

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PRODUÇÃO DIRETA DE DME A PARTIR DE GÁS DE
SÍNTESE EM SISTEMA CATALÍTICO MISTO

STEVIE HALLEN LIMA

RIO DE JANEIRO

2014



UFRJ

PRODUÇÃO DIRETA DE DME A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE EM SISTEMA CATALÍTICO MISTO

Stevie Hallen Lima

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: PhD Arnaldo da C. Faro Jr.

Co-orientadora: PhD Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro
Novembro de 2014

PRODUÇÃO DIRETA DE DME A PARTIR DE GÁS DE
SÍNTESE EM SISTEMA CATALÍTICO MISTO

Stevie Hallen Lima

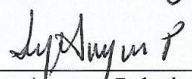
Orientador: PhD. Arnaldo da Costa Faro Jr.

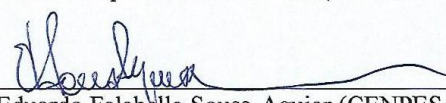
Co-orientadora: PhD. Luz Amparo Palacio Santos

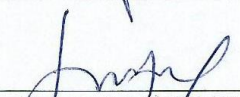
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

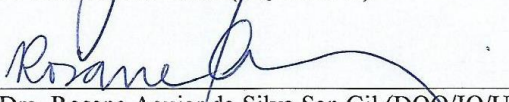
Aprovada por:

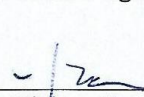

Presidente, Prof. PhD. Arnaldo da Costa Faro Jr. (DFQ/IQ/UFRJ)


Prof. PhD. Luz Amparo Palacio Santos (DOPI/UERJ)


Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES/Petrobras)


Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (EQ/UFSCar)


Prof. Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil (DQQ/IQ/UFRJ)


Prof. Dra. Viviane Gomes Teixeira (DQA/IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro
Novembro de 2014

L732

Lima, Stevie Hallen.

Produção direta de DME a partir de gás de síntese em sistema catalítico misto / Stevie Hallen Lima. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014. 209 f.:il.

Orientadores: Arnaldo da Costa Faro Jr., Luz Amparo Palacio Santos.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Síntese de dimetil éter. 2. CuO-MnO-Al₂O₃. 3. CSTR. 4. Hidrotalcita. 5. DRIFTS. 6. Sistema catalítico misto I. Faro Jr., Arnaldo da Costa (Orient). II. Palacio Santos, Luz Amparo. (Orient). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 541.3

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus por ter estado comigo durante toda a minha vida, sempre me dando forças para prosseguir.

À minha família, em especial à minha Mãe (in memoriam) por ter me ensinado a maior de todas as lições, que é ter caráter, dignidade e respeito pelo próximo.

AGRADECIMENTOS

Àquele que é digno de toda honra, glória, majestade e adoração, e de maneira assombrosa me criou (Salmos 134:14) e guiou os meus passos, dando-me forças e coragem para vencer os obstáculos e desafios do dia-a-dia (Salmos 37:4-5). Sim, a **Deus** (YHWH), por me ajudar nas horas em que mais precisei de auxílio, e ter me ofertado uma razão para viver! A Ele dedico toda a minha vida e gratidão (Salmos 116:12) hoje e sempre!

A toda minha família, em especial a minha amada mãe, Francisca Rosália de Lima (*in memoriam*), que foi e sempre será exemplo de perseverança, otimismo, humildade e amor, dos quais são fontes de inspiração e aprendizagem na minha formação. Sou muito grato a Deus pela mãe maravilhosa que tive.

Aos meus orientadores, profs. Arnaldo da Costa Faro Jr. e Luz Amparo Palacio Santos, por terem me recebido como um filho e também estendido a mão nas horas em que mais precisei, oferecendo-me acesso irrestrito em tudo que fosse necessário para que hoje eu lograsse êxito em minha vida acadêmica e também pessoal. Agradeço profundamente pela grande ajuda, incentivo, paciência e orientação. Jamais esquecerei tudo que vocês tem feito por mim! Serei eternamente grato a vocês!

A todos os meus amigos do laboratório de Catálise Heterogênea que sempre me ofereceram apoio em tudo que fosse necessário para que hoje lograsse êxito em minha formação profissional. Ao Jorge Luiz que sempre me aconselhou e ajudou como um pai, especialmente nos momentos de maior pressão. Aos meus irmãos por adoção Julian Valverde e Santiago Arias, que doaram sua sincera amizade e ajuda nos momentos em que mais precisei. Ao Victor Oliveira que sempre foi prestativo para tirar dúvidas e me ajudar no que fosse necessário nas atividades do laboratório. Ao Yordy Licea, por sua prestatividade para sanar dúvidas e também por sua amizade e conselhos. Ao Fábio Jorge (o aspira), Tiago Coelho, João Paulo, Camila Lopes e Renan Neves, por terem me ajudado sempre quando necessário e também por dividir momentos de descontração, companheirismo, confiança, conselhos e verdadeira amizade.

A Profa. Ângela Rocha (IQ/UERJ) e Aline Forrester, pela total disponibilidade em fornecer os seus trabalhos e sugestões quando solicitei. Sou imensamente grato a vocês por tudo!

Ao Prof. Alexandre Rocha do DFQ/IQ/UFRJ, que me cedeu um espaço e uma mesa em seu laboratório para que fosse possível desenvolver esse trabalho.

A todos os amigos do GET (Grupo de Espectroscopia Teórica), Juliana Mendes, Francine Ferrer, Elmar Uhl, Rene Pfeifer, Ricardo Rodrigues, Carlos Moura, Jéssica Martins.

À técnica Dayse Lovatte do Laboratório de Hidrorrefino e Processos Especiais do CENPES/Petrobras, que sempre me forneceu γ -Al₂O₃ extrudada quando solicitei. Muito obrigado Dayse!

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ, em especial a Natália Borges que sempre foi prestativa para realizar as análises de Fluorescência de Raios X (FRX).

Ao Laboratório Multiusuário de Análise Raios X do IQ/UFRJ pelas medições de DRX, em especial a Cristiane Souza por sua total disponibilidade em realizar todas as análises de difração desta tese.

À professora Rosane San Gil e ao Leandro Borré por realizarem todas as análises de RMN desta tese, e de modo especial pela ajuda no tratamento e discussão dos resultados quando possível.

A todos os professores do IQ/UFRJ que também contribuíram para este momento, em especial: Rosane San Gil, Viviane Gomes Teixeira, Pierre Mothé Esteves, Jean Eon, Elizabeth Lachter, Graciela Klachquin, Carlos Roland Kaiser e Júlio Afonso. Sou muito grato a todos pela transferência de conhecimento, incentivos e conselhos.

Ao programa de pós-graduação em química (PPGQu) do IQ/UFRJ que em todos os momentos me ajudaram.

Aos meus grandes amigos Elisângela Souza, Tatiana Loreçatto, Bianca Pinto, Christiano Passoni, Fernanda Luna, Daniel Tonin e Luciana Gondim, que compartilharam comigo momentos de muita emoção e também de muito suspense nas disciplinas durante este curso. Sou grato a vocês pela ajuda em todos os momentos.

Aos meus amigos conterrâneos Dannielly Azevedo, Theo Oliveira, Edilson Constantino, Safira Saraiva, Lindaracy Silveira, Bruno Silveira, Thiago Vasconcelos Santos, Jaqueline Duarte, Tereza Queiroz, Larissa Queiroz, Joaquim Netto, Suzana Régia, Maria Bezerra Moisés, Juliana Moisés, Jassom de Brito Moisés e Suzana de Farias Moisés. Todos vocês de contribuíram de forma especial para concretização desse momento.

A minha família de Recife (PE), Hallen Espinoza, Ellen Espinoza e Elizabete Espinoza que mesmo distantes me forneceram apoio.

Ao meu amigo irmão Cleison Regis, por ter me dado suporte inicial em minha chegada à cidade maravilhosa (RJ), e também por toda ajuda e auxílio que de forma irrestrita tem sempre se manifestado ao meu favor. Sou grato pelos conselhos, incentivo e acima de tudo, a sincera amizade de longa data!

Aos meus amigos-irmãos Alex e Francinayde Cerqueira, por também terem me prestado auxílio em todos os momentos que necessitei, especialmente por terem recebido como um filho em seu lar. Jamais esquecerei tudo o que vocês fizeram e fazem até hoje.

Ao Georghinton Andrade, Mauro Apolinário, Débora Ramos, Francisco Chagas, Carolina Oliveira, Sunny Freitas e Denise Correia. Todos vocês são amigos mais chegados do que um irmão. Sou grato a vocês por tudo que realizaram em meu favor.

Ao Douglas e Vaneza Oliveira, que sempre me ofertaram momentos de descontração, apoio e sincera amizade. Não posso deixar de mencionar toda ajuda que vocês também me ofertaram. Sou muito grato a vocês por tudo!!!

A Elizabeth Soares (irmã Betinha) e Ilma Cerqueira, minhas mães por adoção, que sempre me receberam como um dos seus filhos em seu lar. Também a vocês dedico toda a minha gratidão.

Ao CENPES/Petrobras e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e bolsa concedidos, sem os quais não seria possível executar todo esse trabalho.

RESUMO

**PRODUÇÃO DIRETA DE DME A PARTIR DE GÁS DE
SÍNTESE EM SISTEMA CATALÍTICO MISTO**

Stevie Hallen Lima

Orientadores: PhD Arnaldo da Costa Faro Júnior

PhD Luz Amparo Palacio Santos

Uma série de compostos do tipo hidrotalcita de fórmula geral $[(MI_aMII_b)_{(1-x)}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.mH_2O$ ($MI = Cu^{+2}$ ou Ni^{+2} e $MII = Zn^{+2}$ ou Mn^{+2}), em que a razão $a/b = 2$ e $x = 0,19$ foi preparada pelo método de co-precipitação com pH controlado a partir de matérias primas livres de sódio e também contendo sódio. Adicionalmente, uma outra série com $MI = Cu^{+2}$ e $MII = Zn^{+2}$, mantendo a proporção $a/b = 2$ e $0,19 < x \leq 0,8$ também foi preparada nas mesmas condições da série anterior. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, FTIR, análise elementar (ICP-OES), titulação com N_2O (para dosagem de Cu superficial nos catalisadores de Cu reduzidos), quimissorção de H_2 (para dosagem de Ni superficial no sistema NiZnAl reduzido), fisissorção de N_2 , TGA, TPR, quimissorção de CO_2 por pulso, TPD- NH_3 e RMN-MAS de ^{27}Al . Os materiais foram avaliados na síntese de metanol e dimetil éter a partir de gás de síntese em fase líquida, com os catalisadores suspensos em n-hexadecano, em um CSTR a 538 K e pressão de 5 MPa. Na primeira série, observou-se um aumento na área específica e na atividade catalítica ao substituir Zn^{+2} por Mn^{+2} . Estes resultados de atividade foram superiores aos obtidos com um catalisador comercial de síntese de metanol (CuO-ZnO- Al_2O_3), chamado aqui de CCSM. Observou-se também que a série contendo cobre e zinco, porém, com alto teor de alumínio na composição ($x = 0,8$), teve um desempenho catalítico na síntese de DME a partir de gás de síntese semelhante ao da mistura física de CCSM com a $\gamma-Al_2O_3$. Adicionalmente, foi avaliada na conversão de gás de síntese a DME uma série de aluminas modificadas com nióbio, contendo 5,9-20% em peso de Nb_2O_5 suportado na alumina, como componente desidratante, em combinação com CCSM também modificado ou não com nióbio. Constatou-se que todas as aluminas modificadas com nióbio produziram sistema catalítico misto com atividade superior à que se obtinha com $\gamma-Al_2O_3$ pura. A maior atividade foi obtida pela adição 5,9% em peso de nióbia à alumina. Este efeito positivo na atividade foi atribuído à diminuição da basicidade na superfície da alumina, devido à deposição de nióbio, que confere uma melhor tolerância do catalisador de desidratação à adsorção de CO e CO_2 . No caso do CCSM modificado por nióbio, a atividade foi inferior quando comparado ao CCSM puro. Um estudo *in-situ* por DRIFTS da alumina pura e modificada com nióbio, expostas a corrente de CO/ H_2 na mesma temperatura dos testes catalíticos, mostraram a formação irreversível de formiato na superfície da $\gamma-Al_2O_3$ pura, porém, ocorreu de forma reversível na alumina modificada com nióbio.

Palavras-chaves: síntese de dimetil éter, gás de síntese, sistema catalítico misto, CuO-ZnO- Al_2O_3 , CuO-MnO- Al_2O_3 , hidrotalcita, alumina, DRIFTS.

ABSTRACT

DIRECT DME PRODUCTION FROM SYNGAS

ON CATALYTIC MIXED SYSTEM

Stevie Hallen Lima

Orientadores: PhD Arnaldo da Costa Faro Júnior
PhD Luz Amparo Palacio Santos

Abstract da tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

A series of hydrotalcite-type compounds with general formula $[(MII_aMII_b)_{(1-x)}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.mH_2O$ ($MI = Cu^{+2}$ or Ni^{+2} and $MII = Zn^{+2}$ or Mn^{+2}), where $a/b = 2$ and $x = 0.19$ was prepared from sodium-free or sodium containing raw materials, by a co-precipitation method with controlled pH. Another series with $MI = Cu^{2+}$ and $MII = Zn^{2+}$ was prepared, keeping $a/b = 2$ and $0.19 < x \leq 0.8$, under the same conditions as the previous series. The materials obtained were characterized by XRD, FTIR, elemental analysis (ICP-OES), titration with N_2O (for titrating surface copper on the reduced copper catalysts), hydrogen chemisorption (for titrating surface nickel on reduced NiZnAl catalysts), nitrogen physisorption, TGA, TPR, carbon dioxide chemisorption by pulse, ammonia TPD and MAS-MNR of ^{27}Al . The materials were evaluated in the synthesis of methanol and dimethylether (DME) from synthesis gas in the liquid phase, with the catalysts suspended in n-hexadecane, at 538 K and 5MPa, using a CSTR reactor. In the first series, increases in surface area and catalytic activity were observed when replacing Zn^{2+} by Mn^{2+} . The activity results were better than the ones obtained with a commercial methanol synthesis catalyst ($CuO-ZnO-Al_2O_3$), called here CCSM. It was also observed that the series containing copper and zinc, but with a high aluminum content ($x = 0.8$), had its performance in DME synthesis from synthesis gas similar to that of a physical mixture of CCSM with γ -alumina. Additionally, a series of niobium-modified aluminas, containing 5.9-20 wt% Nb_2O_5 supported on alumina was also evaluated as the dehydrating component, in combination with CCSM, modified or not with niobium. It was found that all of the niobium-modified aluminas produced a mixed catalyst system with better performance than the one obtained with the pure γ -alumina. The largest activity was obtained with the addition of 5.9 wt% niobia to the alumina. This positive effect on the activity was ascribed to the decrease in surface basicity due to the deposition of niobia, which caused an improved tolerance of the methanol dehydration catalyst to CO and CO_2 adsorption. The niobium-modified CCSM had a lower activity than the pure CCSM. A DRIFTS *in-situ* study with the pure and a niobium-modified alumina exposed to a CO/ H_2 stream at the same temperature of the catalytic tests showed the formation of irreversibly chemisorbed formate species on the pure alumina surface, but reversibly on the niobium-modified alumina.

Keywords: dimethylether synthesis, synthesis gas, mixed catalyst system, $CuO-ZnO-Al_2O_3$, $CuO-MnO-Al_2O_3$, hydrotalcite, alumina, DRIFTS.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

EXPRESOES LATINAS

Notação	Expressão	Significado
<i>et al.</i>	<i>et allia</i>	E outros (e colaboradores)
<i>ca.</i>	<i>circa</i>	Aproximadamente
<i>in-situ</i>	<i>in-situ</i>	No local

SIGLAS

Símbolo	Descrição
AAS	<i>Atomic Absortion Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Absorção Atômica
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
CSTR	Reator tipo Tanque Agitado
CCSM	Catalisador comercial de síntese de metanol (CuO-ZnO-Al ₂ O ₃)
DRX	Difração de Raios X
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	<i>Fourier Transformed infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
ICSD	<i>Inorganic crystal structural database</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
IQ	Instituto de Química
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (<i>International union of pure and applied chemistry</i>)
NUCAT	Núcleo de Catálise

RMN-MAS de ^{27}Al	Resonância Magnética Nuclear com rotação em torno do ângulo mágico de ^{27}Al de Alumínio
TCD	Thermal Conductivity detector – Detector de condutividade térmica
TPD	Temperature programmed desorption – Dessorção a temperatura programada
TPR	Temperature programmed reduction – Redução a temperatura programada
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
WGS	Water Gas Shift Reaction

LISTA DE TABELAS

1.1	Potencial para aquecimento Global	32
1.2	Comparação das propriedades físicas do DME com outros combustíveis	32
1.3	Reações propostas	34
3.1	Tecnologias mais relevantes na produção de MeOH em escala industrial	44
3.2	Comparação das tecnologias experimentais STD existentes	60
3.3	Resultados de caracterização, conversão e distribuição de produtos	64
4.1	Reagentes utilizados nos experimentos	67
4.2	Fórmula desejada dos precursores do tipo hidrotalcita e do catalisador obtido por impregnação, com suas respectivas nomenclaturas	70
4.3	Nomenclatura para o catalisador comercial, alumina e os baseados em Nb	70
5.1	Composição química do CCSM	87
5.2	Resultados do diâmetro de cristalitos de Cu ⁰ do CCSMPass sem e com Nb	91
5.3	Propriedades texturais e TPD de NH ₃ e CO ₂ dos materiais modificados ou não com nióbio	92
5.4	Dados de teor de cobre e consumo de H ₂ nos catalisadores CCSM sem e com nióbia	96
5.5	Dispersão e área metálica para os catalisadores CCSM sem e com Nb	96
5.6	Frequência de reação para os catalisadores com alumina modificada com nióbia	104

6.1	Resultados de ICP dos materiais após calcinação	114
6.2	Parâmetros da célula unitária a e c calculados a partir dos difratogramas de raios X dos materiais tipo hidrotalcita	122
6.3	Parâmetros da célula unitária a e c calculados a partir dos difratogramas de raios X dos materiais das Figuras 6.11 e 6.12	128
6.4	Diâmetro de partícula de Cu dos materiais passivados	132
6.5	Área específica (S_{BET}), volume e diâmetro médio de poros dos materiais calcinados	136
6.6	Consumo de CO_2 dos catalisadores reduzidos <i>in-situ</i>	138
6.7	Quantidade de NH_3 dessorvida no TPD	138
6.8	Dados de teor de cobre e consumo de H_2 nos catalisadores calcinados contendo cobre	145
6.9	Resultados de dispersão e área metálica	145
6.10	Volume de H_2 adsorvido, área metálica e dispersão para o catalisador NZA19 NH_4 Red	148
6.11	Taxa de reação para os catalisadores com $x = 0,19$ e o catalisador comercial	159
6.12	Taxa de reação para os catalisadores contendo Cu e Zn	166
6.13	Produtividade a DME	167

