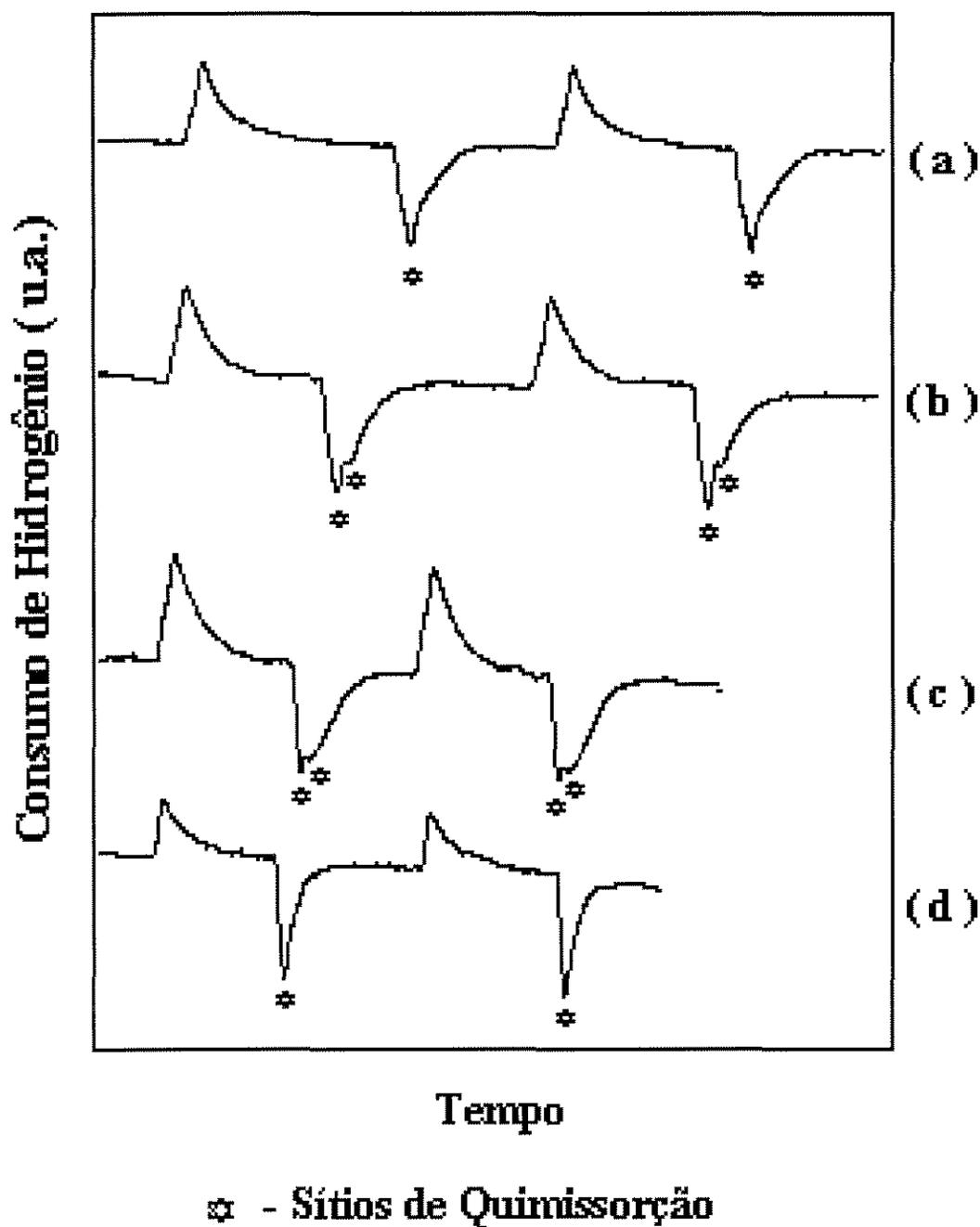


Figura IV.3 - Perfis de quimissorção obtidos a 573 K (300 °C) para os catalisadores: (a)Pd/Al₂O₃, (b)Pd/La₂O₃, (c)Pd-Cu/La₂O₃ e (d)Cu/La₂O₃.

IV.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Observa-se que os termogramas obtidos para o suporte La_2O_3 em atmosfera redutora e inerte, apresentados na Figura IV.4, são idênticos mostrando que não ocorre a redução desta amostra. O pequeno pico a 398 K (125 °C) da curva de DTGA é devido à perda de H_2O adsorvida e/ou H_2O de cristalização. O pico a 588 K (315 °C) corresponde ao primeiro estágio de decomposição do $\text{La}(\text{OH})_3$ (tri-hidróxido de lantânio) e resulta na formação de um intermediário LaOOH (oxi-hidróxido) bem definido. A subsequente desidratação do oxi-hidróxido a La_2O_3 ocorre entre 723 e 737K (450 e 464 °C). O pico a 945 K (672 °C) é devido à decomposição de uma camada de carbonato que invariavelmente existe na superfície óxida, como resultado de uma interação do precursor tri-hidróxido com o CO_2 (dióxido de carbono) durante a preparação e manuseio, conforme os resultados obtidos por ROSYNEK & MAGNUSON (1977). Os picos relativos à decomposição do carbonato são encontrados também nos perfis de TPR (Figura IV.2) em torno de 973 K (700 °C).

Os termogramas obtidos para o suporte Al_2O_3 apresentados na Figura IV.5 mostram que, da mesma forma que o La_2O_3 , não ocorre a redução desta amostra. Segundo SIVARAJ et al. (1991), quando a Al_2O_3 é aquecida, uma parte da H_2O adsorvida é desorvida, enquanto outra parte reage para formar grupos hidroxila. A altas temperaturas, estes grupos hidroxila junto com os pré-existentes condensam gradualmente para eliminar H_2O . Desta forma, os picos entre 373 e 523 K (100 e 250 °C) estão associados à perda de H_2O adsorvida enquanto que os diversos picos existentes acima de 523 K (250 °C) representam a perda de H_2O devido à condensação gradual dos grupos hidroxila.

O pico a 398 K (125 °C) observado na Figura IV.6 para o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está associado não apenas à desorção de H_2O retida no suporte como também à redução do PdO (óxido de paládio). A aparente discrepância com os resultados das análises de TPR (onde o PdO é reduzido à temperatura ambiente),

vem do fato de que não é possível obter baixas temperaturas nas análises de TGA. Sendo assim, uma vez iniciada a tomada de dados, começa a redução da amostra e a conseqüente perda de massa.

Na Figura IV.7 observam-se três picos comuns aos catalisadores Cu/La₂O₃, Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃ em torno de 588 K (315 °C), 720 K (447 °C) e 936 K (663 °C) estando os dois primeiros associados a desidratação do suporte La₂O₃ e o último a decomposição do carbonato. Os catalisadores Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃ apresentam um pico comum a 398 K (125 °C) devido à redução do PdO (óxido de paládio) interagente com o suporte. A curva de DTGA do catalisador Cu/La₂O₃ apresenta dois picos não muito bem definidos, um a 677 K (404 °C) e outro a 755 K (482 °C) equivalentes a redução do Cu⁺² a Cu⁰ também encontrados nos perfis de TPR a 713 K (440 °C) e 743 K (470 °C). Finalmente, para o catalisador Pd-Cu/La₂O₃, o pico observado a 506 K (233 °C) praticamente coincidente com o pico no perfil de redução desta espécie (TPR), pode ser associado à redução do Pd em presença de Cu, enquanto que os picos observados a 546 K (274 °C) e 588 K (315 °C) podem ser associados à redução do Cu em presença de Pd.

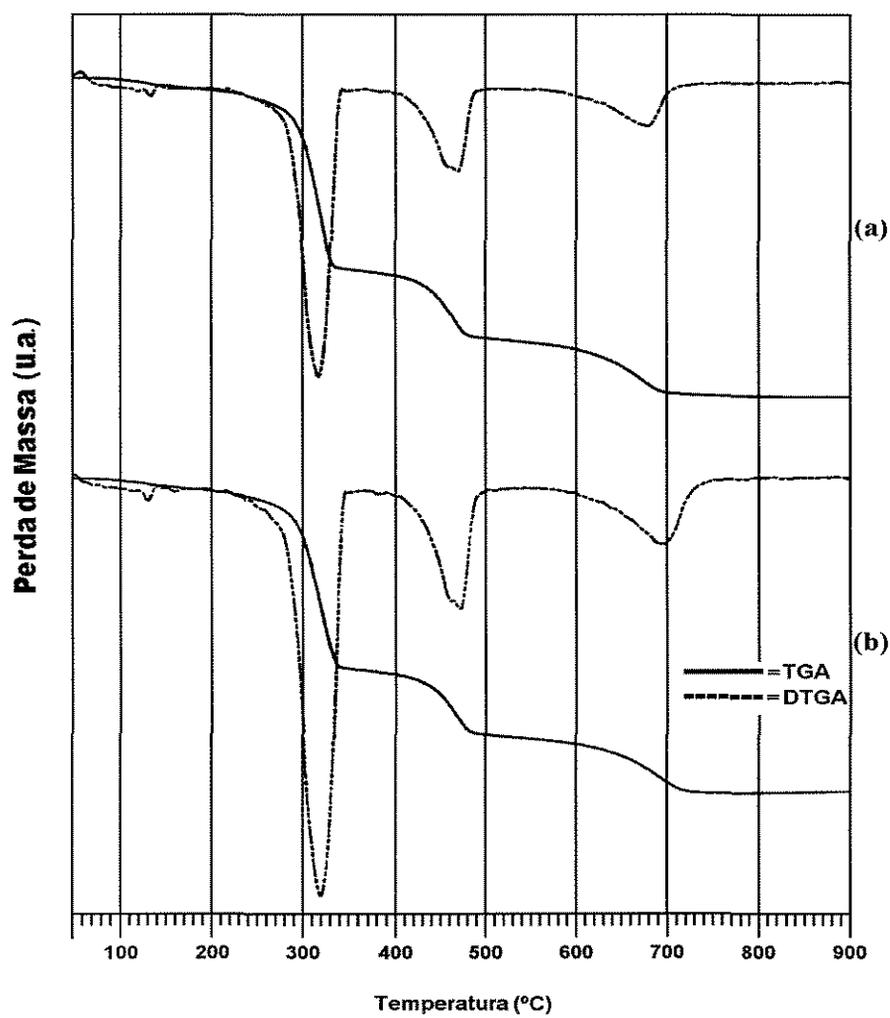


Figura IV.4 - Perfis de TGA/DTGA de calcinação do suporte La₂O₃ em (a) atmosfera redutora (H₂/N₂= 2/98) e (b) atmosfera inerte N₂.