LISTA DE FIGURAS

1.1	Tendências da demanda mundial por combustíveis de transporte	29
3.1	Influência das condições de preparação do catalisador (de pH e de temperatura de precipitação) na área metálica de Cu ⁰	42
3.2	Influência das condições de preparação do catalisador (pH e temperatura precipitação) sobre a produtividade metanol medidos a 518 K e 4,5 MPa.	42
3.3	Síntese de metanol em fase gasosa. Processo da Haldor Topsøe	45
3.4	Síntese de MeOH em Fase Líquida (Liquid Phase MeOH Synthesis – LPMeOH TM). Processo da Air Products	45
3.5	Dependência da taxa de desativação do catalisador de síntese de metanol com o tempo de operação (reação realizada em fase gasosa, catalisador do tipo CuO–ZnO (sem Al ₂ O ₃), Pressão = 5 MPa, T = 513 K, W/F = 2,9 kg s mol ⁻¹ , pastilhas cilíndricas 5 x 5 mm)	46
3.6	Dependência da taxa de formação de metanol com a variação da composição de CO:CO ₂ na alimentação (Reação realizada em fase gasosa, catalisador do tipo CuO–ZnO (sem Al ₂ O ₃), Pressão = 5 MPa, T = 513 K, W/F = 2,9 kg s mol ⁻¹ , pastilhas cilíndricas 5 x 5 mm). Composição da alimentação: 70% H ₂ , 30% (CO + CO ₂). Os dados exibidos é entre 180-400 h de funcionamento	47
3.7	Planta de Produção de DME a partir de metanol do grupo Haldor – Topsøe, utilizando um catalisador do tipo γ -Al ₂ O ₃ modificado (DMK – 10). Reator adiabático (fase gasosa), temperatura de operação > 523K	55
3.8	Formação relativa de metano como subproduto, como uma função da temperatura do catalisador DMK-10	55

3.9	Testes catalíticos de desidratação de metanol com γ -Al ₂ O ₃ pura (523 K e 0,1 MPa), sob diferentes quantidades iniciais de água	56
3.10	Curvas cinéticas de desidratação do metanol a DME sob γ - Al ₂ O ₃ pura e γ - Al ₂ O ₃ modificada com diferentes graus de recobrimento por nióbio	57
3.11	Comparação dos valores experimentais e calculados em função da pressão (a) (H ₂ /CO = 2, T = 513 K, SV = 500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) e temperatura (b) (H ₂ /CO = 2, P = 5 MPa, SV = 500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹). (○) X _{CO} , (▪) Y _{DME} ; Símbolos: resultados experimentais, Linhas: resultados calculados	59
3.12	Efeito da razão H ₂ /CO no equilíbrio (T = 533 K, P = 5 MPa)	60
4.1	Esquema experimental para obtenção dos precursores do tipo HTs	68
4.2	Célula HVC – DRIFTS para experimentos <i>in situ</i>	78
4.3	Esquema da Unidade de Alta Pressão utilizada nos Testes Catalíticos	81
4.4	Cromatograma típico dos produtos da reação de síntese de DME a partir de gás de síntese	85
5.1	DRX do CCSM recém recebido do fornecedor (b) e calcinado (a) a 673 K. Padrões de ZnO (ICSD: 67848) cinza claro, CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ 4H ₂ O (ICDD: 37-629) em cinza em (b)	88
5.2	DRX do CCSM e 2,1%Nb/CCSM após calcinação a 673 K. Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro	89
5.3	DRX para alumina pura e modificada com diferentes proporções de nióbio e calcinadas à 723 K	90

5.4	DRX para o (a) 2,1% Nb/CCSM (b) CCSM, após calcinação e passivação. Padrão de Cu^0 (ICSD 53755) em cinza escuro	91
5.5	Perfis de TPR até 540 K para CCSM e 2,1%Nb/CCSM	94
5.6	Perfis de TPR após diversos pulsos de N_2O nas amostras 2,1%Nb/CCSM e CCSM	95
5.7	Espectros de DRIFTS da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob fluxo de CO/H_2 a 538 K e 0,1 MPa, após 5, 15, 60 e 120 min de exposição: (a) 2800–3100 cm^{-1} e (b) 1200–1800 cm^{-1}	97
5.8	Purga da célula com fluxo de Ar a 538 K, após exposição da γ - alumina a CO/H_2 por um período de 2 h: (a) 2800–3100 cm^{-1} e (b) 1200–1800 cm^{-1}	99
5.9	Espectros de DRIFTS da 20%Nb/Al sob fluxo de CO/H_2 a 538 K e 0,1 MPa, após 5, 15, 60 e 120 min exposição: (a) 2800–3100 cm^{-1} e (b) 1200–1800 cm^{-1}	99
5.10	Purga da célula com fluxo de Ar a 538 K, após exposição de 20%Nb/Al a CO/H_2 por um período de 2 h: (a) 2800–3100 cm^{-1} e (b) 1200–1800 cm^{-1}	100
5.11	Espectro de DRIFTS da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (em preto) e 20%Nb/Al (em cinza claro) sob fluxo de CO/H_2 à 538 K e 0,1 MPa, após 120 min de exposição a atmosfera de CO/H_2 . (a) 2800-3100 cm^{-1} e (b) 1200 -1800 cm^{-1}	102
5.12	Conversão de CO à 538 K e 5 MPa para os catalisadores constituídos de CCSM e γ -alumina modificada com diferentes teores de nióbio e sem modificar. Corrente de gás purificado por 2 trapas (300mL e 75 mL) de $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme descrito na parte experimental 4.3.12	103

5.13	Curvas de conversão de CO para sistema composto somente por catalisador de síntese de metanol (CCSM), e também sistema misto composto por CCSM e γ -Al ₂ O ₃ modificada com Nb ₂ O ₅ e sem modificar. Corrente de gás purificado por somente uma trapa de 75 mL de PbO/ γ -Al ₂ O ₃	104
5.14	Seletividade em mols de CO convertido em cada produto por 100 moles CO convertido	106
6.1	Resultados de FTIR dos materiais precursores da primeira série com x = 0,19	115
6.2	Resultados de FTIR dos materiais precursores série contendo Cu e Zn	116
6.3	Curvas ATG e DTG dos materiais sintetizados com x = 0,19.	118
6.4	Curvas ATG e DTG dos materiais sintetizados na segunda série .	118
6.5	DRX dos precursores tipo HT. a) CZA19NH ₄ ; b) CMA19NH ₄ ; c) NZA19NH ₄ ; d) HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O (ICDD 37-629)	120
6.6	DRX dos precursores tipo HT: a) CZA19Na; b) CMA19Na; c) NZA19Na; d) HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O (ICDD 37-629)	121
6.7	DRX da série CMA (x = 0,19 e Cu/Mn = 2), sintetizado com diferentes agentes de precipitação e faixas de pH de precipitação: (a) NH ₄ OH e (NH ₄) ₂ CO ₃ – pH = 8,5 ± 0,3; (b) NH ₄ OH e (NH ₄) ₂ CO ₃ – pH = 6,5 ± 0,3; (c) NaOH e Na ₂ CO ₃ – pH = 8,5 ± 0,3; (d) NaOH e Na ₂ CO ₃ – pH = 6,3 ± 0,3; (e) Padrão HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O (ICDD 37-629)	123

6.8	DRX de (a) CZA19NaCalc e (b) CZA19NH ₄ Calc. Ambas sintetizadas a pH = 6,5 ± 0,3. Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro	124
6.9	DRX de (a) CMA19NH ₄ Calc sintetizada a pH = 6,5 ± 0,3; e (b) CMA19NH ₄ Calc sintetizada a pH = 8,5 ± 0,3; (c) CMA19NaCalc sintetizada a pH = 6,5 ± 0,3; (d) CMA19NaCalc sintetizada a pH = 8,5 ± 0,3 e padrões de difração das fases CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e MnO (ICSD: 9864) em cinza	125
6.10	DRX de (a) NZA19NaCalc e (b) NZA19NH ₄ Calc, ambas calcinadas a 773 K	126
6.11	DRX dos materiais precursores: a) CZA50NH ₄ ; b) Padrão HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O (ICDD 37-629), c) CZA80NH ₄ e (d) Padrão de gibbsita [Al(OH) ₃](ICSD: 6162)	127
6.12	DRX dos materiais precursores: a) CZA50Na e b) CZA80Na	128
6.13	DRX dos precursores tipo HT após calcinação. a) CZA80NH ₄ ; b) CZA50NH ₄ , c) Padrão de γ-Al ₂ O ₃ (ICSD: 95302)	129
6.14	DRX dos precursores tipo HT após calcinação. a) CZA80Na; b) CZA50Na, e Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro	129
6.15	DRX dos materiais antes e depois da passivação e os padrões de cobre metálico e níquel metálico	130

6.16	DRX do catalisador obtido por impregnação (a) antes (CuO-ZnO/AlCalc) e (b) depois (CuO-ZnO/AlPass) da passivação; e os padrões das fases de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro, CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e cobre metálico Cu ₀ (ICSD 53755) em cinza claro em (b)	131
6.17	DRX dos materiais calcinados e após redução e passivação, com $0,5 \leq x \leq 0,8$, e os padrões das fases de cobre metálico	132
6.18	Isotermas de adsorção-dessorção das amostras calcinadas	134
6.19	Distribuição de tamanho de poros dos materiais com $x = 0,19$ e catalisador obtido por impregnação	135
6.20	Isotermas de adsorção e distribuição de tamanho de poros dos materiais com alto conteúdo de alumínio	136
6.21	Perfis de TPR dos materiais calcinados contendo cobre ($x = 0,19$) e catalisador obtido por impregnação (CuO-ZnO/Al)	139
6.22	Perfis de TPR após um pulso de N ₂ O dos catalisadores reduzidos <i>in-situ</i> contendo cobre ($x = 0,19$) e o proveniente da impregnação	141
6.23	Perfis do primeiro TPR dos materiais calcinados contendo cobre e alta razão de alumínio preparados com fonte de sódio ou fonte isenta dele	142
6.24	Perfis de TPR após um pulso de N ₂ O dos catalisadores reduzidos <i>in-situ</i> contendo cobre e alto teor de alumínio na composição	143

6.25	Isotermas de quimissorção de H ₂ no catalisador NZA19NH ₄ Red reduzido <i>in-situ</i> a 773 K	146
6.26	Isotermas de quimissorção de H ₂ no catalisador NZA19NH ₄ Red reduzido <i>in-situ</i> a 823 K	147
6.27	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al dos materiais precursores do tipo hidrotalcitas CZA (0,19<x≤0,8) preparados com fontes de precipitação contendo amônia ou sódio. A indicação em (*) referem-se a bandas rotacionais	149
6.28	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al dos materiais precursores do tipo hidrotalcitas CMA19 e NZA19 preparados com fontes de precipitação contendo amônia. A indicação em (*) referem-se a bandas rotacionais	151
6.29	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al obtido após calcinação dos precursores do tipo hidrotalcitas CZA (0,19<x≤0,8), preparados com fontes de precipitação contendo amônia ou sódio	152
6.30	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al obtido após calcinação dos precursores do tipo hidrotalcitas CMA19NH ₄ e NZA19NH ₄ , preparados com fontes de precipitação contendo amônia	153
6.31	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al obtidos após passivação com N ₂ O dos materiais previamente reduzidos para os catalisadores 0,19<x≤0,8 CZAPass, exceto a amostra x = 0,19 preparada com sódio, que se refere ao catalisador CCSMPass	154
6.32	Razão AlO ₆ /AlO ₄ obtida a partir da contagem absoluta dos spins para cada tipo de sítio identificado dos materiais da Figura 6.31	155

6.33	Comparação dos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais CMA19NH ₄ Pass, CZA19NH ₄ Pass e CCSMPass	157
6.34	Conversão de CO em função do tempo de campanha com os catalisadores CZA19NH ₄ Red, CCSMRed e CMA19NH ₄ Red com ou sem mistura física de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	158
6.35	Seletividade dos catalisadores CZA19NH ₄ Red, CCSMRed e CMA19NH ₄ Red com ou sem mistura física de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161
6.36	Conversão de CO (%) em função do tempo de campanha para os catalisadores NZA19NH ₄ Red +Al reduzido <i>in-situ</i> a 773 K e 823 K	162
6.37	Seletividade do catalisador NZANH ₄ Red+Al a diferentes temperaturas de redução	163
6.38	Conversão de CO em função do tempo de campanha para os catalisadores CZA50NH ₄ Red, CZA50NaRed e CuO-ZnO/AlRed	164
6.39	Seletividade para os catalisadores CZA50NH ₄ Red, CZA50NaRed e CuO-ZnO/AlRed	168

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
SUMÁRIO.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	28
2 OBJETIVOS	37
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos	38
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	40
3.1 Processo em duas etapas	41
3.1.1 Síntese do metanol	41
3.1.1.1 Primeira Hipótese – Hidrogenação de CO como Principal Reação para a Síntese de metanol.	48
3.1.1.2 Segunda Hipótese – Hidrogenação de CO ₂ como Principal Reação para a Síntese de metanol.	48
3.1.1.3 Síntese de metanol a partir de CO ₂ + H ₂	49
3.1.1.4 Síntese de metanol a partir de CO + H ₂	50
3.1.1.5 Fase Ativa do Catalisador de Síntese de metanol.	51
3.1.2 Processo em Duas Etapas – Síntese do DME a partir de metanol	53
3.2 Processo em uma única Etapa – Síntese de DME a partir de gás de síntese	57
3.2.1 Efeito da Pressão	58
3.2.2 Efeito da Temperatura	58
3.2.3 Efeito da razão H ₂ /CO	59

3.2.4	Tecnologias existentes	60
3.2.5	Processo em uma única etapa – sistemas de catalisadores	61
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1	Reagentes utilizados	67
4.2	Síntese dos Materiais	67
4.2.1	Síntese dos óxidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita (HTs)	67
4.2.2	Catalisador de síntese de metanol e aluminas modificadas	69
4.2.2	Síntese do Catalisador Bifuncional por Impregnação	71
4.3	Caracterização dos Materiais	71
4.3.1	Análise química por ICP e FRX	71
4.3.2	Difração de Raios X (DRX)	72
4.3.3	Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	72
4.3.4	Análise Térmica (ATG-ATD)	73
4.3.5	Caracterização textural – área específica	73
4.3.6	Quimissorção de CO ₂ por pulso	74
4.3.7	Dessorção Termoprogramada (TPD) de NH ₃	74
4.3.8	Determinação da Área Metálica de Cobre	74
4.3.9	Quimissorção de H ₂	76
4.3.10	Ressonância magnética nuclear de alumínio (RMN-MAS ²⁷ Al)	77
4.3.11	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS) <i>in situ</i> .	77
4.3.12	– Testes Catalíticos	79
4.3.12.1	Unidade e procedimento	79
4.3.12.2	Medidas de conversão, seletividade, taxa de reação e frequência de reação (TOF).	82

4.3.12.3 Análises Cromatográficas	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PRIMEIRA PARTE	86
5.1 Introdução	87
5.2 Resultados	87
5.2.1 Resultados de fluorescência de raios X (FRX) de CCSM	87
5.2.2 Resultados de DRX	87
5.2.2.1 CCSM e Nb/CCSM	87
5.2.2.2 Catalisadores Nb/Al	90
5.2.2.3 Catalisadores passivados	90
5.2.3 Resultados de propriedades texturais, TPD de NH ₃ e CO ₂	91
5.2.4 Resultados de TPR e área metálica	93
5.2.5 Resultados de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS) <i>in situ</i>	97
5.2.6 Resultados de testes catalíticos para a conversão direta de gás de síntese em DME	102
5.3 Conclusões	111
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO – SEGUNDO PARTE	113
6.1 Introdução	113
6.2 Resultados	113
6.2.1 Resultados da Análise Química por ICP	113
6.2.2 Resultados de Infravermelho	114
6.2.3 Resultados de ATG	116
6.2.4 Difração de Raios – X (DRX)	119
6.2.5 Resultados de DRX dos Materiais Reduzidos e Passivados	130
6.2.6 Resultados de Área Específica	133
6.2.7 Resultados de Adsorção de CO ₂ por Método de Pulsos	137
6.2.8 Resultados de dessorção termoprogramada (TPD) de NH ₃	138
6.2.9 Resultados de TPR e área metálica	139
6.2.9.1 Materiais que contêm cobre na composição	139
6.2.9.2 Área metálica dos catalisador que contêm níquel	146
6.2.10 Resultados de RMN-MAS de ²⁷ Al	148
6.2.10.1 RMN-MAS de ²⁷ Al dos materiais precursores	148
6.2.10.2 RMN-MAS de ²⁷ Al dos materiais calcinados	151

6.2.10.3 RMN-MAS de ²⁷ Al dos materiais reduzidos e passivados	153
6.2.11 Resultados dos testes catalíticos	158
6.3 Conclusões	169
7. CONCLUSÕES GERAIS	172
8. TRABALHOS FUTUROS	174
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
10. ANEXOS	195
ANEXO 1	196
ANEXO 2	198
ANEXO 3	200
ANEXO 4	202
ANEXO 5	203
ANEXO 6	205
ANEXO 7	206
ANEXO 8	208

1. Introdução

1. Introdução

A necessidade por produtos derivados do petróleo, principalmente combustíveis líquidos, tem aumentado na atualidade em âmbito universal. Diante disso, as refinarias buscam responder à demanda crescente por esses insumos petroquímicos, especialmente o óleo diesel, cuja a demanda tem crescido em ritmo vertiginoso em relação a outros tipos de combustíveis de transportes, como é exibido na Figura 1.1 a seguir:

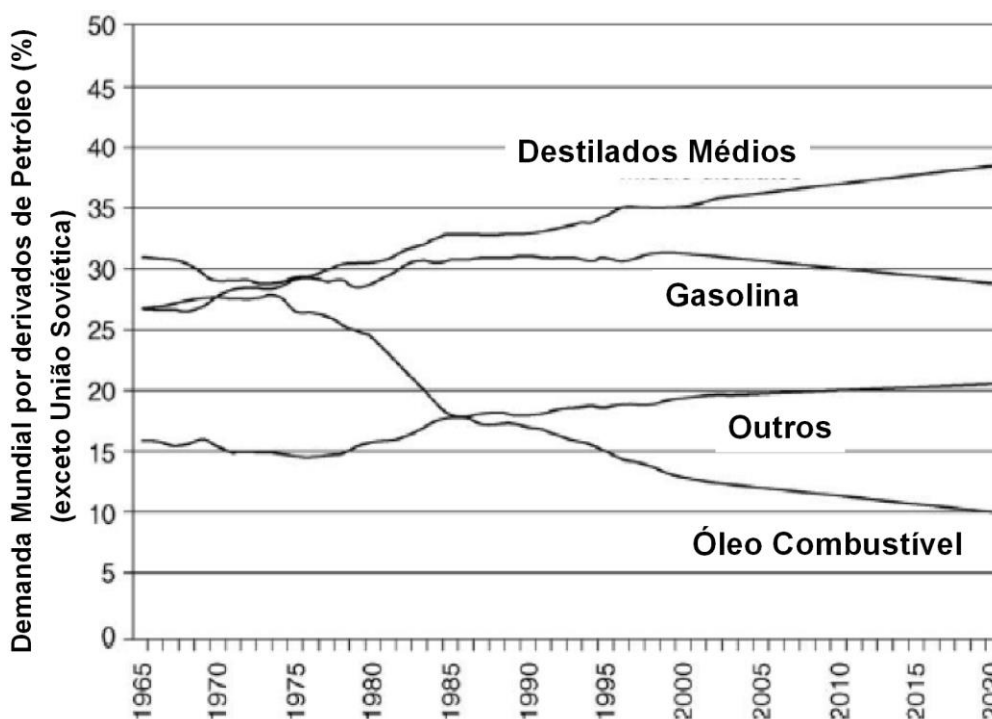


Figura 1.1: Tendências da demanda mundial por combustíveis de transporte (MARAFI et al.,2010; STANISLAUS et al., 2010).

A razão disso é que os motores a diesel são 25-40% mais eficientes quando comparados aos motores a gasolina por exemplo (STANISLAUS et al., 2010). Por essa razão, em muitos países, o diesel é um combustível presente tanto em veículos de pequeno porte (como carros, ônibus e caminhões), quanto de grande porte, como embarcações, locomotivas, equipamentos agrícolas e outros (STANISLAUS et al., 2010). Todavia, a crescente rigidez nas legislações ambientais no tocante à emissão de SO_x , NO_x e particulados, deixa o diesel como principal vilão da classe de combustíveis de transportes (RISTOVSKI, et al. 2006; SAIYASITPANICH, et al., 2005).

Atualmente, as novas exigências para o teor de enxofre permitido no diesel e na gasolina têm alcançados limites ultrabaixos. Em alguns países da comunidade europeia por

exemplo, as quantidades exigidas são inferiores a 10 ppm no diesel (STANISLAUS et al., 2010). No Brasil, de acordo com a ANP, a meta em 2013 também foi de 10 ppm de no diesel (FONSECA, 2011). Essas novas metas têm exigido mais dos processos de hidrotreatamento (HDT) nas refinarias, o que certamente o torna mais oneroso, pois requer condições mais severas de operação (alta temperatura e pressão), um volume maior de reator e uma demanda maior por catalisadores mais ativos a HDS (LIU et al., 2014). Além disto, um outro fator que afeta o custo final desses combustíveis proveniente do petróleo, conforme Liu e seus colaboradores relatam (LIU et al., 2007), o seu fornecimento também se acha condicionado a diversos fatores políticos e sócio-econômicos. Logo, a produção de combustíveis (e demais insumos petroquímicos) a partir de fontes alternativas e mais sustentáveis mostra-se bastante atrativa comercialmente, por reduzir a forte dependência do óleo cru.

Diante desses fatos, conforme Arinan & Orman (ARINAN & ORMAN, 2011), um combustível limpo e sustentável em substituição ao diesel necessariamente deve apresentar as seguintes características:

- I. mínima ou nenhuma emissão de gases poluentes (SO_x e NO_x) e particulados quando comparados ao diesel e/ou gasolina;
- II. ser uma matéria-prima não-petrolífera de fácil disponibilidade que propicie custos de produção independentes das oscilações do preço do petróleo;
- III. apresentar desempenho melhor do que ou semelhante aos dos provenientes do petróleo;
- IV. apresentar versatilidade na sua produção.

Dentre todos os candidatos a combustíveis alternativos conhecidos atualmente como o hidrogênio, metano, metanol, combustíveis de Fischer-Tropsch (FT) e dimetil éter (DME), este último tem-se tornado uma alternativa interessante.

O DME surge como uma alternativa apreciável em virtude de ser um combustível limpo, com eficiência equivalente à do óleo diesel e, o mais importante, apresentar baixa emissão de NO_x e nenhuma de SO_x e particulados (ARCOUMANIS, et al., 2008; XINLING, ZHEN, 2009). Embora o DME pertença à classe de compostos conhecida como VOCs (Volatile Organic Compounds), que são compostos potencialmente perigosos ao meio ambiente, que frequentemente agridem a camada de ozônio e geralmente são carcinogênicos e mutagênicos, trata-se de um composto não tóxico, não carcinogênico, não mutagênico e não teratogênico. Além disso, não é gás de efeito estufa e não afeta a camada de ozônio

(SEMELSBERGER, et al., 2006). Good e colaboradores estudaram o impacto do DME e demonstraram que seu tempo de residência (TR) na atmosfera é curto (0,015 anos ou ~5,1 dias) (GOOD, D. A., et al, 1998; 1999), com potencial de aquecimento global de 1,2 (em um horizonte de tempo de 20 anos), 0,3 (em um horizonte de tempo de 100 anos) e 0,1 (em um horizonte de tempo de 500 anos). A Tabela 1.1 apresenta o potencial de aquecimento global do DME comparado com CO₂, CH₄, N₂O e alguns fréons (GOOD, D. A., et al., 1998; SEMELSBERGER et al., 2006; SOLOMON, et al., 2007). Observa-se que o potencial de aquecimento global do DME é bem inferior quando comparado aos outros gases. Estes dados explicam porque, além de ser um bom substituto para o diesel, o DME pode também substituir gases em propelentes de aerossóis.

A matéria-prima para produção do DME é qualquer fonte que possa produzir gás de síntese ou *syngas* (CO + H₂) via reforma, como, por exemplo, gás natural, carvão e biomassa (JU et al., 2009; SHIM, H. M. et al., 2009; SWAIN, P. K. et al., 2011; WOOD, D. A et al., 2012). Aliado a isso, o gás natural (GN), como matéria prima para fabricação de DME, adquire importância econômica estratégica interessante, pois sabe-se que as reservas mundiais somam mais de 185,7 trilhões de metros cúbicos (*BP Statistical Review of World Energy June 2014*, p. 22), o que equivale, em termos energéticos, a 167,13 bilhões de toneladas de óleo (*BP Statistical Review of World Energy June 2014*, p. 44). As reservas mundiais de petróleo somam cerca de 238,2 bilhões de toneladas de óleo (*BP Statistical Review of World Energy June 2014*, 2008, p. 6), ou seja, a quantidade de gás natural, em termos energéticos, corresponde a 42% da quantidade de petróleo existente. Ademais, uma grande parte do gás natural encontra-se em áreas distantes dos mercados consumidores, e nem sempre é economicamente viável o seu transporte por grandes distâncias. Todavia, a conversão de gás natural, mesmo em áreas remotas, para combustíveis líquidos, DME ou metanol por exemplo, afigura-se como uma alternativa mais viável, do ponto de vista econômico, uma vez que o transporte de líquido tem menor custo. As principais propriedades do DME e de outros combustíveis são exibidas na Tabela 1.2.

Tabela 1.1: Potencial para aquecimento Global

Composto	Fórmula Química	TR ^c (anos)	Horizonte Temporal		
			20 anos	100 anos	500 anos
DME ^a	CH ₃ OCH ₃	0,015	1,2	0,3	0,1
Dióxido de Carbono ^a	CO ₂	-	1	1	1
Metano ^b	CH ₄	12	56	21	6,5
Óxido Nitroso ^b	N ₂ O	114	280	310	170
HFC – 134a ^a	C ₂ H ₂ F ₄	14,6	3400	1300	420
CFC – 12 ^b	CCl ₂ F ₂	100	11000	10900	5200

^aDados reproduzidos a partir das referências Good, D. A. et al., 1998 e Semelsberger et al., 2006;

^bDados reproduzidos a partir da referência Solomon, et al., 2007;

^cTR – Tempo de residência.

Tabela 1.2: Comparação das propriedades físicas do DME com outros combustíveis (ARINAN & ORMAN, 2011; SEMELSBERGER et al., 2006)

Propriedades	DME	Diesel	Gasolina	Metano	Metanol	Etanol	FTD ^a	GLP	H ₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	46,07	198,4	114	16,04	32,04	46,07	-	44,1	2,016
Densidade (g cm ⁻³) a 0,1 Mpa e 298K	0,67	0,80-0,86	0,71-0,77	0,00072	0,792	0,785	0,76-0,79	0,54	0,00089
Ponto de Ebulição (0,1 MPa) (K)	248,1	398-673	273-483	111	64	351	453-593	243	20
Nº octano motor (RON)	-	-	90-100	122	110	110	-	90-96	>125
Nº de Cetano	55-60	40-55	-	-	5	-	55-75	-	-
Conteúdo Energético (MJ kg)	28,43	43,1	42,7	50	19,5	44	44	46,3	119,9
Teor de Carbono (p/p %)	52,2	87	85,5	74	37,5	85	85	82	0
Teor de Enxofre (ppm - %p/p)	0	~250	~200	~7-25	0	0	-	10-50	0
Viscosidade Cinemática (cSt) ^b	<0,1	3	-	-	-	-	-	-	-

^aDiesel de Fischer Tropsch.

^bDados reproduzidos partir da referência (Park & Lee, 2013). 1 cSt (centiStokes) = 10⁻⁶ m²/s

Observa-se, além das vantagens já mencionadas, que o DME é gasoso à temperatura ambiente (conforme Tabela 1.2), mas quando pressurizado a 0,5 MPa é condensado para fase líquida, propriedades estas semelhantes às do gás liquefeito do petróleo (GLP), podendo ser tratado com a mesma infraestrutura e logística do GLP (ARCOUMANIS et al., 2008). Diferentemente do metano, o DME não necessita de qualquer substância odorante, pois possui um cheiro adocicado característico dos éteres, que é um bom indicador de vazamento, e sua chama durante a queima, apresenta uma cor azulada como o gás natural. Todas essas características são importantes sob ponto de vista da segurança, manuseio e operação. O DME é uma alternativa atraente em motores a ignição por compressão, em razão do seu alto número de cetano em relação ao diesel, e também ao seu baixo ponto de ebulição (conforme Tabela 1.2), que facilita a sua evaporação durante as injeções nos motores. Por exemplo, a pressão de DME necessária durante a injeção é cerca de 20 – 30 MPa, enquanto nos motores a diesel são necessárias injeções superiores a 50 – 150 MPa (ARCOUMANIS et al., 2008; ARINAN & ORMAN, 2011). Os motores a diesel já existentes podem funcionar com DME com algumas modificações para manter estável a injeção de combustível no motor, similarmente às modificações feitas com outros combustíveis alternativos como o GNV.

Dois desvantagens apresentadas por alguns autores são: (i) Baixa entalpia de combustão, que é menor do que a do diesel em razão da existência de oxigênio em sua composição e, como resultado, requer um maior volume combustível injetado e um maior período de tempo, a fim de proporcionar a mesma quantidade de energia fornecida pelo diesel; (ii) Baixa viscosidade (conforme Tabela 1.2), uma vez que a perda da capacidade de lubrificação dos motores pode ocasionar um desgaste mais acelerado das peças, afetando a bomba de injeção e os bicos injetores (ARCOUMANIS et al., 2008; ARINAN & ORMAN, 2011). No entanto, o segundo problema pode ser solucionado através da introdução de lubrificantes (BHIDE et al., 2003).

Todavia, apesar desse conjunto de desvantagens, em face das vantagens do DME sobre o diesel combustível, é fácil concluir que o DME é um substituto viável e também uma maneira eficaz de aproveitamento de fontes de carbono (gás natural, biomassa e carvão) de uma forma mais limpa e sustentável.

Para a síntese de DME, há duas rotas propostas (ARCOUMANIS et al., 2008). A primeira, consiste de duas etapas; emprega-se a tradicional síntese de metanol (MeOH) fazendo-se uso de um catalisador de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (HALDOR TOPSØE A/S, 2009; SEJRBO & NIELSEN, 2009; TOPSØE & HANSEN, 1991), seguida da desidratação do álcool formado utilizando-se um catalisador ácido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeólitas e etc.) (EKSTRAND &

JØRGENSEN, 2007). Na segunda rota propõe-se a síntese direta (one-step DME synthesis ou *Syngas* to DME – STD), ou seja, a formação e a desidratação do metanol em um mesmo reator, utilizando-se um catalisador bifuncional, que exhibe as duas funcionalidades mencionadas anteriormente, ou uma mistura mecânica dos catalisadores de síntese e desidratação do MeOH (INOKOSHI et al., 2005; OGAWA et al. 2003; FLEISCH, T.H., BASU, A., GRADASSI, M.J., 1997; OGAWA et al., 2004). Essa última rota tem recebido maior atenção por suas vantagens termodinâmicas e cinéticas, que acarretam menor custo no processo industrial.

As principais reações envolvidas em ambas as rotas estão mostradas na Tabela 1.3, mas a reação *c* ocorre extensivamente apenas na segunda rota, já que o catalisador de síntese de metanol (CCSM) também é ativo na reação de shift (Water Gas Shift Reaction – WGSR), reação *c*.

Tabela 1.3: Reações propostas

	Reações	ΔH_r° (kJ mol⁻¹)(298 K; 0,1 MPa)
<i>(a)</i>	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-90,57
<i>(b)</i>	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-23,726
<i>(c)</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,154
<i>(d)</i>	$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	-246,02
<i>(e)</i>	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,416

Somando-se as reações *a*, *b* e *c*, em condições tais que o metanol produzido na reação *a* é consumido na reação *b*, e a água produzida na reação *b* é consumida na reação *c*, a reação global *d* é então obtida. Do ponto de vista termodinâmico, no processo em duas etapas a etapa de síntese de metanol é termodinamicamente restrita, o que limita a produtividade global do processo. A rota STD tem a vantagem de que a conversão de equilíbrio do processo de síntese direta, reação *d*, é significativamente mais elevada, nas condições de temperatura (513-553 K) e pressão (3-7 MPa) do processo (OGAWA et al. 2003). Embora nesse processo o dióxido de carbono apareça como subproduto da reação, ele pode ser reciclado na reforma a seco, onde reagirá com o metano para produzir novamente o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$).

É bem conhecido na literatura que a síntese de metanol, na verdade, ocorre, pelo menos em grande parte, via hidrogenação do dióxido de carbono, em vez da hidrogenação do monóxido de carbono (LEE & SARDESAI, 2005), reação *e* conforme Tabela 1.3. O principal papel do monóxido de carbono na reação de síntese de metanol é a participação na reação *c*

(WGSR), de forma a gerar o dióxido de carbono para a reação e e, ao mesmo tempo, diminuir a concentração de água (LEE & SARDESAI, 2005). O aumento da concentração de água tem um efeito negativo, uma vez que provoca a inversão da reação e , e a sua acumulação nos poros do catalisador pode levar à sua desativação (LEE & SARDESAI, 2005). Assim, além do benefício de equilíbrio, a rota STD tem a vantagem adicional de que a água produzida na desidratação de metanol é consumida na WGSR, gerando dióxido de carbono, o principal precursor do metanol, com conseqüente aumento na velocidade do ciclo catalítico.

Vários catalisadores de desidratação de metanol foram estudados, como o componente desidratante na rota STD (GE et al., 1998; MAO et al., 2005; 2006; LI et al., 2008; RAMOS et al., 2005), porém a γ - Al_2O_3 apresenta vantagens distintas sobre esses catalisadores, no que diz respeito a alta seletividade para DME e a estabilidade durante a reação (FU et al., 2005; MAO et al., 2006).

Um estudo realizado anteriormente pelo grupo de Faro e colaboradores (REHIM et al., 2006) demonstrou a importância dos sítios básicos da γ - Al_2O_3 para a desidratação de álcoois, e que a deposição de óxido de nióbio sobre a superfície titula os sítios básicos existentes, e ao contrário das expectativas, não aumenta a acidez superficial.

Recentemente, foi demonstrado que o dióxido de carbono, molécula gasosa com propriedades ácidas, é um forte veneno para a reação de desidratação do metanol (ROCHA et al., 2012). A deposição de óxido de nióbio elimina seletivamente os sítios mais básicos e, embora diminua a atividade da alumina para a desidratação do metanol, reduz a sensibilidade do catalisador para o envenenamento por dióxido de carbono. Este fato sugere que o óxido de nióbio pode ser um aditivo valioso para a alumina, para aplicação como componente de desidratação no processo de STD, onde grandes quantidades de dióxido de carbono são produzidas. Testes preliminares no processo STD foram realizados em um sistema em batelada, usando-se um catalisador comercial de síntese de metanol, juntamente com γ - Al_2O_3 , dopada ou não com óxido de nióbio, como o componente de desidratação (ROCHA et al., 2012). Este estudo mostrou que a adição de nióbia na γ - Al_2O_3 , de fato, aumentou significativamente a atividade global na reação de STD, não afetando a seletividade. No entanto, neste estudo não foi possível avaliar a estabilidade do sistema catalítico, uma vez que foi realizado em um reator tipo batelada e apenas um catalisador de γ - Al_2O_3 modificado com nióbia (11% em peso de Nb_2O_5 impregnado na γ - Al_2O_3) foi testado.

No presente estudo, catalisadores do tipo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo 0-20% em peso de Nb_2O_5 impregnado na γ -alumina, foram investigados como o componente de desidratação no

processo STD, juntamente com o catalisador comercial de síntese de metanol (CuO-ZnO-Al₂O₃), utilizando um reator tipo CSTR (reator contínuo do tipo tanque agitado), a alta pressão, nos testes catalíticos. Adicionalmente, foi preparada uma série de materiais de CuO-ZnO-Al₂O₃ oriundos de precursores do tipo hidrotalcita, empregando matérias-primas isentas de sódio, o que é novidade, face aos métodos descritos na literatura, visando melhorar a atividade de desidratação do catalisador de síntese do metanol e, conseqüentemente aumentar a atividade do sistema misto para produção de DME. Nesta tese também se investigou a síntese de catalisadores bifuncionais, partindo de uma fase precursora do tipo hidrotalcita utilizando matérias-primas isentas ou não de sódio, porém com um alto teor de alumínio de modo que, no mesmo catalisador as duas funcionalidades, síntese do metanol e desidratação do álcool, estivessem presentes (catalisador bifuncional). Esta metodologia também é inédita em comparação com os catalisadores descritos na literatura para o processo STD.

Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades ácido-base, área metálica, dispersão de cobre, adsorção de monóxido de carbono seguida por FTIR (para o sistema Nb/Al), RMN-MAS de ²⁷Al e difração de raios X.

2. Objetivos

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais:

O objetivo deste trabalho foi investigar sistemas catalíticos mistos para produção de DME a partir de gás de síntese, nos seguintes aspectos:

- Catalisadores de hidrogenação de CO mais ativos para a síntese de metanol, comparados ao catalisador comercial tradicional (CuO–ZnO–Al₂O₃).
- Componentes de desidratação mais eficientes do que a γ -Al₂O₃ pura na síntese de DME em sistema catalítico misto.
- Diferentes formas de combinar o componente de hidrogenação de CO com o de desidratação para a síntese de DME a partir de gás de síntese.

2.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar uma série de óxidos mistos tendo como fases precursoras hidrotalcitas trimetálicas de Cu-Zn-Al, Cu-Mn-Al e Ni-Zn-Al, com as mesmas proporções de metais divalentes e trivalentes do catalisador comercial tradicional.
- Avaliar a performance da γ -Al₂O₃ modificada com nióbio na síntese direta de DME a partir de gás de síntese, em relação ao sistema catalítico misto tradicional (CuO–ZnO–Al₂O₃ + γ -Al₂O₃).
- Preparar uma série de óxidos mistos a partir de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al, com elevado teor de alumínio a fim de obter no mesmo catalisador as funções de hidrogenação e desidratação do MeOH.

- Preparar um sistema CuO-ZnO impregnado na γ -Al₂O₃ de modo a avaliar o seu desempenho na síntese de DME a partir de gás de síntese, em relação aos demais sistemas.