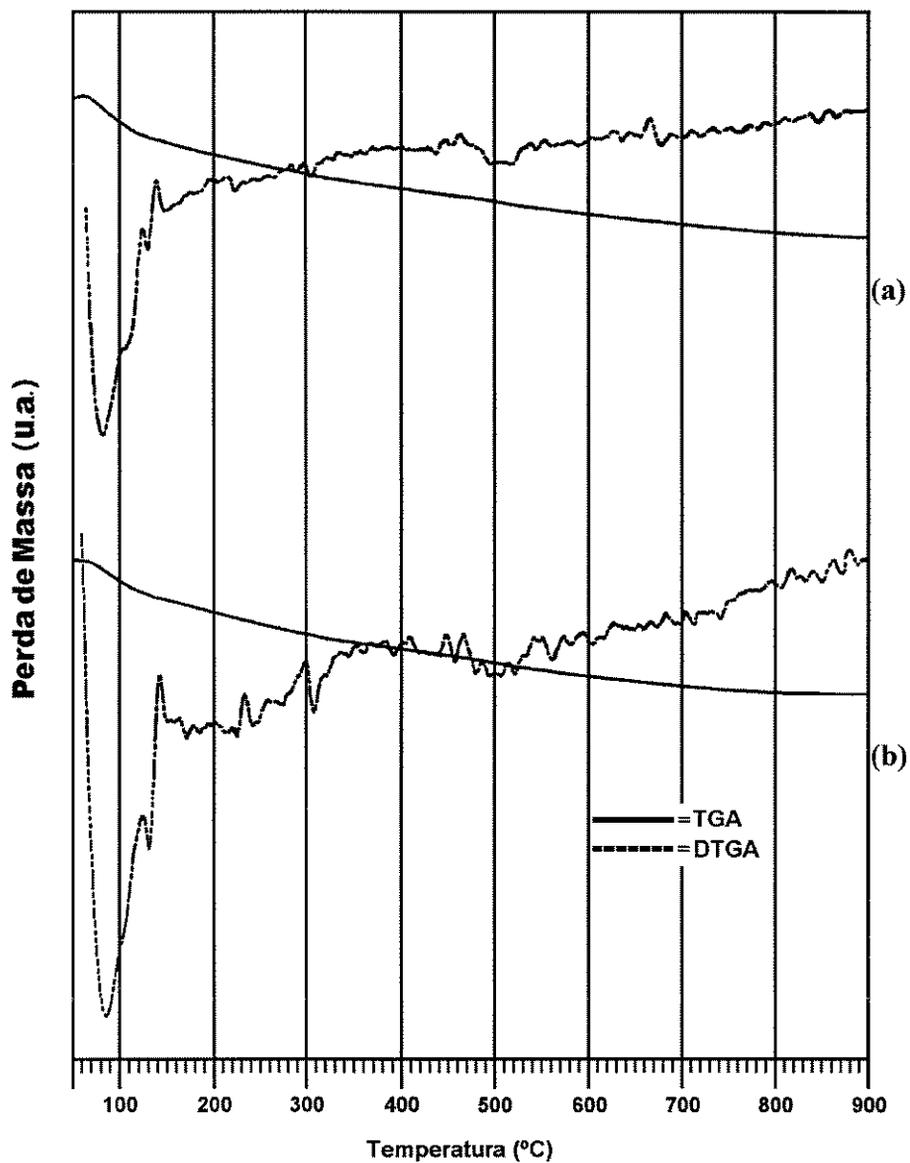


Figura IV.5 - Perfis de TGA/DTGA de calcinação do suporte Al_2O_3 em (a) atmosfera redutora (H_2/N_2) e (b) atmosfera inerte (N_2).

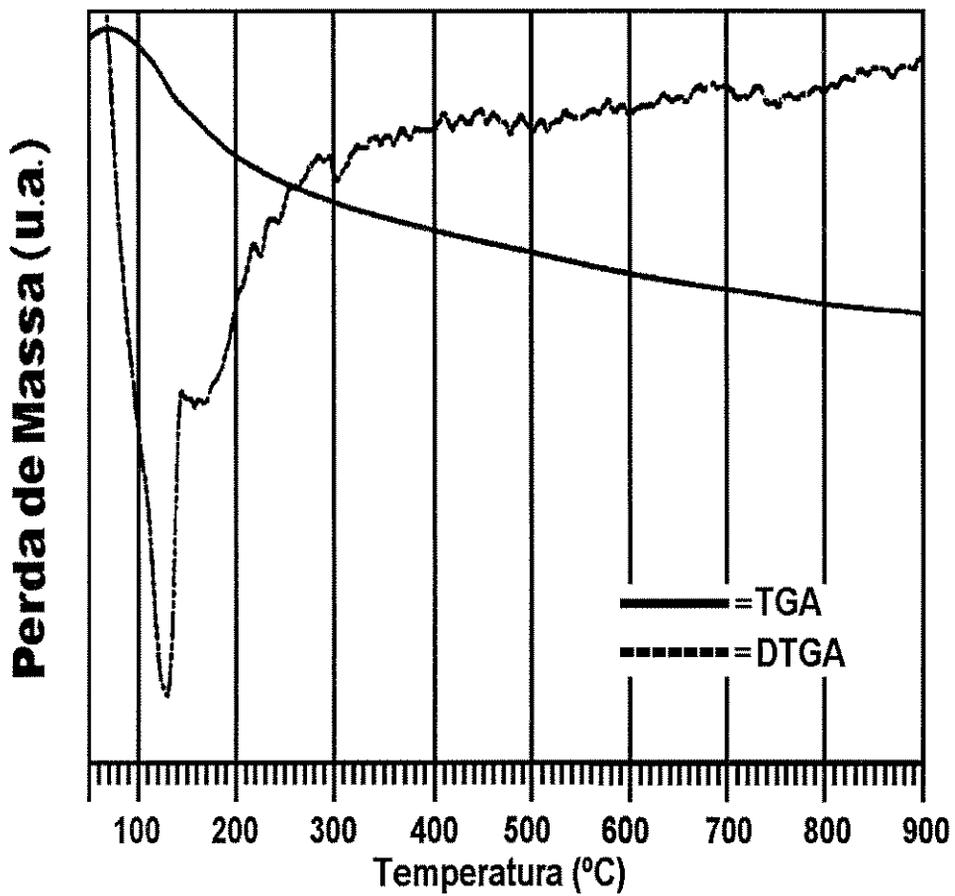


Figura IV.6 - Perfil de TGA/DTGA de redução do precursor óxido do catalisador Pd/Al₂O₃.