3. Revisão Bibliográfica

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Processo em duas etapas

3.1.1 Síntese do metanol

A rota sintética de obtenção de metanol a partir de gás de síntese foi sugerida inicialmente pelo químico francês Paul Sabatier em 1905 (OLAH, GOEPPERT, & PRAKASH, 2009). Contudo, a sua produção em escala industrial somente se iniciou em 1923 pela companhia alemã BASF – Badische Anilin und Soda Fabrik (MITTASCH & PIER, 1926; OLAH et al., 2009; WAUGH, 1992), tomando por base os estudos dos pesquisadores A. Mittasch e C. Schneide. Este processo era realizado sob condições severas de pressão (25-30 MPa) e temperatura (573-673 K), que por essa razão era conhecido como Síntese de Metanol sob Alta Pressão (High Pressure Methanol Synthesis), baseada em catalisadores de ZnO/Cr₂O₃ (LLOYD, 2011). Nesta ocasião, o cobre não era utilizado em virtude de ser mais suscetível ao envenenamento por enxofre e cloro, componentes comuns nas misturas de gás de síntese da época (LLOYD, 2011). Talvez por esse motivo, em 1955, o pesquisador Giulio Natta, ganhador do prêmio Nobel em Química de 1963, afirmou que a catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ seriam “de apenas ligeiro interesse” e não teriam grande relevância industrial (WAUGH, 2012). Todavia, quando foi possível prover o gás de síntese livre destes componentes indesejados (para maiores detalhes, consultar AASBERG-PETERSEN et al., 2011), o catalisador para este processo foi substituído por se demonstrar que a combinação CuO-ZnO-Al₂O₃ apresentava maior atividade e seletividade na produção de metanol, bem como maior vida útil em condições de reação mais brandas, entre 490 e 570 K e entre 5 e 10 MPa (VAN BENNEKOM et al., 2013; LLOYD, 2011; WAUGH, 1992) quando comparado ao tradicional contemporâneo ZnO/Cr₂O₃, trazendo assim economia ao processo. A partir de então, surgiu o processo de Síntese de Metanol sob Baixa Pressão (Low-pressure Methanol Synthesis), baseado em catalisador do tipo CuO-ZnO-Al₂O₃ patentado inicialmente por Blasiak (BLASIAK, 1950). O marco inicial dos processos industriais de baixas pressões foi iniciado pela companhia Imperial Chemical Industries (ICI), que também desenvolveu e patenteou os catalisadores trimetálicos CuO-ZnO-Cr₂O₃ para produção de metanol sob baixas pressões em 1965 (PHINEAS et al., 1965). Um ano depois, a mesma companhia substituiu a fase Cr₂O₃ por Al₂O₃, empregando o método de coprecipitação, conferindo assim melhor estabilidade e atividade para o catalisador, mesmo após longos períodos de campanha, quando comparado com os materiais que continham Cr₂O₃ (THOMAS, G. J. & MITCHELL, K. L.,

1969). Desde então, o óxido misto $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ tem sido a combinação trimetálica mais tradicionalmente usada na indústria para síntese de metanol sob baixas pressões até os dias de hoje (BALTES, VUKOJEVIC, & SCHUTH, 2008; BEHRENS, et al., 2010), em razão de sua alta atividade, seletividade e vida útil.

O catalisador de síntese de metanol é obtido geralmente através do método de co-precipitação, podendo produzir fases precursoras como: hidroxicarbonatos lamelares mistos do tipo rosasita $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, auricalcita $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, e hidrotalcita (HTs) de fórmula geral $[\text{M}^{+2}_{(1-x)}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2](\text{A})_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (BEHRENS et al., 2010; BEMS et al., 2003; CAVANI, TRIFIRÒ, & VACCARI, 1991; LI & INUI, 1996; WALLER et al., 1989), a depender das condições de síntese. Geralmente essas condições são a síntese a pH constante entre 6 e 7 e temperatura entre 333 e 343 K, a fim de obter maior área metálica de Cu^0 (Figura 3.1) e conseqüentemente, maior desempenho catalítico na síntese do álcool (Figura 3.2).

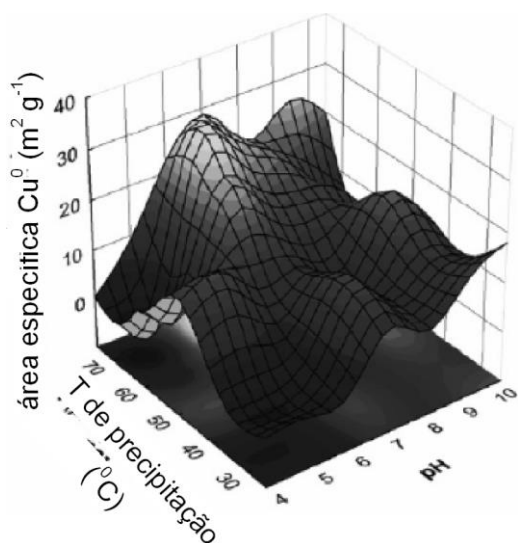


Figura 3.1: Influência das condições de preparação do catalisador (de pH e de temperatura de precipitação) na área metálica de Cu^0 (BALTES et al., 2008)

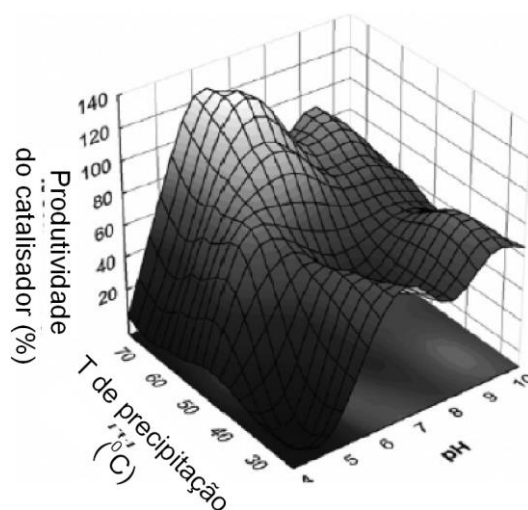


Figura 3.2: Influência das condições de preparação do catalisador (pH e temperatura de precipitação) na produtividade de metanol medidos a 518 K e 4,5 MPa. (BALTES et al., 2008)

A fonte dos metais é geralmente composta por nitratos e o agente precipitante é comumente carbonato de sódio (MILLAR et al., 1998; SIZGEK, CURRY-HYDE & WAINWRIGHT, 1994; SPENCER, 2000; WALLER et al., 1989). Um dos papéis do óxido de zinco nesta série é o de promotor estrutural, elevando a dispersão das partículas de cobre sobre este óxido, e aumentando assim a sua atividade na síntese de metanol (KASATKIN et al., 2007). Por essa razão, conclui-se que uma estratégia de síntese que aprimore o contato entre o CuO e ZnO , a fim de maximizar a dispersão do Cu^0 , é importante sob ponto de vista

da atividade do catalisador final. Segundo Fleisch (1984) a incorporação de alumínio (Al) em um sistema de óxidos que contêm Cu^{+2} e Zn^{+2} acarreta um aumento na área específica do material, elevando a dispersão das partículas de óxido de cobre, o que induz um efeito positivo na taxa de redução do CuO. Sob esses aspectos, verifica-se que a produção desses óxidos mistos a partir precursores do tipo hidrotalcita é interessante, em razão da flexibilidade nas combinações de cátions metálicos di- e trivalentes e também da maior liberdade no ajuste da composição, de modo a obter-se um óxido misto mais homogêneo, que produza uma fase metálica suportada altamente dispersa após calcinação e redução.

As tecnologias mais relevantes na produção de metanol em escala industrial são resumidas na Tabela 3.1. Pode-se observar a partir dos dados da Tabela 3.1, que a composição elementar ideal para série trimetálica Cu : Zn : Al seria (55 - 65) : (25 - 30) : 10, respectivamente, em % atômica entre os metais (CHRISTIAN et al., 1982; BART & SNEEDEN, 1987).

A síntese de metanol em escala industrial é conduzida quase sempre em fase gasosa, como, por exemplo, no processo da Haldor-Topsøe (Figura 3.3), diferenciando-se os processos somente quanto ao desenho do reator, a fim de remover o excesso de calor, e o formato do catalisador (OLAH et al., 2009).

O conceito de controle de temperatura é importante em razão de as reações envolvidas serem exotérmicas (Tabela 1.3), sendo desfavorecidas pelo aumento de temperatura. Ademais, um superaquecimento do meio pode ocasionar sinterização e perda de atividade do catalisador, provocando uma redução no seu tempo de campanha (KUNG, 1992, 1994; LEE & SARDESAI, 2005; OLAH et al., 2009). Talvez por essa razão, a empresa Air Products, diferentemente das outras companhias, desenvolveu um processo de síntese de MeOH em fase líquida (Liquid Phase Methanol Synthesis – LPMeOH) (Figura 3.4) (AIR PRODUCTS AND CHEMICAL, 1999; AIR PRODUCTS AND CHEMICAL, 1990; STUDER, D. W., SCHAUB, E. S., 1994; BROWN et al. 1989; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2004), utilizando um catalisador do tipo $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (AIR PRODUCTS AND CHEMICAL, 1990) fornecido pela BASF (BASF S3-85). Este processo consiste em borbulhar o gás de síntese no meio líquido com o catalisador em suspensão. O catalisador em forma de pó em suspensão em um óleo inerte, por exemplo, óleo mineral (Witco 70), fornece uma forma eficiente de remoção de calor e um bom controle de temperatura, conferindo assim uma condição isotérmica para a reação.

Tabela 3.1: Tecnologias mais relevantes para produção de MeOH em escala industrial

Empresas	Composição ^a			Tipo de Reator	Composição de entrada (H ₂ :CO:CO ₂ :outros)(%)	Temperatura K	Pressão MPa	Referências e/ou Patentes
	Cu	Zn	Al					
BASF	38 – 61	28 – 48	10 – 12	Fase gasosa	72,6 : 21,5 : 5,1 : 0,8	503	5	b,c, d
Haldor-Topsøe	50 – 60	21 – 25	8 – 10	Fase gasosa	67,0 : 31,0 : 2,0 : 0	443 – 573	4 – 12	e, f, g, h
ICI	60 – 75	19 – 30	6 – 9,8	Fase gasosa	65-67 : 11-12 : 15-16 : 6-7	463 – 543	4 – 8	i, j
SüdChemie	61 – 65	24 – 27	10 – 17	Fase gasosa	75,3 : 10,8 : 3,9 : 10	503 – 523	5	l, m
Air Products	28,8	44,44	26,66	Fase líquida	35 : 51 : 13 : 1	477 – 544	4,9 – 8	n, o, p, q, r, s, t

^aProporção atômica entre os metais (%);

^{b,c,d}Dados reproduzidos a partir das referências (BROECKER et al., 1978, 1984, 1986). Outros: N₂;

^{e,f,g,h}Dados reproduzidos a partir das referências (HALDOR TOPSØE A/S, 2008, 2011; AASBERG-PETERSEN et al., 2013; TOPSOE & HANSEN, 1991) **OBS:** De acordo com relatórios da empresa, estes catalisadores podem apresentar um balanço em peso (p/p %) de carbono grafite em sua composição;

^{i,j}Dados reproduzidos a partir da referência (BART & SNEEDEN, 1987; THOMAS & MITCHELL, 1969). Outros: CH₄;

^{l,m}Dados reproduzidos a partir das referências (LADEBECK, KOY & REGULA, 2010; SCHNEIDER, KOCHLOEFL & LADEBECK, 1985). Outros: 7,2% CH₄ + 2,8% N₂;

^{n,o,p,q,r,s,t}Dados reproduzidos a partir das referências (STUDER & SCHAUB, 1994; BROWN, LEWNARD, RAO & WEIMER, 1990; BROWN, HSIUNG, RAO, 1989; BROECKER et al., 1986; JIANG, TRIMM, WAINWRIGHT & CANT, 1993; BONNELL, PERKA & ROBERTS, 1988; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2004). Outros: 1% N₂.

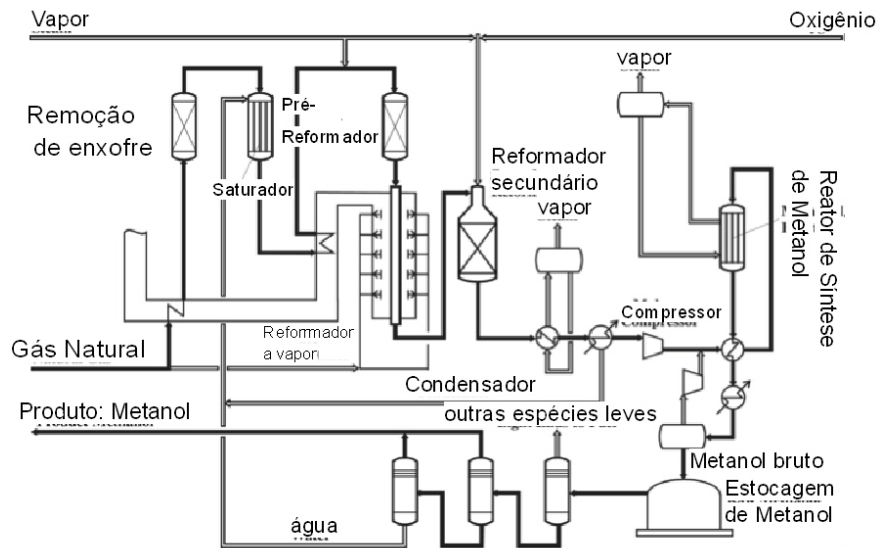


Figura 3.3: Síntese de metanol em fase gasosa. Processo da Haldor Topsøe (AASBERG-PETERSEN et al., 2011; 2013)

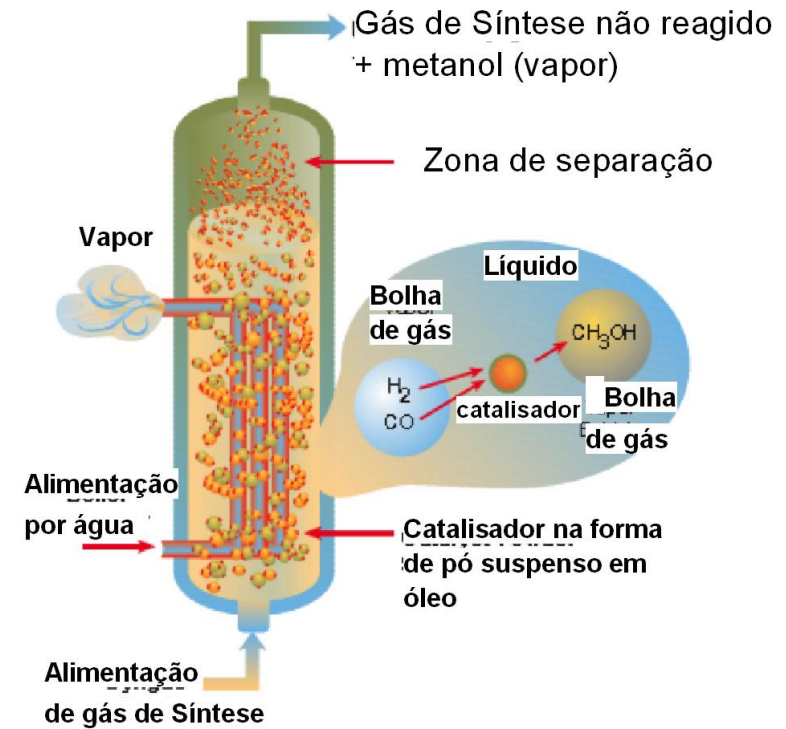


Figura 3.4: Síntese de MeOH em Fase Líquida (Liquid Phase MeOH Synthesis – LPMEOH™). Processo da Air Products (AIR PRODUCTS AND CHEMICAL, 1999; STUDER & SCHAUB, 1994; OLAH et al., 2009)

De acordo com Lee e Sardesai (2005) e OLAH et al., (2009), este processo promove uma elevada conversão do gás de síntese em metanol com apenas uma única passagem da mistura CO/H₂, sendo apontado como uma alternativa promissora ao processo em fase gasosa (LEDAKOWICZ et al., 1992).

A carga nos processos industriais exibidos na Tabela 3.1 não é constituída exclusivamente por CO e H₂. Pequenas quantidades de N₂, CH₄ e, em especial de CO₂, também são componentes presentes na alimentação. Estas quantidades são variáveis de acordo com cada processo para cada companhia. No caso do CO₂ em particular, é observado que, quando pequenas quantidades deste composto é adicionada ao processo, obtém-se um benefício tanto do ponto de vista da vida útil do catalisador, ou seja, menor taxa de desativação (Figura 3.5), como também um efeito positivo na produtividade do metanol (Figura 3.6).

Este efeito promotor do CO₂ na síntese de metanol tem sido objeto de investigação por vários grupos de pesquisa até hoje (BART, J., SNEEDEN, R., 1987; CHINCHEN et al., 1987; COTERON, A., HAYHURST, A., 1994; KLIER, 1982a; KUECHEN, C., HOFFMANN, U., 1993; LEE, S., SARDESAI, A., 2005; LEE et al., 1989; LIU, G., 1984, 1985; WAUGH, K. C., 2012).

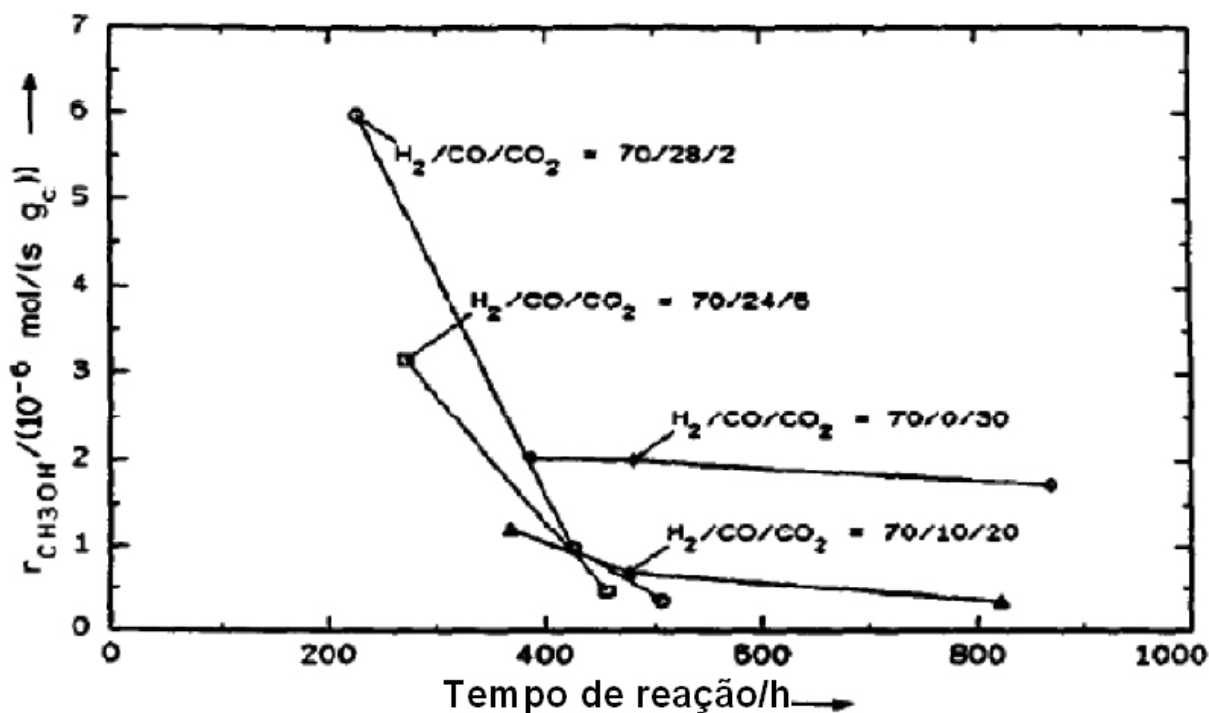


Figura 3.5: Dependência da taxa de desativação do catalisador de síntese de metanol com o tempo de operação (reação realizada em fase gasosa, catalisador do tipo CuO-ZnO (sem Al₂O₃), Pressão = 5 MPa, T = 513 K, W/F = 2,9 kg s mol⁻¹, pastilhas cilíndricas 5 x 5 mm). Dados reproduzidos a partir da referência KUECHEN & HOFFMANN, 1993

Avaliando-se as reações descritas na Tabela 1.3 na Introdução, em especial, as equações (a), (c) e (e), que estão relacionadas com a síntese de metanol, verifica-se que somente duas destas três reações são independentes, já que qualquer equação pode ser obtida a partir da combinação linear das outras duas.

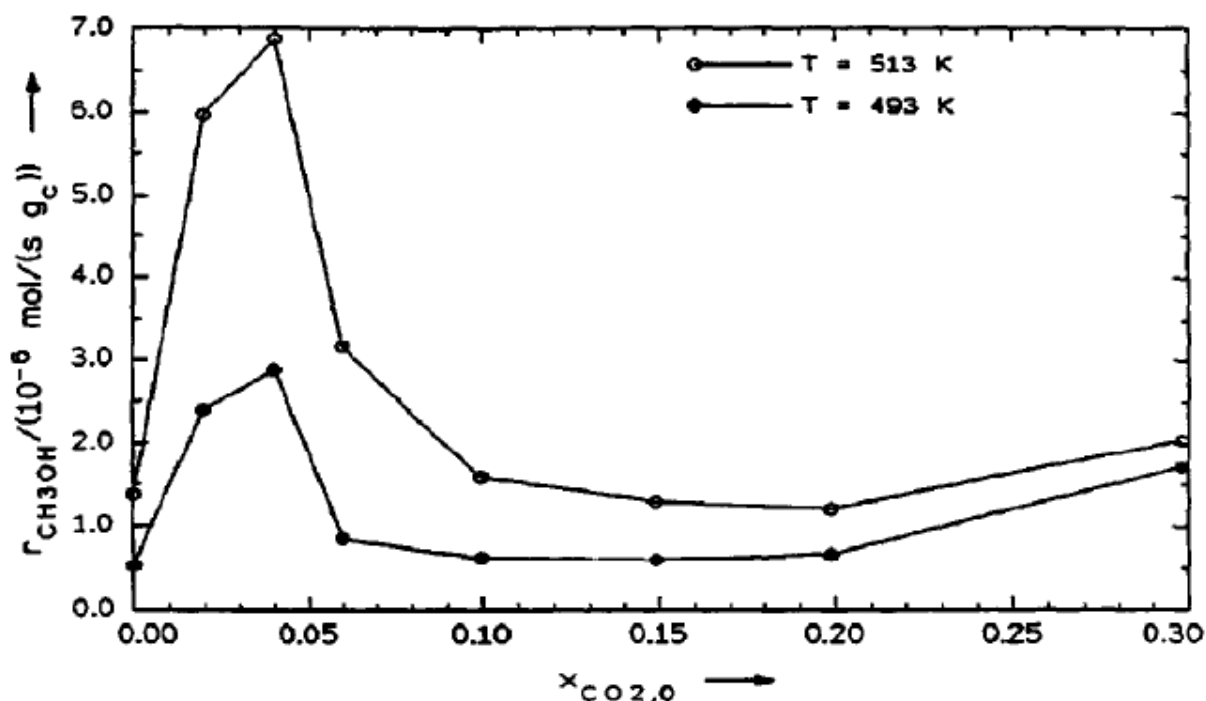
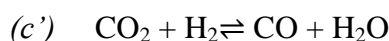
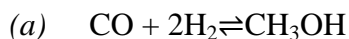


Figura 3.6: Dependência da taxa de formação de metanol com a variação da composição de CO:CO₂ na alimentação (Reação realizada em fase gasosa, catalisador do tipo CuO–ZnO (sem Al₂O₃), Pressão = 5 MPa, T = 513 K, W/F = 2,9 kg s mol⁻¹, pastilhas cilíndricas 5 x 5 mm). Composição da alimentação: 70% H₂, 30% (CO + CO₂). Os dados foram obtidos entre 180-400 h de funcionamento. Dados reproduzidos a partir da referência KUECHEN & HOFFMANN, 1993.

No entanto, conforme apontado por Lee e colaboradores (2014), se o interesse aqui somente reside na estequiometria e no balanço material, pouca relevância há de quais destas reações deveriam ser consideradas como independentes. Entretanto, do ponto de vista do mecanismo da reação, para o design final do catalisador e o desenvolvimento do processo, a escolha precisa de quais reações serão consideradas como principais devem, necessariamente, representar a situação que ocorre no caso real (LEE et al., 2014). Esse conceito é que levou a uma das primeiras controvérsias sobre a síntese de metanol, pois existem duas propostas mecanísticas que são mutuamente excludentes, sobre qual é a rota preferencial da síntese de metanol a partir de gás de síntese em sistemas de catalisadores do tipo CuO–ZnO–Al₂O₃ (LEE, 1993; 2014).

3.1.1.1 Primeira hipótese – hidrogenação de CO como principal reação para a síntese de metanol.

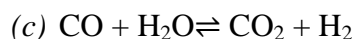
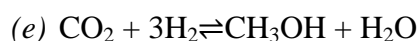
A partir desta hipótese, as principais reações seriam:



De acordo com as reações acima, o metanol seria predominantemente sintetizado via hidrogenação direta de monóxido de carbono (LEE et al., 2014). Sendo a reação (a) exotérmica (Tabela 1.3) e também acompanhada por um decréscimo de volume, de acordo com princípio de *Le Chatelier* é favorecida pelo aumento de pressão e diminuição de temperatura. A reação (c'), é a reação reversa de *shift* (RWGS – reverse water-gas shift reaction), que procede em sentido inverso ao da reação (c) (WGS) exibida na Tabela 1.3, sendo favorecida pelo aumento de temperatura. Para este caso, a presença de CO₂ na composição de entrada tem o papel de alimentar a reação RWGS a fim de produzir CO como principal componente para síntese de metanol. Portanto, sob esta perspectiva, a direção da reação de *shift* é determinada a partir do balanço da composição de entrada, e não necessariamente a partir de considerações termodinâmicas (LEE et al., 2014). De acordo com alguns autores (LEE et al., 2014; WENDER, 1996), os dados experimentais sugerem que, em misturas de gás de síntese que contêm entre 3 e 9% de CO₂, observa-se uma diminuição deste no efluente do reator, permitindo-nos inferir que a reação WGS procede no sentido reverso (sentido endotérmico). O CO₂, neste caso, participaria na reação reversa de *shift*, sendo, portanto, prejudicial a sua ausência ou deficiência na alimentação, podendo acarretar rápida desativação e baixa produção de metanol (conforme Figura 3.5 e Figura 3.6). Por essa razão o CO₂ é presente em quantidades pequenas, tanto para síntese de metanol em fase gasosa (2 – 4%), como para síntese de metanol em fase líquida (4 – 8%) (LEE et al., 2014; LEE & SARDESAI, 2005). No entanto, é importante lembrar que estas conclusões só são consistentes se partimos do pressuposto de que a reação principal é a síntese de metanol produzida majoritariamente via hidrogenação do CO.

3.1.1.2 Segunda hipótese – hidrogenação de CO₂ como principal reação para a síntese de metanol.

A partir desta hipótese, as principais reações que conduzem à síntese de metanol são:

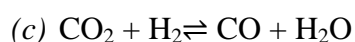
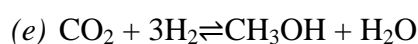


Neste caso, o metanol é produzido predominantemente através da hidrogenação direta de CO_2 , enquanto a reação de *shift* segue na direção do consumo de CO, ou seja, o monóxido é consumido no ciclo reacional para produzir CO_2 , o verdadeiro precursor do metanol neste caso. Ambas as reações são exotérmicas (conforme Tabela 1.3), sendo desfavorecidas pelo aumento de temperatura. Também a exemplo do caso anterior, a reação (e) é favorecida pelo aumento de pressão e diminuição de temperatura.

Ambos as hipóteses discutidas parecem consistentes com as observações experimentais, porém são mutuamente excludentes. Este problema tem levado alguns autores a produzir experimentos mais elaborados, a fim de elucidar qual é, predominantemente, o precursor do metanol (LEE et al., 2014).

3.1.1.3 Síntese de metanol a partir de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Para o caso da carga isenta de CO, qualquer envolvimento de monóxido de carbono no meio reacional é oriundo do dióxido de carbono, conforme a reação a seguir:

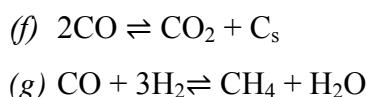


Essa condição é semelhante a um dos resultados experimentais exibidos na Figura 3.5, e evidencia-se que a produtividade do metanol é baixa desde o início e diminui lentamente com o tempo de campanha. A razão disto, de acordo com Lee e colaboradores (LEE et al., 2014; LEE & SARDESAI, 2005), é que, nessas condições, é favorecida a reação reversa de *shift* (RWGS) produzindo CO no meio. Logo, o CO_2 participa de forma competitiva em ambas as reações. A consequência disto é que a taxa de formação de metanol é prejudicada em razão do reagente primário também ser consumido em outra reação (conforme Figura 3.5). Uma outra via de produção de metanol que também pode ocorrer nessa situação, é a hidrogenação do CO produzido na reação reversa de *shift*. A consequência para esta via é a falta de reagente primário, que afetará seriamente a velocidade da reação para produção de

metanol. Um outro problema nesta condição é que a água produzida tanto pela reação de *shift*, como pela síntese de metanol, pode-se acumular nos poros do catalisador, podendo afetar a estabilidade do mesmo (LEE et al., 2014; LEE & SARDESAI, 2005). Essas observações também são consistentes com as observações experimentais exibidas na Figuras 3.5, e também com os resultados apresentados por Lee e colaboradores (LEE & SARDESAI, 2005) para sistemas do tipo CuO-ZnO-Al₂O₃ em fase líquida.

3.1.1.4 Síntese de metanol a partir de CO + H₂

Essa condição é análoga a um dos resultados exibidos na Figura 3.6, e também verifica-se que a produtividade de metanol em um sistema isento de CO₂ é significativamente menor. As ausências de CO₂ e água na carga podem permitir que outras reações ocorram, como por exemplo, as reações (f) e (g) (reação de Boudouard e metanação, respectivamente), exibidas abaixo (LEE, 1993; LEE & SARDESAI, 2005; LEE et al., 2014):



A deposição de carbono resultante da reação (f) gera o CO₂ para síntese do metanol, e a água gerada pela reação (g) é o componente que faltava para iniciar a reação de *shift* com o CO. A reação (f) pode afetar a vida útil do catalisador envenenando-o pela deposição de coque na superfície. A água formada pela reação (g) também pode levar o catalisador a desativação, porém, ao mesmo tempo, pode reagir com o carbono na superfície gerando monóxido de carbono e hidrogênio conforme a reação (h) a seguir (LEE, 1993), evitando assim a desativação do catalisador por deposição de coque:



A aparente controvérsia apresentada nas discussões anteriores, foi esclarecida a partir de uma série de experimentos desenvolvidos por Rozovskii utilizando marcação isotópica, que demonstrou que o metanol é formado predominantemente a partir de CO₂ (ROZOVSKII, 1989; 2003) e não pelo CO, sendo a segunda hipótese (item 3.1.1.3) apresentada anteriormente, a mais aceita atualmente. Esta conclusão também é apoiada por Liu (LIU, 1985) e Chinchén (CHINCHEN et al., 1987).

A partir dos resultados da literatura, pode-se fazer algumas considerações sobre o papel do CO e CO₂ nos processos de Síntese de Metanol sob Baixas Pressões (Low-pressure Methanol Synthesis) (LEE, 1993; LEE & SARDESAI, 2005; LEE et al., 2014):

- I. A principal rota para a síntese de metanol a partir de gás de síntese é via hidrogenação de CO₂, consistente com os experimentos de marcação isotópica realizados por Chinchén (CHINCHEN et al., 1987) e Rozovskii (ROZOVSKII, 1989; 2003).
- II. Mesmo o metanol sendo produzido preferencialmente via hidrogenação de CO₂, a presença de CO é importante para o mecanismo global, especialmente na participação da reação de *shift*. A ausência deste componente poderá levar a baixa produtividade de metanol conforme dados experimentais da literatura (Figura 3.5).
- III. A presença de CO₂ na composição do gás de síntese na síntese de metanol também é essencial. A sua concentração depende muito das condições de cada processo (composição do catalisador, temperatura e pressão de operação), todavia, verifica-se que sua ausência poderá levar a uma rápida desativação do catalisador. Por outro lado, seu excesso pode comprometer a produtividade da síntese de metanol (Figura 3.5 e Figura 3.6).
- IV. Verifica-se que as quantidades ideais de CO₂ presente nas misturas de gás de síntese para síntese de metanol seriam entre 2 – 4% para a fase gasosa, e 4 – 8% para fase líquida (LEE, 1993; LEE & SARDESAI, 2005; LEE et al., 2014).

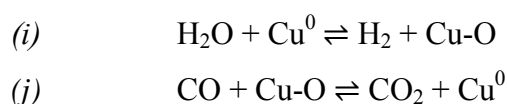
3.1.1.6 Fase ativa do catalisador de síntese de metanol.

A natureza da fase ativa para síntese de metanol é outro ponto bastante debatido na literatura, destacando-se duas principais hipóteses sobre qual é a fase ativa em que se processa a síntese de metanol. Abaixo são listadas as duas principais proposições:

- I. A síntese de metanol ocorreria em sítios de Cu⁺¹ (Cu₂O/ZnO/Al₂O₃) estabilizados por ZnO (HERMAN, 1991; 1979; KLIER, 1982b; NONNEMAN & PONEC, 1991);

- II. A síntese de metanol ocorreria nos sítios superficiais de Cu⁰ (Cu/ZnO/Al₂O₃) (ASKGAARD, 1995; CHINCHEN, WAUGH, & WHAN, 1986; MUHLER et al., 1994; ROBBINS et al., 1991).

Ambas as hipóteses são discutidas em detalhe por Muhler et al., (1994) e Herman (1991). Klier e colaboradores sugerem que o metanol é produzido predominantemente via hidrogenação de CO, sendo este adsorvido nos sítios de Cu⁺¹ (KLIER et al. 1982; KLIER, 1982b), enquanto que o CO₂ teria o papel de controlar a composição da superfície ou estado de oxidação do cobre (HERMAN, 1979; KLIER, 1982; KLIER, 1982b) durante o processo. Esta hipótese é similar às apresentadas no item 3.1.1.1 que indicam que o monóxido de carbono (CO) é o principal precursor do metanol. Esta proposta é apoiada por Sheffer (SHEFFER & KING, 1989) e também por Fujitani (FUJITANI et al., 1994). Todavia, Fujitani acredita que não só o Cu⁺¹, mas também o par Cu⁺¹ – Cu⁰ é participante na síntese de metanol a partir de CO (SHEFFER & KING, 1989) ou CO₂ (FUJITANI et al., 1994). Estas conclusões foram baseadas em experimentos de XPS e também de titulação com N₂O, para dosagem de Cu⁰ superficial nos catalisadores de cobre reduzidos, após a reação. Entretanto, este ponto de vista é questionado por outros autores (CHINCHEN et al., 1986; MUHLER et al., 1994; OKAMOTO et al., 1983; ROBBINS et al., 1991). Alguns trabalhos na literatura demonstraram que, no óxido misto composto por CuO e ZnO, quando o cobre é completamente reduzido, não se observa qualquer indício de espécies Cu⁺¹ na superfície. Esta conclusão é sustentada pelas técnicas de XANES, EXAFS e XPS (CLAUSEN & TOPSØE, 1991; FLEISCH, 1984), gerando assim dúvida acerca da hipótese I. A segunda hipótese tem por base a hidrogenação do metanol predominantemente via a CO₂, segundo a proposta mecanística apresentada no item 3.1.1.2. Neste caso, como já visto, o papel do CO seria a produção de CO₂ através da reação de *shift*, conforme o mecanismo abaixo proposto por Campbell e colaboradores (CAMPBELL, 1987; NAKAMURA et al., 1990; NAKAMURA, RODRIGUEZ, & CAMPBELL, 1989), também defendido por Waugh (WAUGH, 2012) e Chinchén (CHINCHEN et al., 1987):



Assim, outro papel do CO é manter o cobre no estado metálico, removendo O_(ads) da superfície do Cu (WAUGH, 2012), pois a espécie Cu⁺¹, pode ser formada pela ação da água

ou do CO₂ sobre superfície do Cu^o (NAKAMURA et al., 1989). Esta última hipótese é também apoiada por Lee (LEE, 1993; LEE & SARDESAI, 2005; LEE et al., 2014; LEE, PARAMESWARAN, SAWANT, 1988). Wender (WENDER, 1996) também corrobora as conclusões obtidas sobre quais são as principais reações envolvidas na síntese de metanol, que neste caso são as reações (e) e (c) discutidas anteriormente. Porém, é importante ressaltar que esse aspecto em particular sobre a síntese de metanol não é uma questão totalmente fechada ou solucionada.

3.1.2 Processo em duas etapas – síntese de DME a partir de metanol

A rota de produção de dimetil éter (DME) a partir da desidratação do metanol sobre um catalisador ácido, é uma reação do tipo catálise ácida bem conhecida e bastante debatida na literatura (FORRESTER, 2010; LIU et al., 2010). Os catalisadores mais investigados para esta reação são:

- Zeólitas (tanto aluminossilicatos, como sílica-alumino fosfatos – SAPOS);
- γ – Alumina (γ -Al₂O₃).

As zeólitas e/ou sílica-alumino fosfatos (SAPOS) possuem vantagens de alta atividade em razão de sua elevada acidez devido a presença dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, estes últimos oriundos de alumínio extra-rede. Porém, esta elevada acidez ocasiona baixa seletividade, gerando componentes indesejados, como hidrocarbonetos, acarretando desativação do catalisador pela formação de coque (FU et al., 2005; XU et al., 1997).

Esses inconvenientes não são características da γ -Al₂O₃, que embora não possua a acidez elevada das zeólitas, em razão de possuir somente sítios ácidos de Lewis, proporciona elevada seletividade para DME e menor taxa de desativação (GHAVIPOUR & BEHBAHANI, 2014; SABOUR, PEYROVI, HAMOULE, & RASHIDZADEH, 2014), quando comparada com as zeólitas. Por essas razões, a γ -Al₂O₃ é conhecida como um “catalisador por excelência para a desidratação de álcoois” (FORRESTER, 2010), sendo este o mais usado industrialmente para síntese de DME a partir de metanol (EKSTRAND & JØRGENSEN, 2007; GHAVIPOUR & BEHBAHANI, 2014). Na Figura 3.7 é exibida a planta do processo do grupo Haldor – Topsøe de produção de DME a partir da desidratação

do metanol utilizando a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada como componente de desidratação (processo em duas etapas).

O processo da Haldor – Topsøe para produção de DME, baseia-se na desidratação do metanol, seguida da separação do DME dos demais efluentes gasosos, reciclagem do metanol não convertido e separação da água produzida. A água também é usada na alimentação a fim de evitar a formação de impurezas, como por exemplo o metano (Figura 3.8). A água oriunda da fonte de alimentação é também produzida neste processo (conforme a reação (b) da Tabela 1.3), sendo um inconveniente para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em razão de suas características hidrofílicas (afinidade por água), que possibilita adsorção da água nos sítios onde também ocorreria a desidratação do álcool.