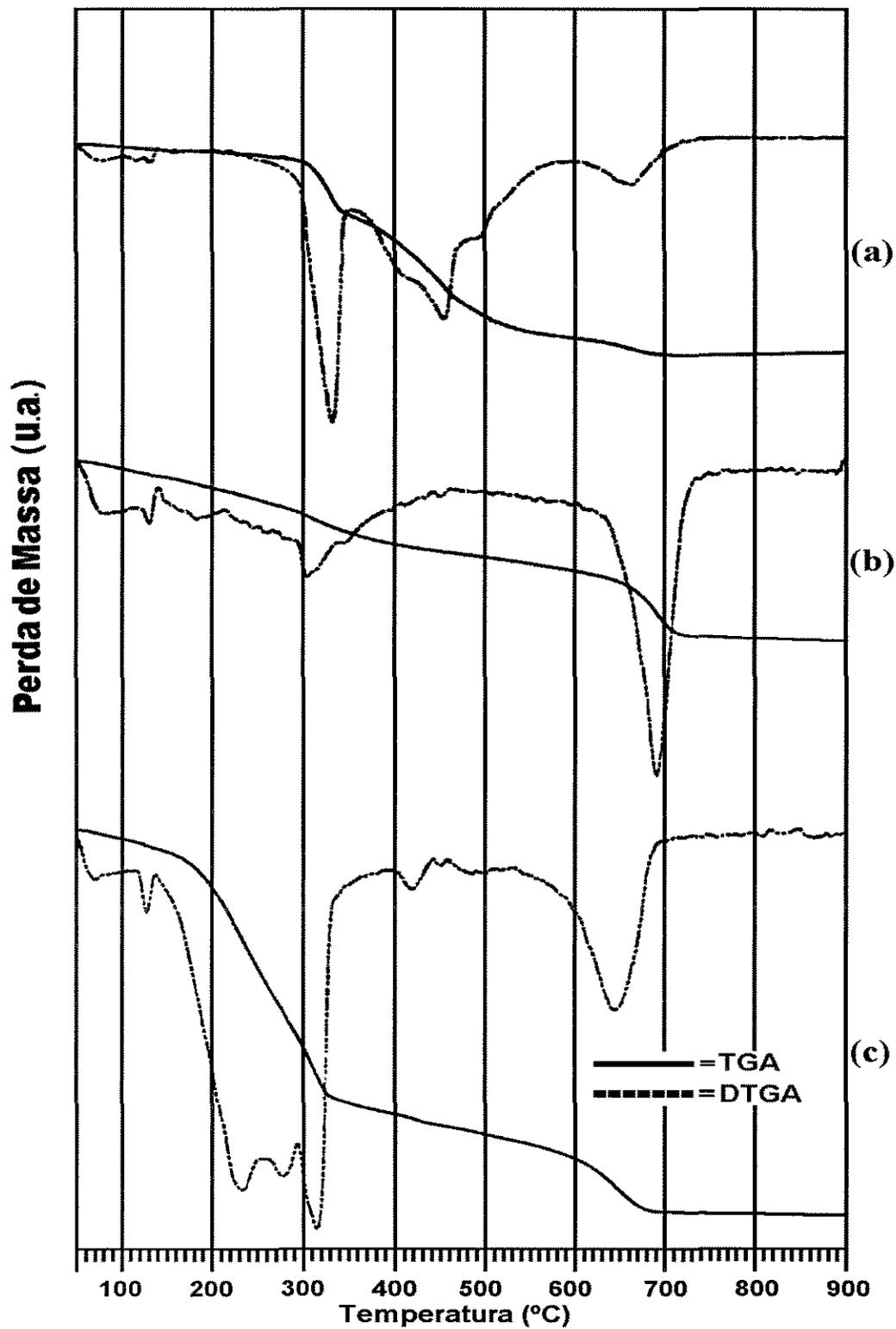


Figura IV.7 - Perfis de TGA/DTGA de redução dos precursores óxidos dos catalisadores: (a) Cu/La₂O₃, (b) Pd/La₂O₃ e (c) Pd-Cu/La₂O₃.

IV.6 - ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

A adsorção de metanol sobre o catalisador Pd/Al₂O₃ apresentada nas Figuras IV.8 e IV.9 revela bandas relativas à formação de uma espécie formiato (2974, 2880, 1555, 1384 cm⁻¹) sobre a superfície do catalisador. Estas bandas podem ser verificadas nas diferentes temperaturas praticamente sem quaisquer alterações.

Segundo SOLYMOSI et al. (1985), as bandas a 1652, 1469 e 1278 cm⁻¹ podem ser associadas a uma espécie carbonato e a banda a 1840 cm⁻¹, ao CO adsorvido sobre Pd (CO ligado a três átomos de Pd). A presença das bandas de adsorção relativas ao CO quimissorvido é indício da dissolução do CO₂ à superfície.

A banda a 1745 cm⁻¹ foi atribuída por PAÁL et al. (1988), à adsorção de H₂ sobre Pd formando um β-hidreto de Pd.

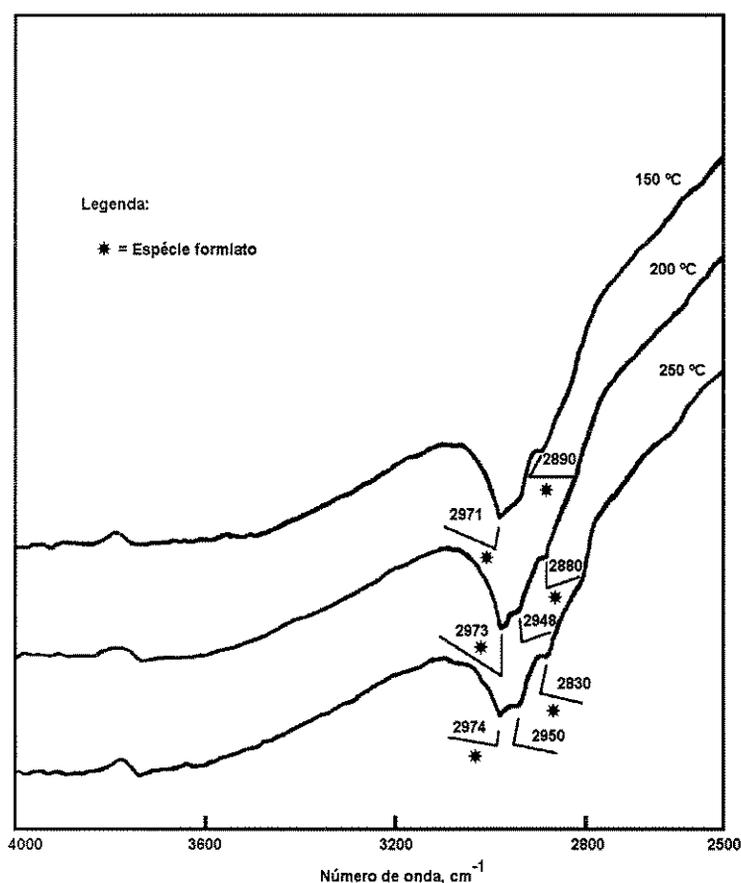


Figura IV.8 - Espectros de Infra-vermelho do metanol sobre Pd/Al₂O₃ a diferentes temperaturas.

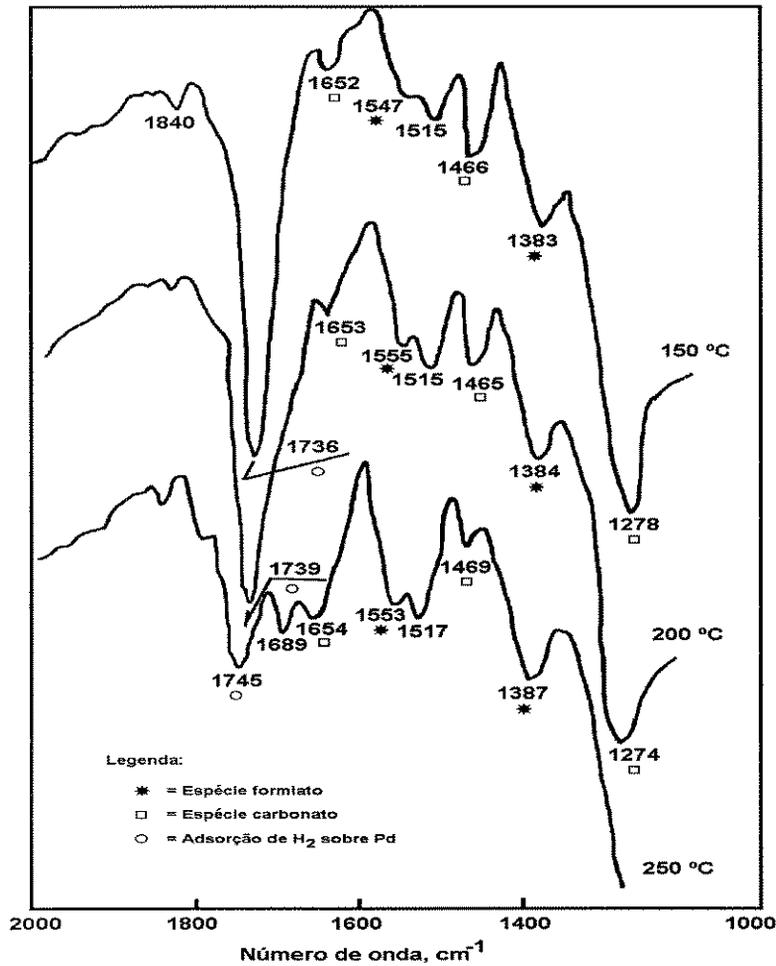


Figura IV.9 - Espectros de Infra-vermelho do metanol sobre Pd/Al₂O₃ a diferentes temperaturas.

O Pd/La₂O₃ em presença de metanol (Figura IV.10) apresenta bandas relativas à hidroxila (3452 cm⁻¹), atribuídas ao OH estrutural no La(OH)₃. O aumento de temperatura não provocou diminuições nestas bandas, isto é, não houve desidroxilação do La(OH)₃.

As bandas na região 2384-2307 cm⁻¹ são relativas ao CO₂ atmosférico em contato com a amostra.

Além das bandas relativas à espécie formiato, encontradas para o Pd/ Al₂O₃, encontramos também um conjunto de bandas características de uma espécie metóxido à superfície (2935, 1377 cm⁻¹).

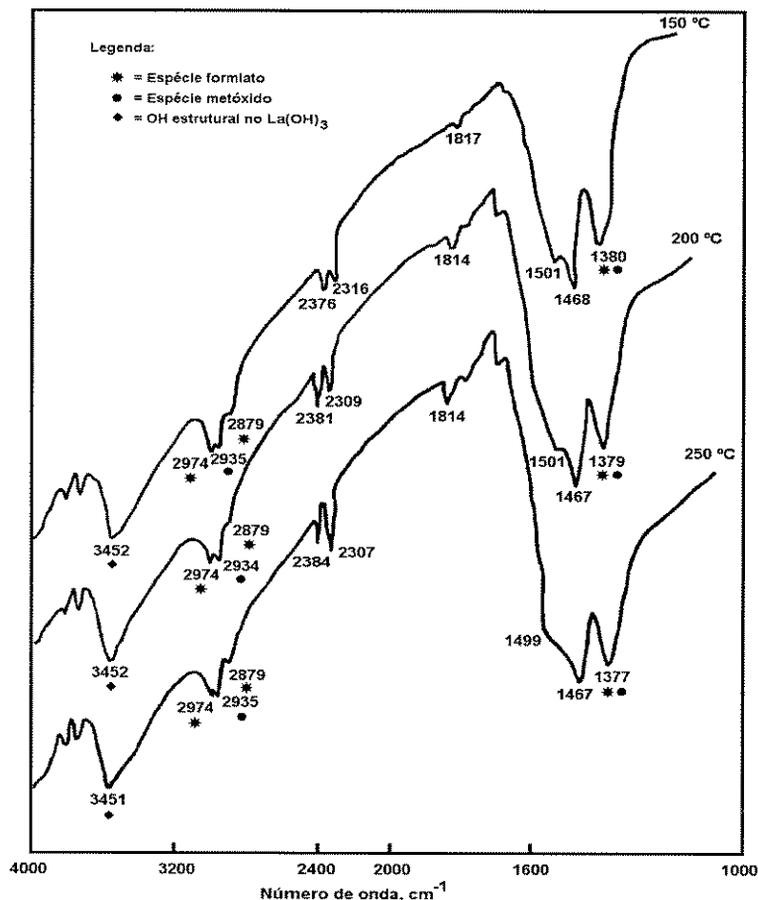


Figura IV.10 - Espectros de Infra-vermelho do metanol sobre Pd/La₂O₃ a diferentes temperaturas.

Finalmente uma banda a 1814 cm⁻¹ é verificada em todas as temperaturas estudadas. Segundo HICKS et al. (1984b), esta banda, pelo baixo número de onda, deve estar associada ao CO adsorvido sobre Pd em forma de ponte.

O espectro do metanol sobre Pd-Cu/La₂O₃ (Figura IV.11) apresenta uma banda de alta intensidade na região do OH (3538 cm⁻¹), que pode ser associada ao OH estrutural.

Bandas relativas ao metóxido e formiato podem também ser identificadas, como nos casos anteriores. As carbonilas metálicas, esperadas na região de 1800-2100 cm^{-1} , não são encontradas sobre este catalisador, ao contrário dos casos anteriores.

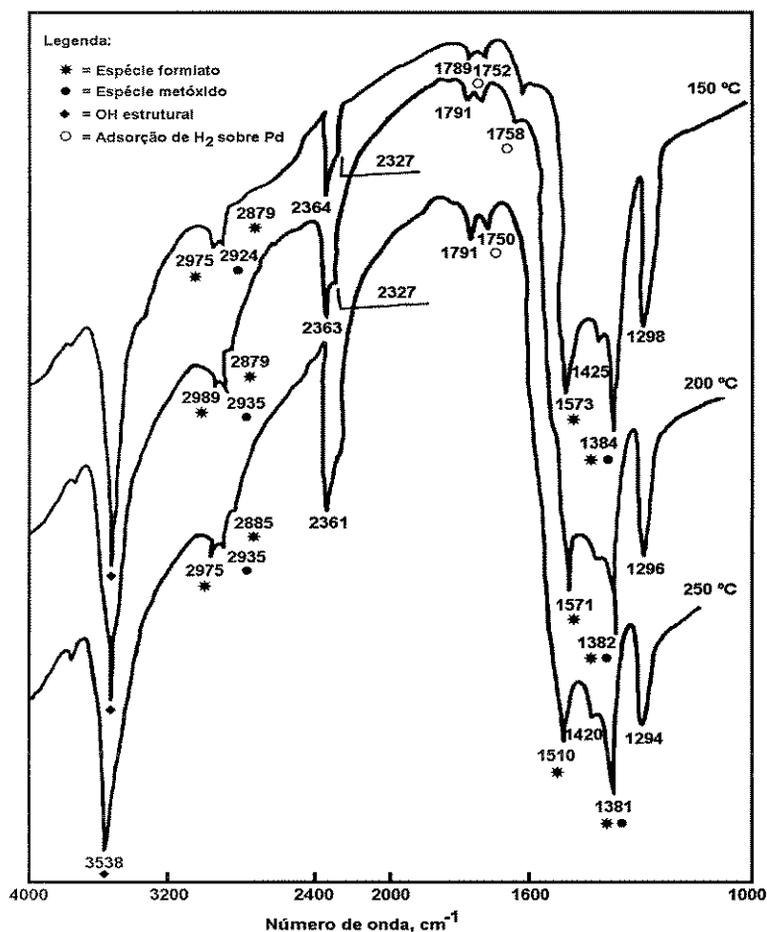


Figura IV.11 - Espectros de Infra-vermelho do metanol sobre Pd-Cu/ La_2O_3 a diferentes temperaturas.

IV.7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Nos difratogramas da Figura IV.8 verifica-se a ocorrência de apenas dois picos para o catalisador Pd/Al₂O₃ (Figura IV.8-a) e para o suporte Al₂O₃ (Figura IV.8-e) tornando-se impossível a identificação de qualquer substância presente em ambos os casos. Isto se deve ao fato da Al₂O₃ apresentar um caráter amorfo.

O suporte La₂O₃ (Figura IV.8-f), por sua vez, através de uma relação das diferentes riscas em diferentes ângulos (2θ), por comparação com fichas ASTM apresentadas no Anexo mostrou a existência de uma fase La(OH)₃.

Não foi possível identificar em nenhum dos catalisadores a presença de qualquer composto contendo os metais Pd e Cu. CHAN & BELL (1984) encontraram um resultado parecido com este ao aplicarem a análise de XRD a amostras calcinadas de catalisadores de Pd/La₂O₃. Porém, comparando os três difratogramas correspondentes aos catalisadores Pd/La₂O₃, Pd-Cu/La₂O₃ e Cu/La₂O₃ (Figuras IV.8- b,c,d) observa-se que a amostra Pd-Cu/La₂O₃ apresenta as fases Pd/La₂O₃ e Cu/La₂O₃, confirmando a não existência de uma liga Pd-Cu conforme discutido na análise de caracterização via TPR.

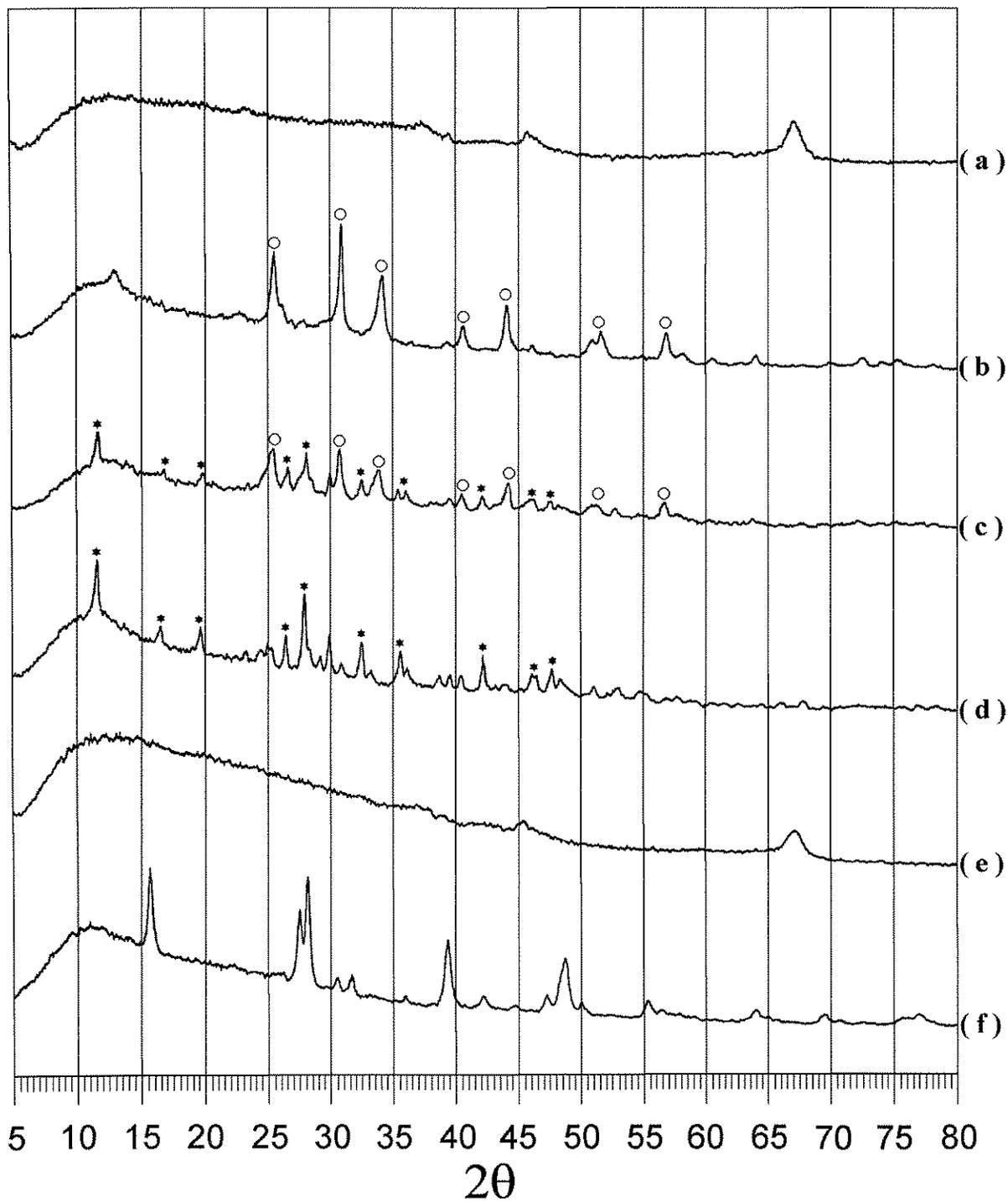


Figura IV.12 - Difratoograma de raios-X dos catalisadores (a)Pd/Al₂O₃,
(b)Pd/La₂O₃, (c)Pd-Cu/La₂O₃, (d)Cu/La₂O₃ e suportes (e)Al₂O₃ e
(f)La₂O₃.

IV.8 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A Figura IV.13 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura obtidos para os precursores óxidos dos catalisadores. As micrografias de mapeamento (Figuras IV.13-a,b,c,d) aumentadas 1.500 vezes mostram que os metais apresentam-se homogeneamente distribuídos pela superfície da amostra.