No caso particular do processo da Haldor – Topsøe, embora a presença de água evite a formação de metano (Figura 3.8), esta também inibe a reação (FORRESTER, 2007) (Figura 3.9). Por essa razão, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada (DMK – 10) do processo Haldor – Topsøe foi projetada de modo a possuir tolerância à presença de água (EKSTRAND & JØRGENSEN, 2007).

A presença de sítios básicos na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é outra característica que também pode levar a reações indesejadas, como por exemplo a desidrogenação, e também adsorver moléculas de caráter ácido, CO_2 por exemplo, que no processo STD é participante em outro tipo de fase ativa (cf. reação (e) Tabela 1.3) (FORRESTER, 2010). Por essas razões, a busca por aditivos destinados a aprimorar as propriedades da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas condições de desidratação do álcool, é objeto de estudo desenvolvido por vários grupos (EKSTRAND & JØRGENSEN, 2007; FORRESTER, 2007; 2010; GHAVIPOUR & BEHBAHANI, 2014; LIU et al., 2011; ROCHA et al., 2012; YARIPOUR et al., 2005).

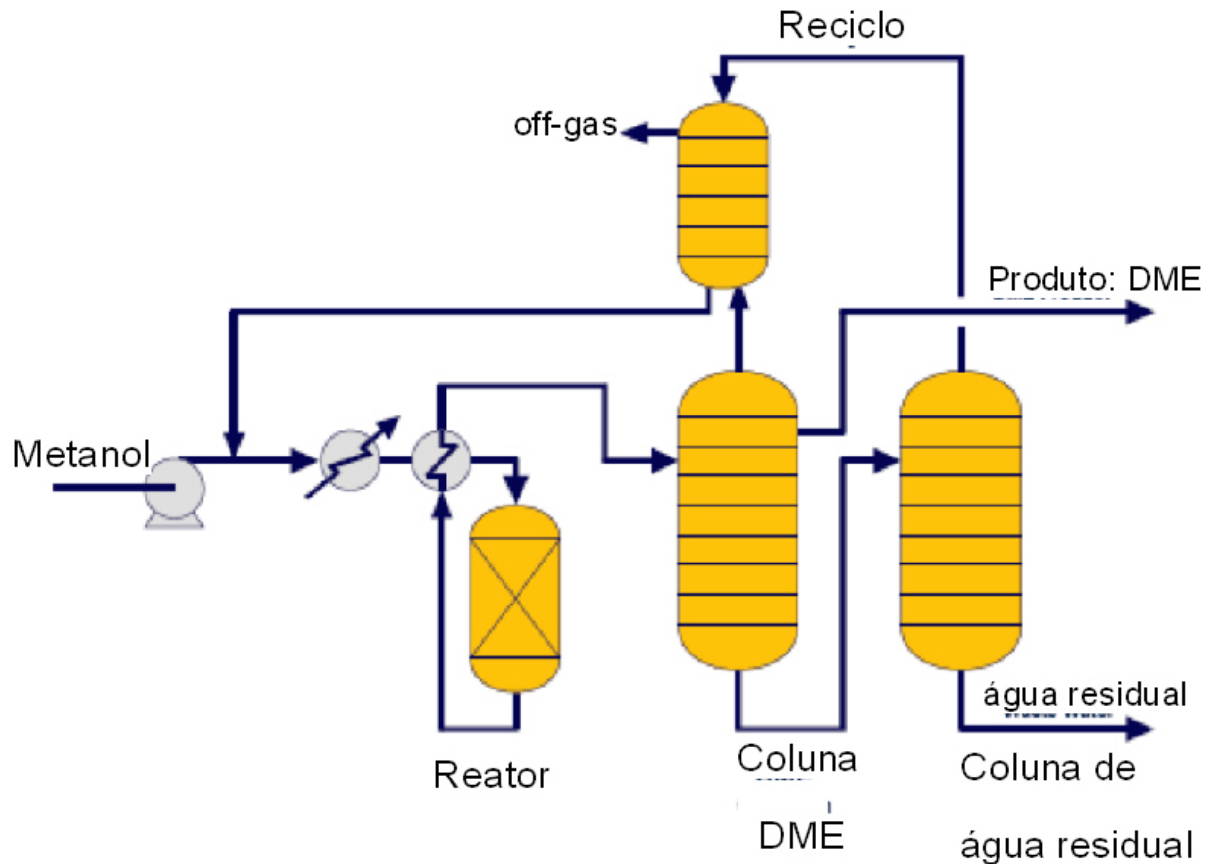


Figura 3.7: Planta de Produção de DME a partir de metanol do grupo Haldor – Topsøe, utilizando um catalisador do tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado (DMK – 10). Reator adiabático (fase gasosa), temperatura de operação $> 523\text{K}$. (EKSTRAND & JØRGENSEN, 2007)

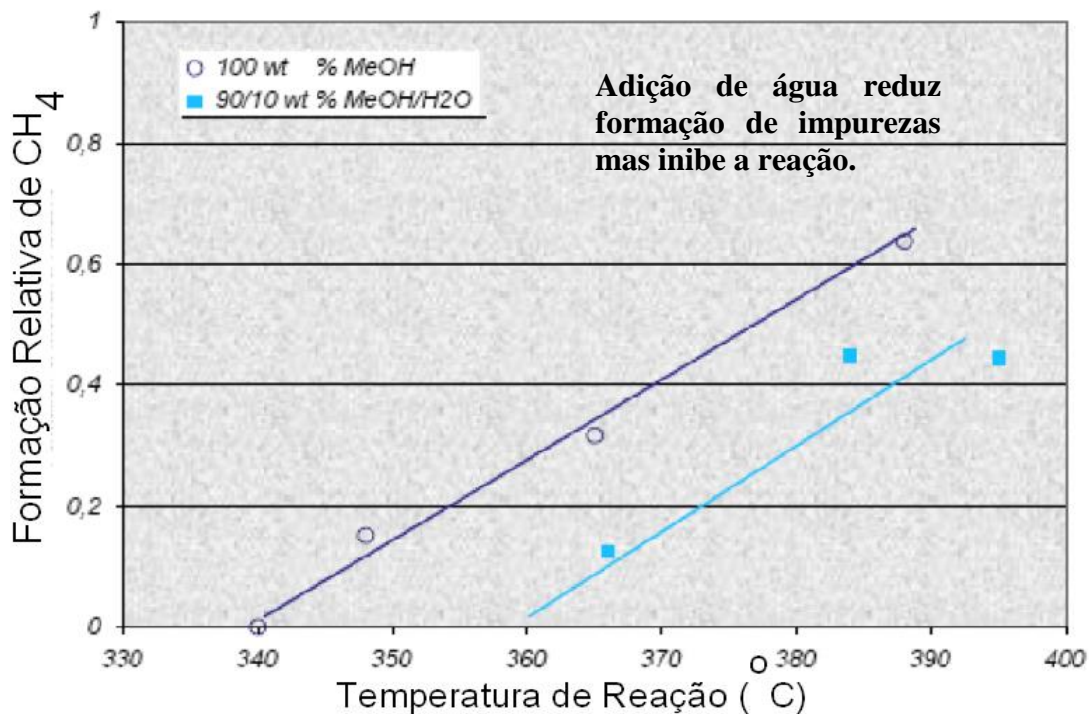


Figura 3.8: Formação relativa de metano como subproduto, como uma função da temperatura do catalisador DMK-10 (EKSTRAND & JØRGENSEN, 2007)

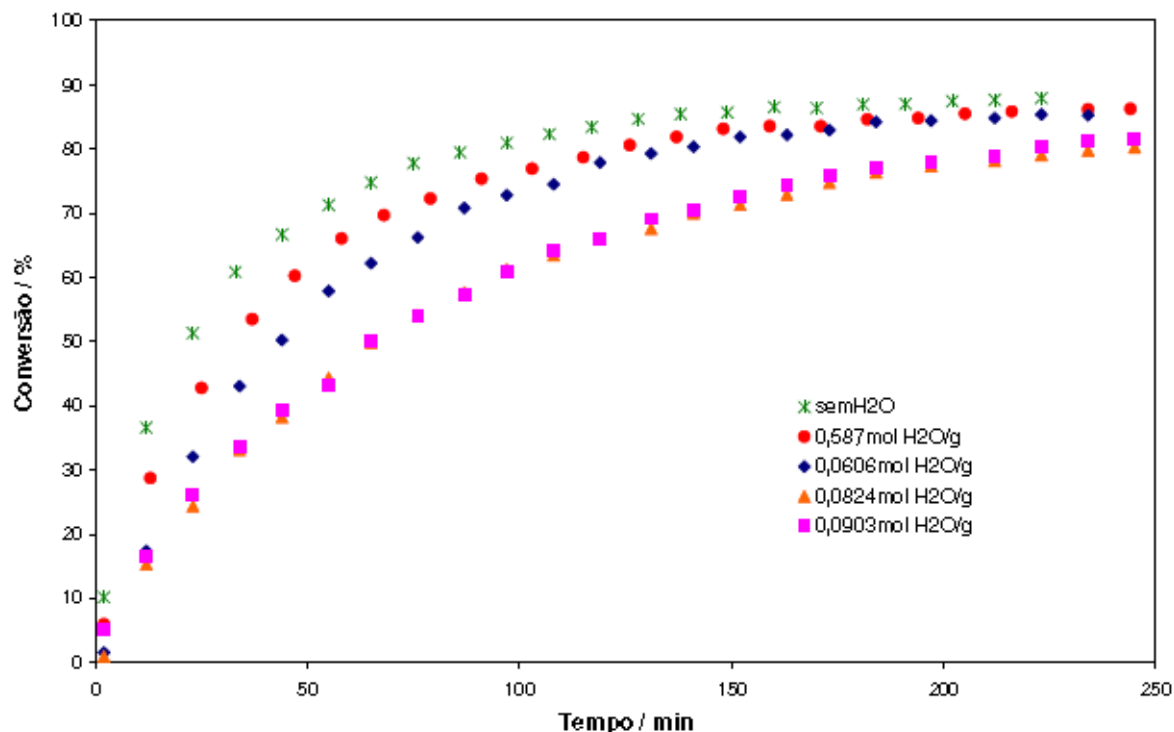


Figura 3.9: Testes catalíticos de desidratação de metanol com γ - Al_2O_3 pura (523 K e 0,1 MPa), sob diferentes quantidades iniciais de água. Dados reproduzidos a partir de Forrester, 2007.

O grupo de Faro e colaboradores (REHIM et al., 2006) inicialmente estudou os efeitos da deposição de nióbio na γ - Al_2O_3 frente a uma reação modelo de desidratação de isopropanol. A escolha deste componente foi motivada pela baixa afinidade do Nb_2O_5 pela água, e fácil controle das propriedades ácido-base da superfície da alumina. Dos resultados de caracterização, foi possível concluir que nióbio se deposita preferencialmente sobre os sítios básicos da γ - Al_2O_3 . Por outro lado, a titulação destes sítios básicos pela nióbia teve um efeito negativo na atividade de desidratação do isopropanol. Todavia, ficou também demonstrado no mesmo estudo que a incorporação de nióbio inibe a adsorção do CO_2 pela γ - Al_2O_3 .

A partir dos resultados deste estudo, vislumbraram-se algumas possibilidades promissoras no processo de conversão direta de gás de síntese a DME (processo STD), no que diz respeito ao equilíbrio entre o grau de titulação dos sítios básicos da γ - Al_2O_3 pela incorporação de nióbio, melhorando a tolerância a CO_2 , porém inibindo a desidratação do álcool, cujo mecanismo conta com a participação dos sítios básicos (REHIM et al., 2006; SCHIFFINO et al., 1993).

Posteriormente, o grupo de Faro e colaboradores (FORRESTER, 2010; ROCHA et al., 2012) investigou o efeito de diferentes graus de recobrimento da superfície da γ - Al_2O_3 por nióbia na atividade e seletividade na desidratação de metanol a DME, e constataram um efeito

predominantemente negativo na atividade de desidratação (Figura 3.10), corroborando a idéia da importância dos sítios básicos na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no mecanismo de desidratação do álcool. Adicionalmente, neste mesmo trabalho (FORRESTER, 2007; ROCHA et al., 2012), foram realizados testes de síntese de direta de DME a partir de gás de síntese em um sistema em batelada, num reator Parr tipo tanque agitado.

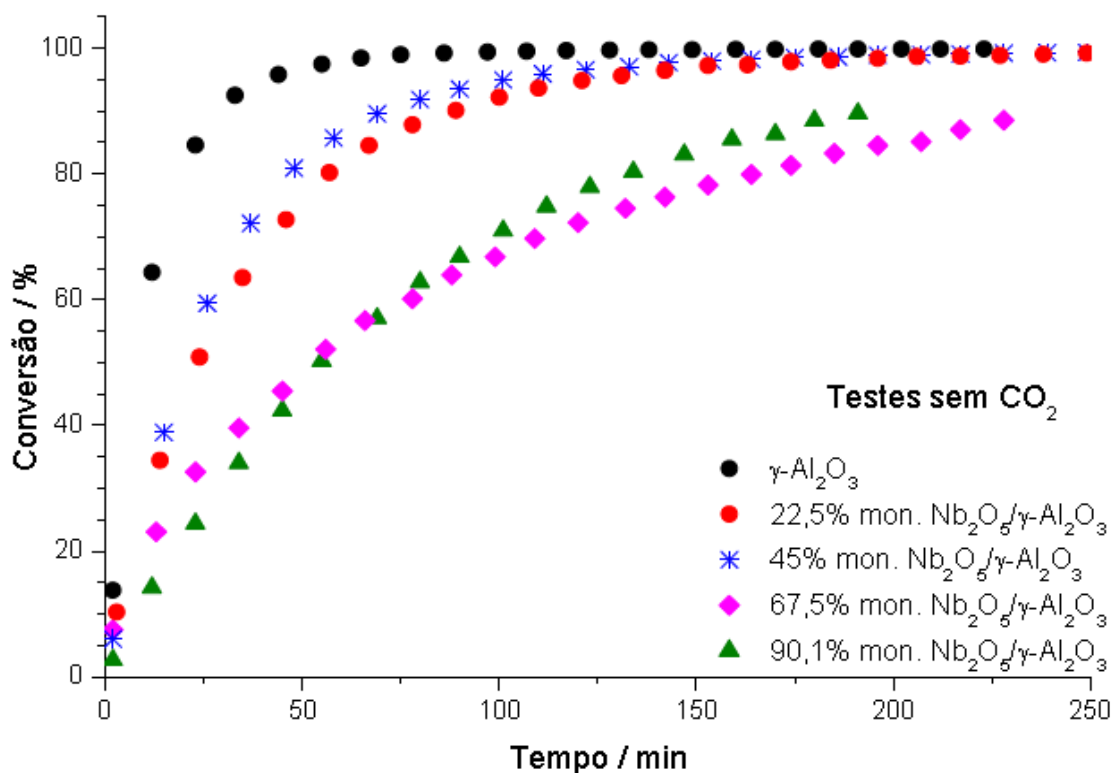


Figura 3.10: Curvas cinéticas de desidratação do metanol a DME sob $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada com diferentes graus de recobrimento por nióbio (523 K e 0,1 MPa). Dados reproduzidos a partir de Forrester (2010).

Os testes prosseguiram com o catalisador de síntese de metanol em combinação com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada ou não com nióbio. Os resultados mostraram que a adição de nióbio na alumina melhorou significativamente a atividade global no processo de síntese direta (STD), não afetando a seletividade. No entanto, este estudo não permitiu avaliar a estabilidade do catalisador, uma vez que foi realizado em um reator em batelada e somente uma amostra foi testada (11% em peso de Nb_2O_5 na alumina).

3.2 Processo em uma única etapa – síntese de DME a partir de gás de síntese

A síntese direta de DME a partir de gás de síntese é também conhecida como síntese de DME em uma única etapa (*Syngas to DME – STD*) (PAPARI, KAZEMEINI, &

FATTAHI, 2012), onde no mesmo reator a síntese de metanol e a desidratação do álcool ocorrem com um único catalisador (catalisador bifuncional) ou através de uma mistura física dos catalisadores de síntese de metanol e de desidratação, ou seja, o metanol é transformado em DME após ser produzido pela reação (a) e/ou (e), conforme Tabela 1.3 na Introdução. A conversão de gás de síntese a metanol é termodinamicamente limitada, o que restringe a conversão no primeiro reator. Já síntese de DME em uma etapa (com produção simultânea de CO₂, reação (d) da tabela 1.3) é termodinamicamente muito mais favorável que a síntese do metanol (LEE & SARDESAI, 2005; MORADI et al., 2011; WANG et al., 2001).

Ao se analisar as reações envolvidas na síntese de DME a partir de gás de síntese exibidas na Tabela 1.3 da Introdução, verifica-se que o número de reações independentes no processo é 3. A reação (e) da Tabela 1.3 é obtida pela soma das reações (a) e (c) e, por essa razão, não pode ser considerada como uma reação independente (MORADI, et al., 2011). Uma vantagem importante a ser destacada é que a água produzida na desidratação do metanol e na hidrogenação do CO₂, que poderia ser danosa tanto para o catalisador de desidratação, como para o catalisador de hidrogenação, no processo STD é consumida e desempenha um importante papel na reação de *shift* com CO para produzir CO₂, como já discutido anteriormente, o principal precursor do metanol.

3.2.1 Efeito da pressão

A produção de metanol e DME no mesmo reator a partir de gás de síntese são favorecidas pelo aumento de pressão (Figura 3.11a), já que ambas ocorrem com diminuição de número de moléculas (Princípio de *Le Chatelier*) conforme as reações a e d da Tabela 1.3. Esses benefícios termodinâmicos acarretam vantagens econômicas no processo, quando comparado à tecnologia tradicional em duas etapas de produção de DME (GARCÍA-TRENCO & MARTÍNEZ, 2012), pois a conversão de equilíbrio do gás de síntese em DME no processo STD é muito mais elevada em comparação com a tecnologia em duas etapas (TAKEISHI, 2010).

3.2.2 Efeito da temperatura

A temperatura ótima de operação para obtenção de DME, é um balanço entre a cinética de reação e o equilíbrio químico. Como a reação do processo é exotérmica, a diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, porém diminui a

velocidade de reação (Figura 3.11b). Por essa razão, as condições típicas industriais de obtenção de DME a partir de gás de síntese são 513 K – 553 K, a 5 MPa – 8 MPa, sendo mais usual 533 K a 5 MPa (YAGI et al., 2010; TAKASHI et al., 2004).