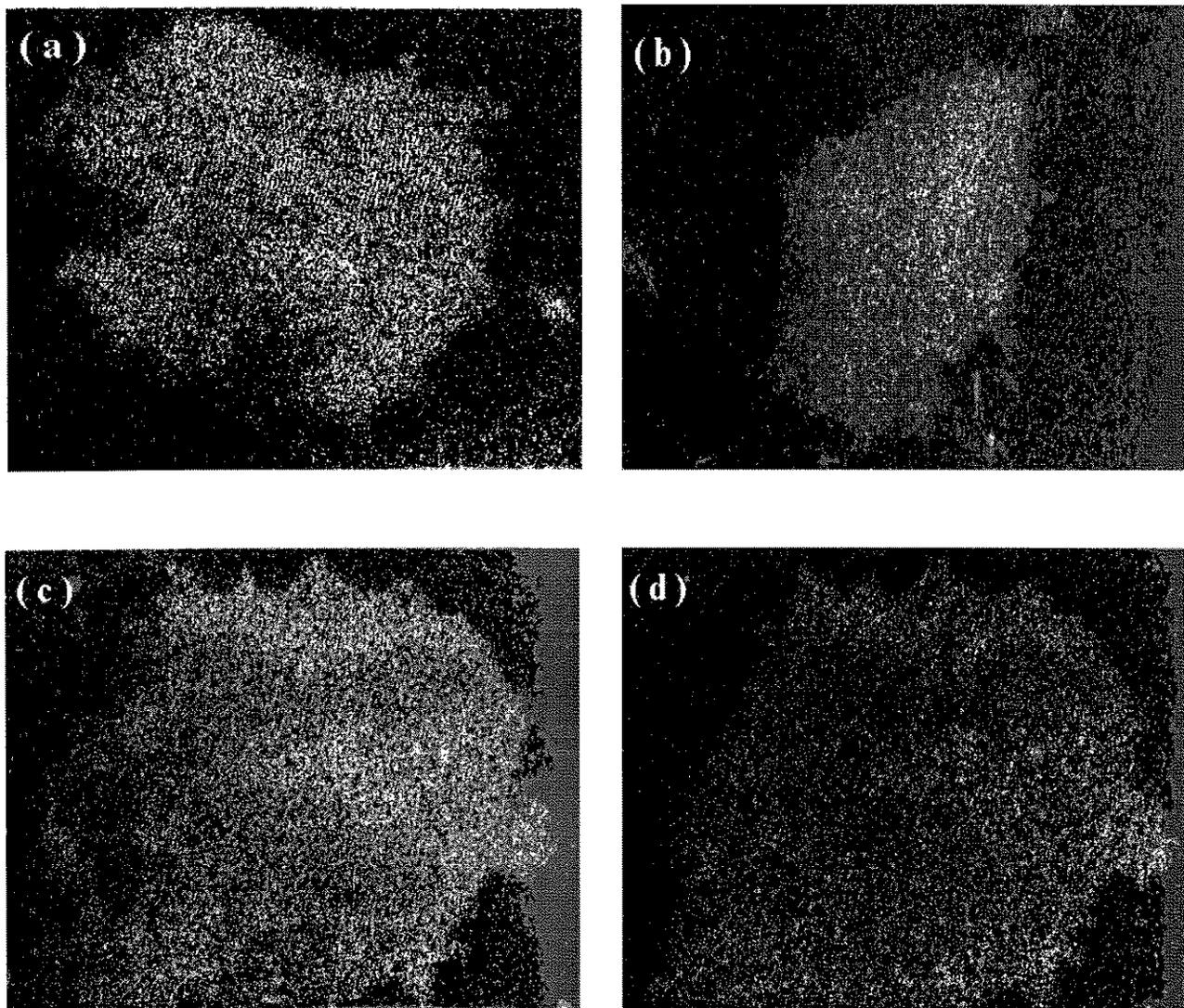


Figura IV.13 - Micrografias dos catalisadores: (a)Pd/Al₂O₃, (b)Pd/La₂O₃, (c)Pd-Cu/La₂O₃ (mapeamento do Pd), e (d) Pd-Cu/La₂O₃ (mapeamento do Cu).

A identificação qualitativa dos elementos por emissão de Raios-X revelou, além dos elementos comuns a cada catalisador, a presença de íons Cl^- como elemento integrante nos catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$, e $\text{Pd-Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$.

IV.9 - ENSAIOS CATALÍTICOS

As Figuras IV.14, IV.15 e IV.16 apresentam os resultados da conversão do metanol e rendimento nos produtos H_2 , CO , DME, CH_4 e CO em função da temperatura de reação. O rendimento é definido como a concentração de saída dos produtos dividido pela concentração inicial do metanol e a conversão é definida como a quantidade que realmente reagiu de metanol sobre a quantidade inicial do metanol.

Comparando os catalisadores $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd-Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ observa-se que todos os três produziram H_2 , CO , CO_2 e DME com 100% de conversão do metanol a 579 K (306 °C) para o primeiro catalisador e a 567 K (294 °C) para os dois últimos, respectivamente.

Para o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ observou-se além destes produtos, a formação de metano em quantidades pequenas e crescentes com a temperatura entre as temperaturas 499 K (226 °C) e 567 K (294 °C). Este efeito provavelmente deve estar associado ao suporte, uma vez que só existe metano para o $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Observou-se também para este catalisador que a formação de DME aumenta lentamente atingindo um máximo a 567 K (294 °C) com um rendimento em torno de 25%.

Para o catalisador $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$, o rendimento em DME é constante em torno de 12% para toda a faixa de temperatura estudada e menor que o do catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Verificam-se dois efeitos combinados: a presença do suporte, que reduziu o rendimento do DME e a presença do cobre, que praticamente eliminou a sua presença.

Para o catalisador $\text{Pd-Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$, o rendimento em DME é ainda menor que nos casos anteriores caindo para zero a 551 K (278 °C).

A razão molar H_2/CO para todos os catalisadores variou entre 2,1 e 2,5 para o intervalo de temperatura estudado.

Se a única reação fosse: $CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2$ esperar-se-ia uma razão $H_2/CO = 2$. Sendo assim, espera-se que aconteça comitadamente com a reação anterior, outra reação de consumo de CO ou produção de H_2 .

Uma reação provável seria: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ que requer a presença de H_2O .

Por outro lado, temos a reação de produção de DME:



produzindo portanto, a H_2O necessária.

Pela estequiometria desta reação temos: 1 mol de DME para 1 mol de H_2O . Sendo o rendimento em DME da ordem de 20% para Pd/ Al_2O_3 , espera-se que o rendimento em H_2O também seja desta ordem, o que produziria mais CO_2 do que o realmente obtido.

Desta forma, deveria ter sido detetada uma quantidade de H_2O , o que não foi verificado. Sendo assim, podemos esperar que haja condensação de H_2O na linha ou na parte superior do reator que não estava isolada.

Comparando-se agora estes resultados com aqueles obtidos para o sistema catalítico Cu/Zn, vemos que os catalisadores de Pd não apresentaram formiato de metila, nem formaldeído, mas uma grande quantidade de DME, não existente para o Cu/Zn.

Do ponto de vista mecanístico podemos também fazer uma discussão baseada nas informações da literatura para Cu/Zn.

O metanol, nos dois casos, é quimissorvido formando uma espécie metóxido na superfície do catalisador.

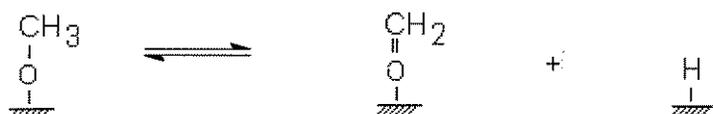


A presença do metóxido sobre os catalisadores de Pd está bem fundamentada nos ensaios de Infra-vermelho.

Para os catalisadores de Pd, a espécie metóxido pode evoluir dando origem ao DME;



ou ainda, sofrer a desidrogenação reversível a formaldeído, tal qual nos catalisadores Cu/Zn;



Esta etapa não pode ser confirmada por Infra-vermelho.

A oxidação do formaldeído a formiato (verificada por IR) não deve ocorrer como se propôs para Cu:Zn através da formação do oximetileno, mas sim, por oxidação a formiato diretamente:



A etapa final ocorreria na superfície oxidada:



ou numa superfície pobre em O₂:



Para o Pd/Al₂O₃ há ainda a cisão da ligação CO para dar CH₄.

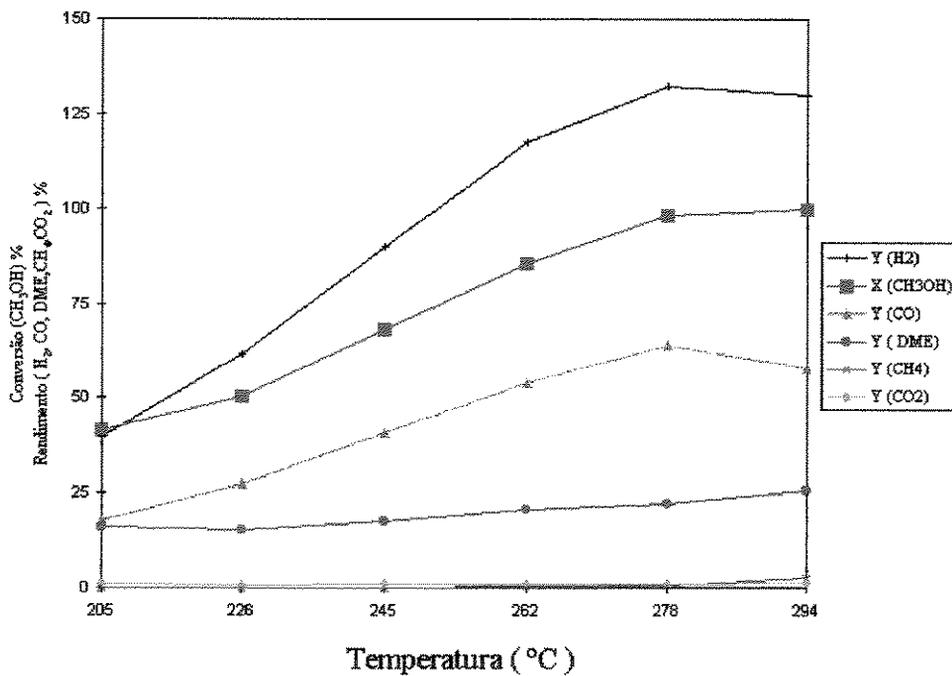


Figura IV.14 - Conversão do CH₃OH e rendimento dos produtos H₂, CO, DME, CH₄ e CO₂ em função da temperatura de reação para o catalisador Pd/Al₂O₃.

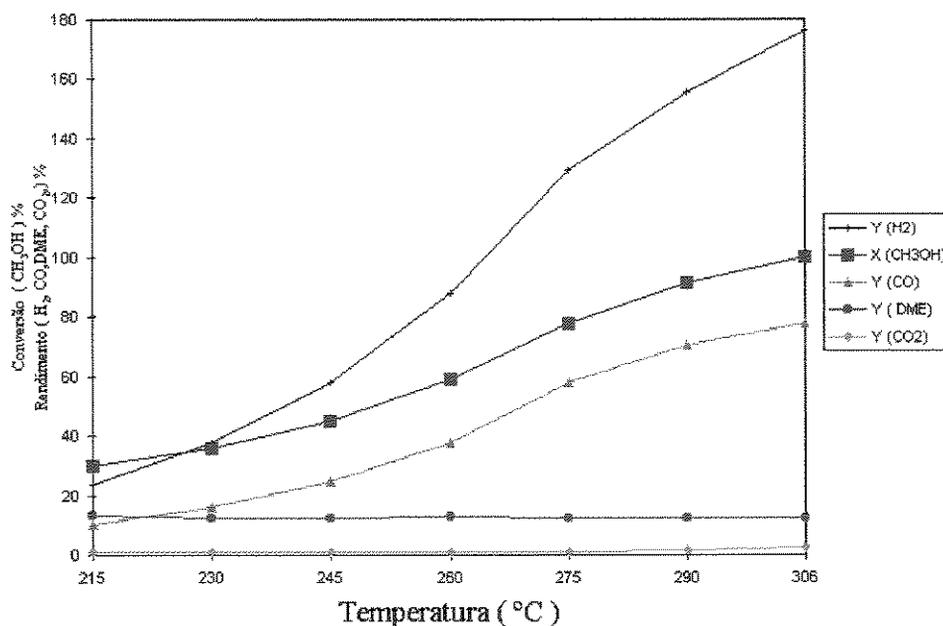


Figura IV.15 - Conversão do CH₃OH e rendimento dos produtos H₂, CO, DME e CO₂ em função da temperatura de reação para o catalisador Pd/La₂O₃.

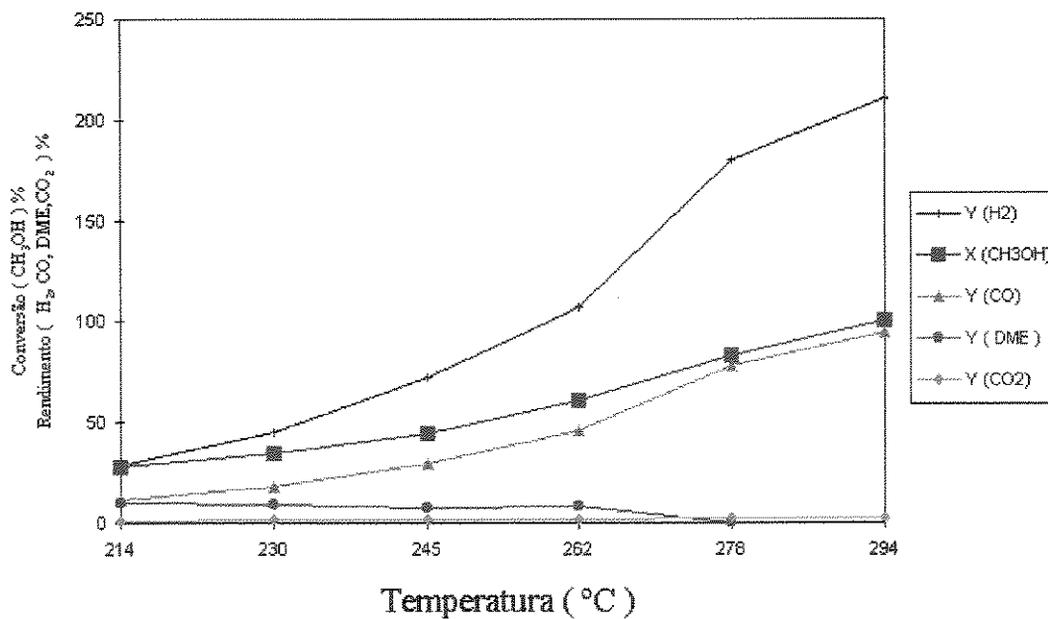


Figura IV.16 - Conversão do CH₃OH e rendimento dos produtos H₂, CO, DME e CO₂ em função da temperatura de reação para o catalisador Pd-Cu/La₂O₃.

5

Conclusões

CONCLUSÕES

Considerando inicialmente a preparação dos catalisadores, dois aspectos devem ser ressaltados. O primeiro diz respeito às dificuldades na eliminação dos íons Cl^- , o que deveria trazer problemas durante a reação possibilitando o envenenamento do catalisador. Por emissão de Raios-X dos catalisadores calcinados foi verificada uma quantidade de Cl^- na amostra, que no entanto não induziu à desativação destes. O segundo aspecto diz respeito ao manuseio de substâncias higroscópicas como o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre tri-hidratado) provocando um erro na pesagem do precursor.

Comparando as áreas superficiais dos catalisadores com as dos respectivos suportes verificou-se que estas diferenças evidenciam um erro aleatório que pode ser atribuído a imprecisões inerentes ao método de BET.

As análises de TPR mostraram a influência do suporte nos perfis dos catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$. O suporte Al_2O_3 apresentou uma pequena interação sobre o precursor utilizado comparado com o suporte La_2O_3 através do deslocamento dos picos de redução do Pd para temperaturas de redução mais altas no segundo suporte.

A técnica de TPR aplicada ao catalisador bimetálico mostrou o efeito sobre as características de redução do Pd, traduzidas por um aumento da temperatura de redução. Por sua vez, a presença do Pd também alterou para valores mais baixos a temperatura de redução do CuO.

As análises de TGA revelaram a perda de H_2O de adsorção e/ou cristalização para os catalisadores e suportes e também a existência de uma camada de carbonato sobre o suporte e os catalisadores de La_2O_3 . Revelaram também que os picos de redução encontrados em alta temperatura (em torno de $700\text{ }^\circ\text{C}$) não são relativos a uma redução do La_2O_3 conforme descrevem alguns autores.

Nos ensaios catalíticos, verificou-se que os produtos de reação eram basicamente os mesmos, sobre os três catalisadores: Pd/Al₂O₃, Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃, à exceção de CH₄, encontrado em pequenas quantidades no Pd/Al₂O₃.

Nos produtos de reação, a relação CO/H₂ foi praticamente a mesma para todos os catalisadores, enquanto a quantidade de DME obtida para o Pd/Al₂O₃ foi maior que nos demais. Este efeito pode ser associado à presença do suporte.

Do ponto de vista mecanístico há algumas etapas sobre os catalisadores de Pd com possíveis intermediários verificados por Infra-vermelho, que coincidem com os mecanismos propostos na literatura para os catalisadores do tipo Cu:Zn.

SUGESTÕES

- Anterior a etapa de caracterização dos catalisadores fazer uma análise de TGA dos suportes utilizados afim de saber se há alguma alteração nas características físico-químicas deste material como também obter informações sobre a temperatura de seus respectivos catalisadores;
- Preparar e realizar ensaios catalíticos com os catalisadores Pd-Cu/La₂O₃ e Cu/La₂O₃, afim de verificar se a formação dos produtos de reação está relacionada com a interação metal-suporte ou à interação metal-metal;
- Fazer o estudo dos catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/La₂O₃ e Pd-Cu/La₂O₃ em presença de alguns promotores tais como: Li, Na, K, Rb e Cs afim de verificar a atividade para a decomposição do metanol;
- Fazer o estudo da decomposição do metanol utilizando alguns suporte tais como: MgO, ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, etc visando melhor esclarecimento da interação metal-suporte.

6

Referências

- ANDERSON, R.B., & DAWSON, P.T., "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, Academic Press, N. Y., 1976.
- CHAN, S.S., & BELL, A.T., *J. Catal.*, 89, 433-441, 1984.
- CHANG, T.C., CHEN, J.J. & YEH, C.T., *J. Catal.*, 96, 51-57, 1985.
- CHAUVIN, C., SAUSSEY, J., LAVALLEY, J.C., IDRISSE, H., HINDERMANN, J.P., KIENNEMANN, A., CHAUMETTE, P., & COURTY, P., *J. Catal.*, 121, 56-69, 1990.
- CHEN, G., TSAE, W., & YEH, C.T., *Appl. Catal.*, 8(3), 1983.
- CIOLA, R., "Fundamentos da Catálise", Editora da Universidade de São Paulo, 1981.
- DRIESSEN, J.M., POELS, E.K., HINDERMANN, J.P., & PONEC, V., *J. Catal.*, 82, 26-34, 1983.
- FAJULA, F., ANTONY, R.G., & LUNSFORD, J.H., *J. Catal.*, 73, 237-256, 1982.
- FROLICH, P. K., FESKE, M.R., & QUIGGLE, D., *Ind. Eng. Chem.*, 20(7), 694-698, 1928.
- GATES, J.A., & KESMODEL, L. L., *J. Catal.*, 83, 437-445, 1983.
- GENTRY, S.J., HURST, N.W., & JONES, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, 603-619, 1981.
- GUO, X., HANLEY, L., & YATES, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 3.150, 1989.
- HICKS, R. F., YEN, QI-JIE, BELL, A.T., *J. Catal.*, 89, 498-510, 1984a.
- HICKS, R. F., & BELL, A. T., *J. Catal.*, 90, 205-220, 1984b.
- HILL, C.G., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley & Sons, 1977.
- HURST, N.W., GENTRY, S.J. & JONES, A., *Catalysis Rev. Sci, Eng.*, 24(2), 233, 1982.
- ICHIKAWA, M., *Shokubsi*, 21, 253, 1979; ICHIKAWA, M., & SHIKAKURA, K.; *Seventh Intl. Congr. Catal.*, Tokyo, 1980.