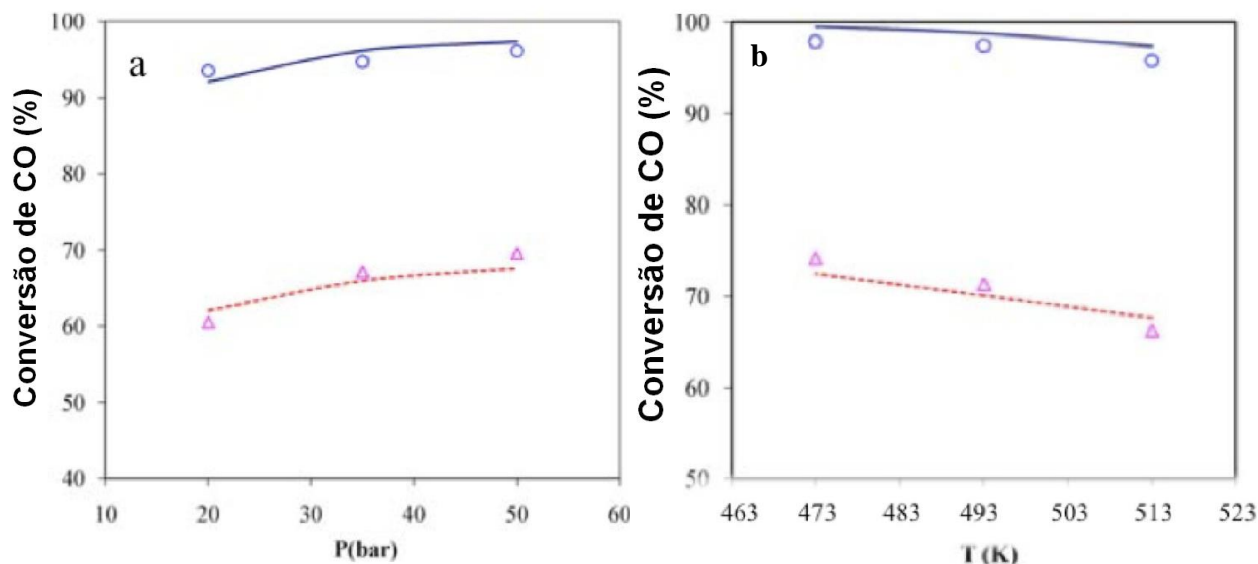


Figura 3.11: Comparação dos valores experimentais e calculados em função da pressão (a) ($H_2/CO = 2$, $T = 513$ K, $SV = 500 \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e temperatura (b) ($H_2/CO = 2$, $P = 5 \text{ MPa}$, $SV = 500 \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). (\circ) X_{CO} , (Δ) Y_{DME} ; Símbolos: resultados experimentais, Linhas: resultados calculados. Dados reproduzidos a partir de Moradi et al., 2011.

3.2.3 Efeito da razão H_2/CO

A Figura 3.12 exibe a conversão de equilíbrio como uma função da razão H_2/CO . É observado que a conversão em DME passa por um máximo quando $H_2/CO = 1$ (conforme a estequiometria da reação (d) na Tabela 1.3 da Introdução), enquanto que para síntese de metanol esse máximo ocorre quando proporção $H_2/CO = 2$ (conforme a estequiometria da reação (a) na Tabela 1.3 da Introdução).

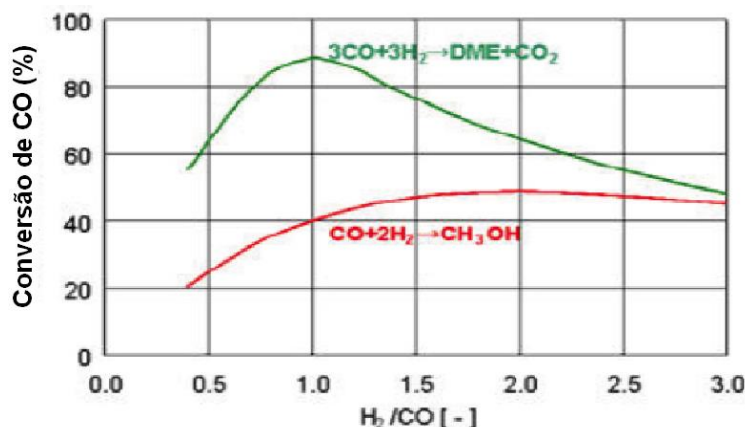


Figura 3.12: Efeito da razão H_2/CO no equilíbrio ($T = 533\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$). Dados reproduzidos a partir de OHNO e colaboradores (2006) e YAGI (2010)

3.2.4 Tecnologias existentes

A Tabela 3.2 resume as principais tecnologias em fase experimental existentes para produção de DME a partir de gás de síntese. Observa-se que a razão H_2/CO para a maioria dos processos segue a estequiometria da reação (d) da Tabela 1.3 da Introdução. A tecnologia Haldor-Topsøe, é a única que utiliza uma razão $H_2/CO = 2$. Talvez seja essa a razão do baixo percentual de CO convertido em apenas uma única passagem (conforme Tabela 3.2). Os processos da Haldor-Topsøe e KOGAS ocorrem em fase gasosa, diferentemente da JFE e Air Products que optaram por um processo em fase líquida. Uma das vantagens do processo em fase líquida é a eficiência na transferência de calor entre o catalisador sólido e a fase líquida, facilitando a manutenção da temperatura no reator, já que a reação no processo STD é fortemente exotérmica.

Tabela 3.2: Comparação das tecnologias experimentais STD existentes^a

Companhia	JFE	Air Products	Haldor Topsøe	KOGAS ^b
H_2/CO	1,0	0,7	2,0	1,0
Tipo de Reator	Leito de lama	Leito de lama	Leito fixo	Leito fixo
Temperatura de Reação (K)	523 - 553	523 - 553	483 - 563	513 - 533
Pressão de Reação (MPa)	5 -6	5-10	7-8	5-6
Perc. convertido numa única passagem (%)	55-60	33	18	-
DME/(DME+MeOH) (%)	90	30 -80	60-70	85-95

^aDados reproduzidos a partir da referência Takeishi, 2010;

^bKorea, KoreaGas Corporation – KOGAS

3.2.5 Processo em uma única etapa – sistemas catalíticos

Como já dito na parte introdutória, os sistemas catalíticos para síntese de DME a partir de gás de síntese podem ser classificados em dois tipos, de acordo com a maneira de como são combinados (NAIK et al., 2008):

- (i) Catalisador bifuncional: em que a fase de hidrogenação de CO e desidratação do álcool existem em conjunto como uma entidade única. Este sistema é geralmente obtido por co-precipitação, impregnação, através do método sol-gel ou pela mistura dos precursores recém precipitados (KHANDAN, KAZEMEINI, & AGHAZIARATI, 2008; SUN et al., 2014; TAKEISHI, 2010).
- (ii) Mistura física: uma mistura mecânica dos componentes de síntese de metanol e de desidratação do álcool, onde posteriormente são combinados a partir de uma íntima mistura física ou por meio do processo de co-extrusão dos precursores para posterior calcinação (SANG et al., 2007; VENUGOPAL et al., 2009; WALENDZIEWSKI & TRAWCZYŃSKI, 1994).

Naik e colaboradores (2008) estudaram os efeitos de ambos os métodos citados, (i) e (ii), no desempenho da síntese de DME a partir de gás de síntese. Para tanto, os autores prepararam um óxido misto do tipo $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em proporção ponderal de 50:40:10, sendo esta designada como MS-1, para síntese de MeOH. Essa composição é próxima dos catalisadores exibidos na Tabela 3.1. Uma sílica-alumina ($\text{Si}/\text{Al} = 2$) foi o componente de desidratação (designado como AS-1). A partir disto, foram preparadas duas séries de catalisadores (DM-1 e DM-2), a partir das seguintes metodologias: (a) a partir da mistura dos precursores recém precipitados; e (b) através da co-precipitação de MS-1 com catalisador de AS-1. Um terceiro híbrido foi produzido através da íntima mistura física de MS-1 com AS-1, numa proporção mássica de 1:1 em peso (g), sendo designado pelos autores como catalisador híbrido DM-3. Todos os materiais foram avaliados na síntese de DME a partir de gás de síntese, em um reator em fase gasosa a temperatura de 533 K, pressão de 5 MPa e composição de entrada igual a $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 47/47/6$ em mol. Os resultados revelaram que os catalisadores híbridos preparados a partir das misturas física MS-1 e AS-1, designado como DM-3, teve uma conversão de CO 10 vezes superior à dos catalisadores DM-1 e DM-2, com a vantagem adicional, de acordo com os autores, na seletividade a DME que foi cerca de 96%.

Esse resultado é questionável, pois os autores não relatam qualquer dado de seletividade referente a formação de CO_2 , num sistema catalítico tradicional do tipo CuZnAl, que é apto a realizar shift nas condições de reação mencionada pelos autores. De qualquer modo, os autores atribuíram essa diferença de atividade a possíveis espécies existentes nos precursores a base de nitrato em DM-1 e DM-2, que provavelmente desativaram ou envenenaram os sítios ativos dos catalisadores durante o processo de calcinação dos materiais combinados de acordo com a metodologia descrita anteriormente, fato improvável de ocorrer com DM-3, que foi produzido a partir da mistura física, ou seja, após ambos os materiais serem devidamente preparados isoladamente e, posteriormente, calcinados, para então serem usados como mistura física.

Kang e colaboradores (KANG et al., 2008) também realizaram um experimento similar, porém, usando como suporte diferentes zeólitas para a fase $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O método de deposição foi através de impregnação por co-precipitação dos sais de cobre, zinco e alumínio, usando carbonato de sódio como agente de precipitação, sobre os suportes do tipo zeolíticos. O componente hidrogenante, denominado CZA, tinha composição $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ designado como CZA, com proporção ponderal em massa de Cu:Zn:Al de 46:40:14, respectivamente. Os suportes eram do tipo ferrerita (Si/Al = 25), ZSM-5 (Si/Al = 50) e zeólita Y (Si/Al = 2,3). Todas as zeólitas foram modificadas previamente com 3% p/p de Zr. A provável razão deste procedimento é melhorar as propriedades das zeólitas conforme discutido no item 3.1.2 do processo em duas etapas (GHAVIPOUR & BEHBAHANI, 2014). As condições dos testes foram: temperatura de 523 K, pressão de 4 MPa e composição do gás de síntese foi $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 38/41/21$ em mol. A proporção entre o catalisador de síntese de metanol e desidratação foi de 7:3 em massa. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito dos diferentes tipos de suporte, ou seja, das diferentes zeólitas, na atividade catalítica para produção de DME a partir de gás de síntese. Os autores evidenciaram que a série CZA depositada na ferrerita, embora exibisse baixa área metálica de cobre em relação aos demais suportes, foi o catalisador que teve melhor desempenho em relação aos demais. A conversão de CO nesta série foi de 49% e a seletividade a DME foi de ca. 58,2%, com baixa produção de subprodutos, que ficou por volta de 0,3% ($\text{CH}_4 + \text{C}_2$), e uma produção de CO_2 coerente para sistemas do tipo CZA, que ficou em torno de 33,7%. Os autores justificaram essa diferença no desempenho, mesmo com a área específica de Cu° inferior à dos demais sistemas, como sendo devida à maior acidez deste catalisador em relação aos demais. Talvez a alta acidez tenha promovido maior conversão de metanol a DME, aumentando a velocidade da reação de shift e, conseqüentemente, a velocidade de todo o ciclo catalítico.

Estes resultados foram melhores do que os resultados de um outro estudo apresentado pelo mesmo grupo no mesmo ano (PRASAD et al., 2008), onde também trabalharam com o mesmo conjunto de zeólitas como suportes, porém, sem modificação com Zr. A composição da fase metálica também foi muito similar ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50:40:10$ em massa). O método de deposição da fase metálica sobre o suporte foi o de co-precipitação, e a razão entre o catalisador de síntese de metanol e o de desidratação foi 2,3 em massa. A Tabela 3.3 abaixo exhibe um resumo comparativo dos resultados de ambos os trabalhos.

Na Tabela 3.3 também são exibidos os resultados de Venugopal e colaboradores (2009), que também estudaram a síntese de DME a partir de gás de síntese. Porém, neste caso específico, o foco do estudo foi avaliar o efeito promotor da adição de outros metais (Ga, La, Y e Zr) ao catalisador tradicional $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, por meio do método de co-precipitação com pH controlado. Para os testes, esses materiais eram misturados fisicamente à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na proporção de 1:1 em massa. As condições dos testes catalíticos foram: razão de H_2/CO na alimentação igual a 1,5; temperatura de 523 K e pressão de 4,13 MPa. Os resultados apontaram que o catalisador de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ modificado com ítrio (Y) e misturado fisicamente com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou conversão mais elevada de CO e também uma alta seletividade a DME (Tabela 3.3). Os autores atribuíram esse desempenho ao efeito do ítrio de prevenir o crescimento das partículas de cobre, aumentando assim a dispersão e consequentemente a área metálica do mesmo. Os autores argumentam que a área metálica do cobre é um fator importante na atividade de conversão de CO a DME. Observa-se nesse estudo que a atividade de conversão de CO foi superior à do trabalho do Kang (2008) (conforme Tabela 3.3), mesmo usando a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como componente desidratante, a qual possui acidez bem inferior à da ferrerita do trabalho de Kang (2008). Mesmo na série não modificada com qualquer um dos promotores (Ga, La, Y e Zr), a conversão de CO foi levemente superior, comparado a CZA-FER-Zr, ficando somente atrás na seletividade a DME (58,2% para CZA-FER-Zr contra 33,3% para CZA + Al).

Kim e colaboradores (2004), pesquisaram o desempenho da zeólita ZSM-5 com diferentes razões de Si/Al, na forma sódica (Na-ZSM-5) e na forma ácida (H-ZSM-5), na desidratação do metanol e na síntese direta de DME a partir de gás de síntese, por meio da mistura física com o catalisador $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (KATALCO 33-5 da companhia ICI) para síntese de metanol. Os testes de desidratação do metanol foram realizados à pressão atmosférica e 523 K. Para os testes de síntese direta, as condições foram: temperatura 523 – 553 K, pressão de 4,2 MPa e a razão de $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$. Observou-se, por exemplo, que as atividades de desidratação das zeólitas na forma ácida (H-ZSM-5), de razões Si/Al entre 30 e

50, indicado entre parênteses ao lado da nomenclatura de cada catalisador, foram superiores às zeólitas na forma sódica (Na-ZSM-5) de mesmas razões de Si/Al, bem como as seletividades a DME foram também melhores. Isto evidencia que a taxa de desidratação de metanol a DME é dependente da força ácida do catalisador, que neste caso em particular, foi influenciada pela presença de sódio na composição das zeólitas. Desta maneira, a ordem de atividade foi:

H-ZSM-5(30) > H-ZSM-5(50) > H-ZSM-5(100) \approx Na-ZSM-5(30) > Na-ZSM-5(50) > Na-ZSM-5(100).

Tabela 3.3: Resultados de caracterização, conversão e distribuição de produtos

Catalisadores	Acidez Total ^e $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$	Área de Cu $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Conv. de CO (% mol)	Distribuição de produtos (% mol)			
				CH ₃ OH	DME	CO ₂	outros
Kang^a							
CZA-FER-Zr	1,422	3,898	49,0	7,8	58,2	33,7	0,3
CZA-ZSM5-Zr	0,769	9,169	23,3	45	27,9	26,2	0,9
CZA-Y-Zr	0,618	7,335	22,9	12,8	26,8	59,8	0,6
Venugopal^b							
CZA+Al	-	8,0	50,5	-	33,3 ^f	-	-
CZA-Ga+Al	-	1,4	28,7	-	19,5 ^f	-	-
CZA-La+Al	-	5,7	31,3	-	21,0 ^f	-	-
CZA-Y+Al	-	11,7	59,5	-	40,3 ^f	-	-
CZA-Zr+Al	-	6,9	35,8	-	23,8 ^f	-	-
Prasad^c							
CZA-FER	1,473	-	30,2	42,8	28,7	27,8	0,7
CZA-ZSM5	0,781	-	13,9	64,1	14,4	20,9	0,6
CZA-NaY	0,799	-	14,6	71,7	12,5	15,2	0,6
CZA-Y	2,407	-	22,7	12,5	29,7	57,2	0,6
Moradi^d							
SND	-	-	40,9	-	67,4	-	-
SD2	-	16,5	40,9	-	67,4	28	-

^aDados reproduzidos a partir de Kang (2008);

^bDados reproduzidos a partir de Venugopal e colaboradores (2009). A legenda "Al" na tabela significa γ -Al₂O₃;

^cDados reproduzidos a partir de Prasad e colaboradores (2008);

^dDado reproduzidos a partir de Moradi e colaboradores (2007);

^eResultados de medida de densidade de sítios ácidos antes da adição de CZA ao suporte.

^fEsses resultados são exibidos em termos de rendimento ao produto e não seletividade ao produto.

No estudo publicado por Moradi e colaboradores (2007), o grupo investigou 7 diferentes técnicas de preparação de um catalisador bifuncional que combinasse as duas funções, a síntese de metanol e a desidratação do álcool no mesmo sistema. Em todos os

métodos a composição foi a mesma, sendo esta CuO-ZnO-Al₂O₃ com proporção mássica de 31/16/53, respectivamente. As fontes dos metais em todos os casos foram nitratos. Os métodos de preparação designados pelos autores foram: co-precipitação com Na₂CO₃ e com NaAlO₂, impregnação por co-precipitação, sedimentação por co-precipitação, método sol-gel, impregnação por sol-gel e impregnação. Adicionalmente, a série CuO-ZnO-Al₂O₃ contendo diferentes teores de Al (2,5 – 6,5 em peso), mantendo sempre a proporção Cu/Zn = 2, foi também preparada pelo método designado pelos autores como impregnação por sol-gel. Todos os materiais foram avaliados na síntese de DME em um reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR), na temperatura de 513 K e pressão de 4 MPa. Os resultados revelaram que a série preparada pelo método de impregnação por sol-gel (amostra identificada como SND), foi a que mostrou melhor atividade catalítica. Para a série preparada com diferentes teores de Al por impregnação por sol-gel, a composição que obteve melhor desempenho catalítico foi a de proporção de 2:1:5 para CuO-ZnO-Al₂O₃, respectivamente (amostra identificada como SD2). Os resultados também encontram-se exibidos na Tabela 3.3 para efeito de comparação com os outros trabalhos. Verifica-se que o desempenho dos catalisadores SND e SD2 são idênticos. Embora a conversão com SND e SD2 tenha sido um pouco menor em comparação a CZA-Y+Al e CZA-FER-Zr, as seletividades a DME destes materiais foram superiores às de todas as amostras exibidas na Tabela 3.3.

A partir das análises destes resultados na literatura, é possível concluir que:

- (i) uma alta área metálica de cobre é importante para o desempenho catalítico no processo STD;
- (ii) o método de preparo afeta diretamente o desempenho final do material, sendo desejável que os precursores utilizados não deixem quaisquer resíduos durante o processo de calcinação, que venham a contaminar o sistema bifuncional;
- (iii) os trabalhos analisados anteriormente ou até mesmo a maioria dos trabalhos disponibilizados na literatura, não têm interesse na quantificação dos sítios básicos destes materiais;
- (iv) os resultados da literatura sugerem que a chave para aprimorar o processo STD, além das questões operacionais, também está relacionada à forma como se combinam os componentes de hidrogenação de CO e desidratação do álcool.

4. Materiais e Métodos

4 Materiais e métodos

4.1 Reagentes utilizados

Todos os reagentes dispostos nesta tese estão listados na Tabela 4.1 abaixo:

Tabela 4.1: Reagentes utilizados nos experimentos

Substâncias		Pureza	Procedência
Nome	Fórmula		
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%	VETEC
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	VETEC
Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99%	VETEC
Hidróxido de sódio	NaOH	95%	VETEC
Hidróxido de amônia	NH_4OH	30% p/V	VETEC
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	99%	VETEC
Carbonato de amônia	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30% p/p	VETEC
n-Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	99%	VETEC
Metanol	CH_3OH	99,8%	VETEC
Argônio	Ar	99,999%	Linde Gas
Amônia	NH_3	99,99%	Linde Gas
Hidrogênio	H_2	99,999%	Linde Gas
Hélio	He	99,999%	Linde Gas
Mistura hidrogênio/monóxido de carbono ^a	H_2/CO	66,66 H_2 % v/v	Linde Gas
Mistura hidrogênio/argônio	H_2/Ar	10% v/v	Linde Gas
Nitrogênio	N_2	99,99%	Linde Gas
Óxido nitroso	N_2O	99,5%	Linde Gas
Dióxido de carbono	CO_2	99,8%	White Martins
Mistura oxigênio/nitrogênio	O_2/N_2	0,5% O_2 v/v	Linde Gas

^aMistura acondicionada em cilindro com revestimento interno de alumínio.