- JONES, A., McNICOL, B.D., "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Marcell Dekker Inc., 1-199, 1986.
- JORDÃO, E., & MENDES, M.J., Anais do XIV Simpósio Iberoamericano de Catálisis, 1075-1080, 1994.
- JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z., RATAJCZYKOWA, I., STANASIUK, Z., ZIELINSKI, J., SHEU, L.L., & SACHTLER, W.M.H., *J. Catal.*, 120, 68-77, 1989.
- KIKUZONO, Y., KAGAMI, S., NAITO, S., ONISHI, T., & TAMARU, K., *Trans. Faraday Soc.*, 135-143, 1981.
- KINOSHITA, S., Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas-S.P., 1991.
- KOBAYASHI, H., TAKEZAWA, N., & MINOCHI, C., *Chem. Letters*, 1347-1350, 1976.
- LEVIS, R. J., ZHICHENG, J., & WINOGRAD, N., *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 4.431, 1988.
- LIESKE, H., LIETZ, G., HANKE, W., & VÖLTER, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 527, 135-149, 1985.
- NEWSOME, D. S., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 275, 1980.
- NORONHA, F. B., & SCHMAL, M., *Appl. Catal.*, 78, 125-139, 1991.
- PAÁL., Z., MENON, P.G., "Hydrogen Effects in Catalysis Fundamentals Practical Applications", Marcel Dekker, INC, N.Y., 1988.
- POELS, E. K., VAN BROEKHOVEN, E.H., VAN BARNEVELD, W.A.A., & PONEC, V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 18(1-2), 223-228, 1981.
- POUTSMA, M.L., ELEK, L.F., IBARBIA, P.A., RISCH, A.P., & RABO, J.A., *J. Catal.*, 52, 157-168, 1978.
- ROSYNEK, M.P., & MAGNUSON, D.T., *J. Catal.*, 46, 402-413, 1977.
- RYNDIN, Y.A., HICKS, R. F., & BELL, A.T., *J. Catal.*, 70, 287-297, 1981.
- SATTERFIELD, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw-Hill, N.Y., 1980.

-
- SHAPIRO, L. & BRANNOCK, W., "Rapid analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks", U.S. GEOL. Survey Bull, 1144-A, 56p., 1962.
 - SIVARAJ, C.H., CONTESCU, C. R., & SCHWARZ, J. A., J. Catal., 132 , 422-431, 1991.
 - SOLYMOSI, F., ERDÖHELYI, A., & LANCZ, M., J. Catal. 95 , 567-577, 1985.
 - SOMA, Y., ONISHI, T., & TAMARU, K., Trans. Faraday Soc., 65 , 2.215-2.223, 1969.
 - TARASOV, A. L., SHVETS, V. A., ZAITSEV, A.V., Kinet. Catal., 27(5), 1.181-1.189, 1986.
 - TAWARAH, K.M., & HANSEN, R.S., J. Catal., 87 , 305-318, 1984.
 - UENO, A., ONISHI, T., & TAMARU, K., Trans. Faraday Soc., 67 , 3.585-3.589, 1971.
 - VANNICE, A. M., & GARTEN, R.L., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18(3), 186-191, 1979.
 - VYTNOVA, L.A. & ROZOVSKII, A. Y., Kinet. Catal., 27(5), 1.098- 1.100, 1986.

Apêndice

Existem vários tipos de detetores empregados em cromatografia gasosa, sendo os de ionização de chama e condutividade térmica os mais empregados. Afim de obter resultados quantitativos a partir de traços da amostra é necessário o uso dos fatores de correção. A importância da correção é uma função da resposta de um dado composto do aparelho detetor.

CÁLCULO DOS FATORES ABSOLUTOS DE CORREÇÃO PARA O H₂, CO CO₂, CH₄, DME e CH₃OH.

- *Cálculo do volume do loop (V_{loop})*

Dados:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,1965$$

$$V_{\text{loop}} = m(\text{H}_2\text{O})/\rho(\text{H}_2\text{O})$$

$$d(\text{H}_2\text{O}) = 0,99627 \text{ (PERRY)}$$

$$V_{\text{loop}} = 1,201 \text{ cm}^3$$

onde: m (H₂O) = massa de água dentro do loop

d (H₂O) = densidade da água a 301 K (28 °C)

I - Para os gases H₂, CO e CO₂, temos:

I.1 - *Cálculo do número de moles total (N)*

Condições:

$$P = 0,5 \text{ bar}$$

Considerando os gases ideais, temos:

$$T_{\text{loop}} = 386 \text{ K (113 °C)}$$

$$N = P \times V_{\text{loop}} / R \cdot T_{\text{loop}}$$

$$N = 1,8724 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

onde: P = Pressão experimental

T_{loop} = temperatura do loop

I.2 - *Cálculo do número de moles parcial (n_p)*

$$n_p = N \times V(\%) / 100$$

onde: N = número de moles total

V(%) = percentagem em volume

Os resultados do cálculo do número de moles parcial estão apresentados na Tabela A.1 abaixo.

Tabela A.1 - Dados do tempo de retenção, área média de integração, percentagem em volume, cálculos dos números de moles e fatores de correção para os gases H₂, CO e CO₂.

Gases	TR (s)	A _m (μV×s)	V (%)	n _p (moles)	f(moles/(μV×s))
H ₂	77	81.240	63,5	1,18896×10 ⁻⁵	1,46352×10 ⁻¹⁰
CO	85	8.067	31	5,80439×10 ⁻⁶	7,19523×10 ⁻¹⁰
CO ₂	134	1.160	5,5	1,02981×10 ⁻⁶	8,87769×10 ⁻¹⁰

II - Para o gás CH₄, temos:

II.1 - Cálculo do número de moles (*n*)

Condições:

P = 0,5 bar

T_{loop} = 298 K (25 °C)

Considerando o gás ideal, temos:

$$n = P \times V_{\text{loop}} / R \cdot T_{\text{loop}}$$

$$n = 2,4253 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

Tabela A.2 - Dados do tempo de retenção, área média de integração, percentagem em volume, cálculos dos números de moles e fatores de correção para o gás CH₄.

Gás	TR (s)	A _m (μV×s)	V (%)	n (moles)	f(moles/(μV×s))
CH ₄	110	52.982	100	2,4253×10 ⁻⁵	4,5776×10 ⁻¹⁰

III - Para o líquido CH₃OH, temos:

III.1 - Cálculo do número de moles (*n*)

Condição:

$$v = 2\mu\text{l} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Dados:

$$\rho (\text{CH}_3\text{OH}) = 0,7860696 \text{ g/cm}^3 \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$M (\text{CH}_3\text{OH}) = 32,042 \text{ g/mol}$$

$$n = \rho (\text{CH}_3\text{OH}) \times v / M (\text{CH}_3\text{OH})$$

$$n = 4,9065 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

onde: *v* = volume de CH₃OH na micro seringa

$\rho (\text{CH}_3\text{OH})$ = massa específica do metanol

$M (\text{CH}_3\text{OH})$ = peso molecular do metanol

Tabela A.3 - Dados do tempo de retenção, área média de integração, volume, cálculos dos números de moles e fatores de correção para o CH₃OH.

Líquido	TR (s)	A _m (μV×s)	V (μl)	<i>n</i> (moles)	f(moles/(μV×s))
CH ₃ OH	600	83.217	2	4,9065×10 ⁻⁵	5,896025×10 ⁻¹⁰

IV - Para o DME, temos:

IV.1 - Cálculo do número de moles (*n*)

Balço de massa

$$m(\text{DME}) = m(\text{CH}_3\text{OH}) - m(\text{H}_2) - m(\text{CO}) - m(\text{CH}_3\text{OH}^*)$$

$$n(\text{DME}) \times M(\text{DME}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) \times M(\text{CH}_3\text{OH}) - n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) - n(\text{CO}) \times M(\text{CO}) - n(\text{CH}_3\text{OH}^*) \times M(\text{CH}_3\text{OH}^*)$$

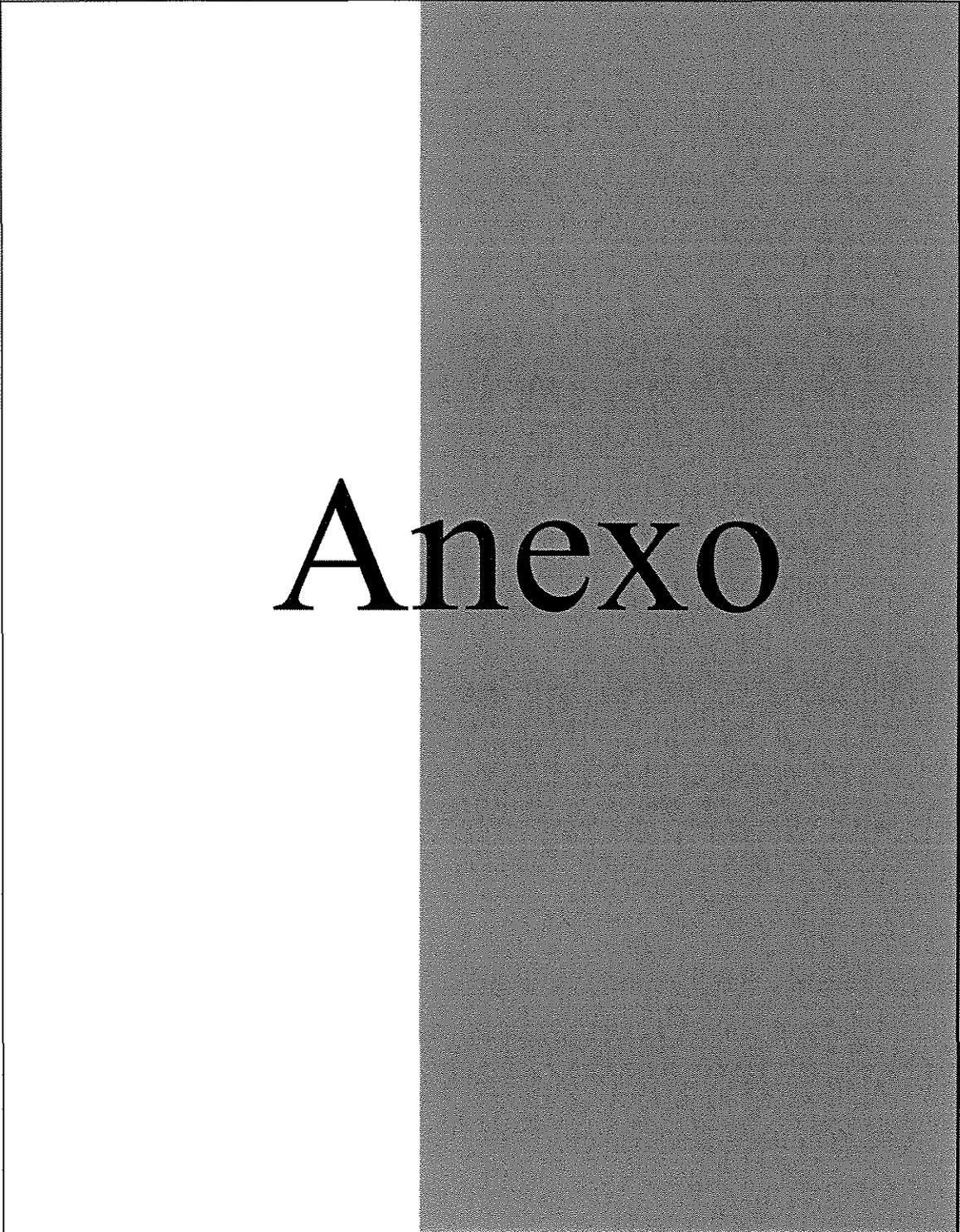
$$n(\text{DME}) = 6,4990 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

onde: $m(\text{H}_2)$, $m(\text{CO})$, $m(\text{DME})$, $m(\text{CH}_3\text{OH})$, e $m(\text{CH}_3\text{OH}^*)$ = massas do hidrogênio, monóxido de carbono, dimetil éter, metanol reagente e metanol que não reagiu; respectivamente.

$M(\text{H}_2)$, $M(\text{CO})$, $M(\text{DME})$, $M(\text{CH}_3\text{OH})$, e $M(\text{CH}_3\text{OH}^*)$ = pesos moleculares do hidrogênio, monóxido de carbono, dimetil éter, metanol reagente e metanol que não reagiu; respectivamente.

Tabela A.4 - Dados do tempo de retenção, área média de integração, cálculos dos números de moles e fatores de correção para o DME.

Gás	TR (s)	A_m ($\mu\text{V}\times\text{s}$)	n (moles)	f (moles/($\mu\text{V}\times\text{s}$))
DME	251	301	$6,4990\times 10^{-7}$	$2,1591\times 10^{-9}$



Anexo

A partir do difratograma é possível identificar uma dada substância consultando um fichário ASTM (American Society of Testing Materials) contendo milhares de fichas correspondentes a várias substâncias.

Algumas das fichas empregadas para identificação das espécies nos espectros são apresentadas a seguir assim como as Tabelas contendo os valores de 2θ , d e I/I_{\max} , obtidos a partir dos difratogramas apresentados no Capítulo IV (Figura IV.12).

Tabela AN.1 - Espécie identificada por difração de raios-X.

Amostra = La_2O_3

2θ	d (Å)	I/I_{\max} (%)
15,6	5,6568	71,4
27,2	3,2708	67,6
27,9	3,1905	100
30,3	2,9436	12,1
31,6	2,8256	17
35,9	2,4970	7,7
39,4	2,2833	61,5
42,2	2,1383	11
47,1	1,9269	13,2
48,6	1,8710	44,5
49,9	1,8253	8,8
55,2	1,6621	14,3
64	1,4534	9,3
69,6	1,3497	7,7
77,3	1,2334	9,3

FICHAS ASTM DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Ref: Powder Diffraction File - Search Manual - Alphabetical Listing Inorganic (1973); Publ: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

d(Å)	2.91	2.89	1.92	4.20	La ₂ O ₃					
I/I ₁	100	50	50	15	Lanthanum Oxide					
Rad.	FeKα ₁	λ	1,9360	Filter	d(Å)	I/I ₁	hKl	d(Å)	I/I ₁	hKl
Dia.		Cutt off		Cell	4.20	15	202	1.795	2	404
I/I ₁					4.02	20	301			
Ref.	Willer	and	Daire,	Bull. Soc.	3.59	25	202			
Franc.	Min.	Crist.	, 92 , 33	(1969)	3.30	45	210			
Sys.	Monoclinic S. G.				3.17	45	401			
a ₀	14.60	b ₀	3.717	c ₀ 9,278	2.905	100	501			
A	3,93	C	2.496	Z	2.887	50	311			
α		β	99.85	γ	2.799	45	303			
Ref. Ibid				Dx	2.331	15	213			
εα	ηωβ	εγ		Sign	2.298	4	204			
2V	D		mp		2.208	6	104			
Ref.			Color		2.144	20	511			
Another method of indexing lead to the monoclinic cell; a ₀ = 14.39 , b ₀ = 3.750 ; c ₀ = 9.036 β = 94.29					2.008	45	702			
					1.950	20	612			
					1.937	10	304			
					1.922	50	n _i			
					1.910	25	611			
					1.857	35	020			
					1.829	35	005			
1.807	20	613								

d(Å)	2.98	1.97	2.28	3.41	La ₂ O ₃						
I/I ₁	100	63	58	34	Lanthanum Oxide						
Rad.	CuKα ₁	λ	1,5418	Filter	Ni	d(Å)	I/I ₁	hKl	d(Å)	I/I ₁	hKl
Dia.	Cutt off		Cell								
I/I ₁	Diffractometer					3.41	34	100	1.0901	7	213
Ref.	Svanson and Fuyat , NBS					3.063	31	002	1.0658	4	302
Circular	539 , Vol. III (1953)					2.980	100	101	1.0220	<1	006
Sys.	Hexagonal	S. G.	D ₃ ²	-	p321	2.278	58	102	0.9952	3	205
a ₀	3.937	b ₀	c ₀	6.1299		1.968	63	110	0.9840	3	220
A	C	1.557	Z	1		1.753	52	103	0.9787	1	106
α	β		γ			1.705	4	200	0.9454	<1	310
Ref. Ibid						1.656	24	112	0.9372	3	222
εα	ηωβ	εγ	Sign			1.642	17	201	0.9345	5	311
2V	Dx	6.573	mp								
Ref.	Color					1.532	3	004	0.9131	2	304
Sample	from Fairmount Chem. Co.					1.490	5	202	0.9070	2	116
Spect. Anal.	: <0.01% Ca , Mg , Si ;					1.398	20	104	0.8883	5	215
	< 0.001% Al, Cu, Fe, Pb					1.309	7	203	0.8766	1	206
X-Ray Pattern	at 26 °C					1.289	2	210	0.8583	4	313
PbClF	structure	type.	Pattern	made		1.261	12	211	0.8480	2	107
at	25 °C					1.209	6	114	0.8443	1	401
						1.1879	4	212	0.8283	2	224
						1.1538	4	105	0.8050	1	314
						1.1396	2	204	0.8007	2	117
						1.1367	4	300			

d(Å)	2.27	7.89	3.19	5.65	La(OH) ₃						
I/I ₁	100	90	85	65	Lanthanum Hydroxide						
Rad.	CuKα ₁	λ	1,542	Filter	Yes	d(Å)	I/I ₁	hKl	d(Å)	I/I ₁	hKl
Dia.	Cutt off		Cell								
I/I ₁	Diffractometer					5.65	65	100			
Ref.	Roy and McKinstry, Acta					3.26	75	110			
Crist.	Vol. 6, 366 (1953)					3.19	85	101			
Sys.	Hexagonal	S. G.	p63/M(176)			2.823	25	200			
a ₀	6.528	b ₀	c ₀	3.855		2.50	5	111			
A	C	0.591	Z	2		2.276	100	201			
α	β	γ					2.136	10	210		
Ref.	Ibid					1.922	10	002			
εα	1.768	ηωβ	1.740	εγ	Sign +	1.884	25	300			
2V	Dx	4.453	mp				1.870	90	211		
Ref.	Ibid		Color				1.631	20	220		
						1.565	15	310			
						1.452	2	311			
						1.411	5	400			
						1.296	5	320			
						1.231	20	410			