4.2 Síntese dos materiais

4.2.1 Síntese dos óxidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita (HTs)

Neste trabalho foram preparadas duas séries de precursores do tipo hidrotalcita utilizando-se matérias primas contendo ou não sódio. Partindo-se da fórmula geral $[(MI)_{0,667}(MII)_{0,33}]_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$, foram variados os parâmetros como descrito a seguir.

Na primeira série definiu-se $MI = Cu^{2+}$ ou Ni^{2+} , $MII = Zn^{2+}$ ou Mn^{2+} , e $x = 0,19$. A preparação foi realizada em condições de baixo grau de supersaturação, pelo método de coprecipitação a pH constante. Uma solução dos nitratos dos metais, 6,58 g de nitrato de cobre ou 8,09 g de nitrato de níquel, para o componente MI, 4,05 g de nitrato de zinco ou 3,13 g de nitrato de manganês para o componente MII e 3,63 g de nitrato de alumínio dissolvidos em 100 mL de água deionizada (denominada solução A), e outra contendo $(NH_4)_2CO_3$ (0,97 g) e NH_4OH (14 mL)* ou Na_2CO_3 (0,56 g) e NaOH (4,04 g), em 100mL de água deionizada (denominada solução B), foram adicionadas gota a gota, simultaneamente, a 400 mL de água deionizada, à temperatura de 343 K, sob agitação vigorosa, de forma que o pH se mantivesse em $6,5 \pm 0,3$ durante a adição (conforme Figura 4.1).

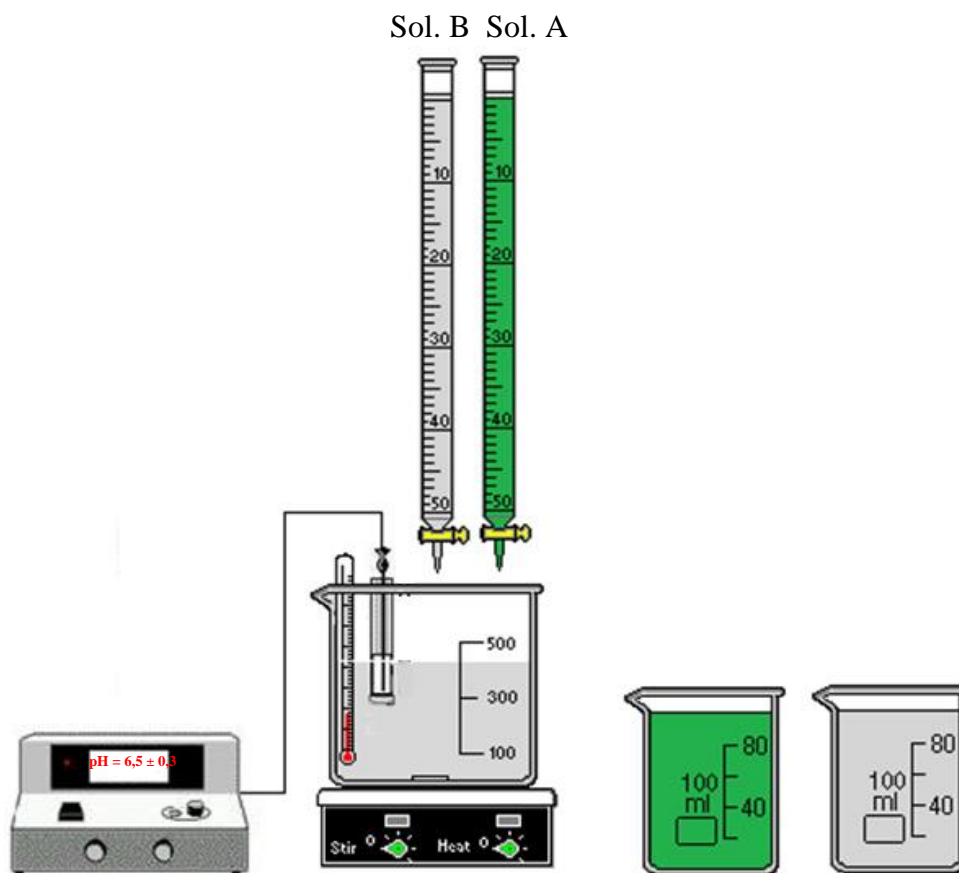


Figura 4.1: Esquema experimental para obtenção dos precursores do tipo HTs

* No caso do uso NH_4OH como fonte de (OH^-) , dissolve-se 14mL desta solução em 86mL de água destilada já com as quantidades de $(NH_4)_2CO_3$ mencionadas, totalizando 100mL de solução ao final.

Na segunda série, definiram-se $MI = Cu^{2+}$ e $MII = Zn^{2+}$, com valores de x iguais a 0,5 ou 0,8. A metodologia de precipitação foi a mesma da série anterior. As quantidades em g de nitrato de cobre na solução A foram de 4,06 g ou 1,62 g, as de nitrato de zinco de 2,50 g ou 1,00 g e as de nitrato de alumínio foram 9,56 g ou 15,31 g, dissolvidos em 100 mL de água destilada (vide Tabela 4.2 para saber as equivalências em mols). A outra solução (denominada solução B) contendo $(NH_4)_2CO_3$ (2,57 g ou 4,11 g) e NH_4OH (14 mL) ou Na_2CO_3 (1,47 g ou 2,35 g) e $NaOH$ (4,04 g), em 100mL de água deionizada, respectivamente para os valores de x de 0,5 ou 0,8. Os tempos de precipitação (1 h) e de envelhecimento (20 h), foram os mesmos em todos os casos. Posteriormente, os precipitados foram lavados e filtrados com água deionizada, previamente fervida, até que o pH fosse neutro. Em seguida, cada sólido obtido foi seco em estufa a 373 K por 4 h. A seguir, os precursores foram calcinados a uma taxa de $10 K min^{-1}$ da temperatura ambiente até 673 K, na qual permaneciam por 3 h. A nomenclatura usada para cada catalisador é mostrada na Tabela 4.2. Para indicação dos tratamentos de calcinação, redução e passivação, em todas as séries descritas anteriormente, foram empregados os sufixos “Calc”, “Red” ou “Pass”, respectivamente.

4.2.1 Catalisador de síntese de metanol e aluminas modificadas

O catalisador comercial de síntese de metanol ($CuO-ZnO-Al_2O_3$), identificado neste trabalho como CCSM (Tabela 4.3), foi obtido da PROSINT Química S.A Brasil. Este catalisador foi fornecido na forma de pastilhas, posteriormente moído, com auxílio de gral e pistilo, e peneirado em peneirador automático da marca Produtest. Recolheu-se a fração retida na faixa entre 88 e 74 μm (FORRESTER, 2007).

O catalisador de desidratação de metanol usado neste trabalho foi a $\gamma-Al_2O_3$ (PURAL SB RT04/111 calcinada a 823 K por 3h), fornecida pelo CENPES/Petrobras. Originalmente, este catalisador foi fornecido sob a forma extrudada (1/16 in), sendo também moído nas mesmas condições do CCSM e recolhida a fração retida na faixa entre 88 e 44 μm (FORRESTER, 2007).

As aluminas ($\gamma-Al_2O_3$) modificadas com nióbio são os mesmo catalisadores do trabalho de Forrester (2007), e foram preparadas por impregnação ao ponto úmido a partir de soluções de peroxo-oxaloniobato de amônio (BAYOT et al., 2003; FORRESTER, 2010), seguida de calcinação a 723 K, conforme descrito em outros trabalhos do grupo de Faro e colaboradores (FORRESTER, 2010; ROCHA et al., 2012).

Tabela 4.2: Fórmula desejada dos precursores do tipo hidrotalcita e do catalisador obtido por impregnação, com suas respectivas nomenclaturas

Fórmula do precursor proposta	Agente Precipitante	Nomenclatura
$[\text{Cu}_{0,54}\text{Zn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NaOH e Na_2CO_3	CZA19Na
$[\text{Cu}_{0,54}\text{Mn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NaOH e Na_2CO_3	CMA19Na
$[\text{Ni}_{0,54}\text{Zn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NaOH e Na_2CO_3	NZA19Na
$[\text{Cu}_{0,54}\text{Zn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CZA19 NH_4
$[\text{Cu}_{0,54}\text{Mn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CMA19 NH_4
$[\text{Ni}_{0,54}\text{Zn}_{0,27}\text{Al}_{0,19}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,095} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	NZA19 NH_4
$[\text{Cu}_{0,33}\text{Zn}_{0,16}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,25} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NaOH e Na_2CO_3	CZA50Na
$[\text{Cu}_{0,133}\text{Zn}_{0,066}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,40} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NaOH e Na_2CO_3	CZA80Na
$[\text{Cu}_{0,33}\text{Zn}_{0,16}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,25} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CZA50 NH_4
$[\text{Cu}_{0,133}\text{Zn}_{0,066}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,40} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CZA80 NH_4
${}^a(\text{Cu})_{0,074}(\text{Zn})_{0,029}(\text{Al})_{0,895}$	-	CuO-ZnO/ Al_2O_3

^aComposição por mol de metais obtidos a partir da impregnação de Cu^{+2} e Zn^{+2} na γ - Al_2O_3

Tabela 4.3: Nomenclatura para o catalisador comercial, alumina e os baseados em Nb

Catalisador	Nomenclatura
Catalisador Comercial de Síntese de MeOH ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$)	CCSM
γ - Al_2O_3	Al
5,9% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,9%Nb/Al
11,1% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11,1%Nb/Al
15,9% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15,9%Nb/Al
20,0% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20,0%Nb/Al
2,1% p/p Nb/CCSM	2,1%Nb/CCSM

Foram preparadas 4 aluminas modificadas com nióbio, com 5,9; 11,1; 15,9 e 20,0 em % p/p de nióbio na alumina, o que corresponde respectivamente a 22,5; 45,0; 67,5 e 90,1% da monocamada teórica de nióbio (6,3 átomos de Nb por nm²) (REHIM et al., 2006). A nomenclatura para esta série está indicada na Tabela 4.3.

Adicionalmente, foi empregado CCSM modificado com nióbio, a partir do mesmo procedimento de impregnação e calcinação descrito anteriormente (FORRESTER, 2007), onde neste caso em particular, foi somente depositado 2,1 % em peso de nióbio no CCSM, que corresponde a 22,5% da monocamada teórica (sendo denominado de 2,1%Nb/CCSM na Tabela 4.3).

4.2.2 Síntese do catalisador bifuncional por impregnação.

Foi preparado por impregnação ao ponto úmido um catalisador bifuncional partindo das soluções de sais precursores dos nitratos de Cu²⁺ e Zn²⁺, depositados na mesma γ -Al₂O₃ descrita em 4.2.1. A proporção CuO:ZnO:Al₂O₃ foi de 15,34 : 6,27 : 78,39 em massa, a mesma da mistura física de CCSM + γ - Al₂O₃, em proporção de 1:2 em peso (g) de CCSM/ γ -Al₂O₃. Após a impregnação, os materiais foram secos em estufa por 14 h a 373 K e, posteriormente, foram calcinados seguindo o mesmo protocolo do item 4.2.1, sendo ao final esse material denominado CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ (Tabela 4.2).

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Análise química por ICP e FRX

A quantificação dos metais presentes nas amostras sintetizadas no item 4.2.1 foi realizada por espectroscopia de emissão atômica em um espectrômetro ótico com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES), de marca Spectro, modelo Arcos. As amostras foram solubilizadas com ácido nítrico concentrado.

Essas análises foram efetuadas como serviços prestados pela Central Analítica – IQ/USP.

A análise do CCSM também foi realizada por fluorescência de raios – X (FRX) em um equipamento de modelo RIX 3100 da Rigaku com tubo de ródio (4KW). Essas análises foram realizadas no laboratório do NUCAT/COPPE/UFRJ.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

Para identificar as fases dos materiais sintetizados e avaliar sua cristalinidade foi realizada a caracterização por difratometria de raios X, no Laboratório Multiusuário de Análise de Raios X do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ). Foi utilizado um difratômetro de pó marca Rigaku, modelo Miniflex, empregando-se a radiação CuK_α ($\lambda = 0,154056$ nm), operado a 40 kV e 20 mA. Fez-se uma varredura de 2° min^{-1} cobrindo a faixa de 5 a 80° (ângulo 2θ).

Para a determinação do diâmetro médio dos cristalitos na forma reduzida, (catalisadores que contém Cu^0 e Ni^0), os materiais foram submetidos a redução e posteriormente a passivação, com N_2O para os materiais que contém cobre, e com O_2/N_2 para os que contém níquel. O diâmetro médio foi então obtido usando a equação de Scherrer (HOLZWARTH & GIBSON, 2011) descrita abaixo:

$$D_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde K é uma constante de proporcionalidade (igual a 1 neste trabalho), λ é o comprimento de onda da radiação do raios X (0,154056 nm) e β é a largura a meia altura corrigida pelo alargamento instrumental, calculado por meio da equação 2 a seguir:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde B e b são, respectivamente, as larguras a meia altura do pico de interesse da amostra e de um padrão de alta cristalinidade (quartzo neste trabalho). Para os catalisadores que contém Cu metálico, o pico de difração usado foi $2\theta = 43.3^\circ$. Para a amostra que contém Ni metálico, o ângulo 2θ foi de 44.53° . Em todos os casos, a identificação das fases e interpretação dos difratogramas foram fundamentadas na base de dados de estrutura cristalina ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e na base de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

4.3.3 Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As análises de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One. Nestes experimentos, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) em uma concentração aproximada de 1% p/p de amostra e, depois, prensadas em pastilhas que foram analisadas na faixa de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram feitas 50 varreduras por amostra e 50 para a obtenção do “background”. Foram feitas análises somente das amostras precursoras tipo hidrotalcita.

4.3.4 Análise térmica (ATG-ATD)

Os materiais precursores do tipo hidrotalcitas sintetizados, foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), a fim de observar as temperaturas em que ocorrem mudanças na estrutura dos materiais durante o processo de calcinação. As análises foram efetuadas em um aparelho TA Instruments SDT Q600 Simultaneous DSC-TGA. Para as análises, foram usados cerca de 10 mg de amostra, sendo dispostas em cadinho de platina, seguindo programação de aquecimento que compreendia uma rampa de 308 K até 1173 K, a uma taxa de 10 K min^{-1} , sob atmosfera de ar sintético a 30 mL min^{-1} . Para efeito da análise térmica diferencial, usou-se como referência um cadinho de platina vazio.

4.3.5 Caracterização textural – área específica.

As áreas específicas dos materiais foram determinadas a partir da adsorção de N_2 a 77 K em um aparelho volumétrico automatizado, Micromeritics ASAP 2010 C, empregando o método BET (BRUNAUER, EMMETT, & TELLER, 1938; SING, 1985). O volume de poros e a distribuição de tamanho dos poros foram determinados a partir do modelo de BJH (BARRETT, JOYNER, & HALENDA, 1951) a partir dos dados de adsorção. Antes das análises, 0,2 g das amostras obtidas a partir dos precursores do tipo hidrotalcitas previamente calcinadas a 673 K, e portanto, na forma de óxido misto, eram novamente calcinadas a 673 K e posteriormente tratadas, *in-situ*, sob vácuo a 573 K por tempo suficiente para atingir uma taxa máxima de degasagem de 2 $\mu\text{mHg min}^{-1}$ antes das análises.

4.3.6 Quimissorção de CO₂ por pulso

Para determinação da densidade de sítios básicos nos óxidos mistos oriundos de precursores do tipo hidrotalcitas e, adicionalmente, o catalisador preparado por impregnação; foram realizados experimentos de quimissorção de CO₂ por pulso em um equipamento Zeton Altamira, modelo AMI – 90, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Em cada experimento foram utilizados ca. de 200 mg de material, dispostos em um reator de quartzo em “U” no equipamento. As amostras na forma de óxido foram inicialmente pré-tratadas com fluxo de hélio (25 mL min⁻¹) na mesma temperatura utilizada na calcinação (673 K) por 30 min. Em seguida, para os materiais calcinados que continham cobre na composição, eram resfriados até 303 K e depois submetidos a pré-tratamento sob fluxo de 10% de H₂/Ar (25 mL min⁻¹) da temperatura 303 K até 538 K, a 10 K min⁻¹, com uma isoterma final a 538 K por 120 min. Na amostra que continha níquel na composição, o mesmo procedimento de pré-tratamento com hélio era feito, porém, no pré-tratamento sob fluxo de 10% de H₂/Ar (25 mL min⁻¹), procedeu-se da temperatura de 303 K até 773 K, a 10 K min⁻¹, com uma isoterma a 773 K por 120 min. Posteriormente, em todos os casos, as amostras eram resfriadas até a temperatura de 308 K e depois submetidas a pulsos de dióxido de carbono até a completa saturação.

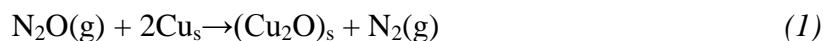
4.3.7 Dessorção termoprogramada (TPD) de NH₃.

Para quantificação da densidade de sítios ácidos, empregou-se dessorção a temperatura programada de amônia (TPD – NH₃), seguindo o mesmo protocolo de pré-tratamento empregado no experimentos de quimissorção de CO₂ por pulso, também partindo da mesma massa de material. Após o pré-tratamento, os catalisadores eram então resfriados até a temperatura de 373 K, na qual as amostras eram submetidas a pulsos de amônia até a completa saturação. A etapa de dessorção foi conduzida sob fluxo de hélio (25 mL min⁻¹), de 373 K a 673 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, seguido de uma isoterma na temperatura final por 60 min.

4.3.8 Determinação da área metálica de cobre.

A medida da área metálica do cobre foi efetuada a partir da decomposição do óxido nitroso (N₂O), método proposto inicialmente por Bond e Namijo (BOND, 1989), e

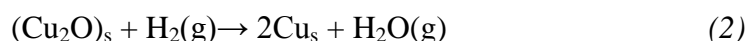
posteriormente aperfeiçoado por Van der Grifte e colaboradores (VANDER GRIFT, 1991). Este procedimento baseia-se na hipótese de que o óxido nitroso se decompõe sobre a superfície de Cu^0 , produzindo nitrogênio gasoso e oxigênio quimissorvido, conforme a reação (1) a seguir (DELL, STONE, & TILEY, 1953; SCHOLTEN & KONVALINKA, 1969):



onde s representa as espécies na superfície. As condições foram cuidadosamente selecionadas, para garantir que somente a oxidação da superfície ocorra sem oxidação do volume da fase metálica reduzida. Van der Grifte e colaboradores (VAN DER GRIFT, 1991) concluíram que a saturação de oxigênio sobre a superfície do cobre pode ser rapidamente alcançada pela decomposição de N_2O entre 363 K e 393 K.

Neste trabalho, a oxidação da superfície foi realizada pela injeção de pulsos de óxido nitroso nos catalisadores que contêm cobre reduzido, à temperatura de 363 K. O oxigênio superficial produzido pela reação 1 foi posteriormente titulado por TPR. Verificou-se, através de diversos experimentos, que o consumo de hidrogênio nesta etapa de titulação era o mesmo, independentemente do número de pulsos de N_2O previamente injetados. Portanto, o procedimento foi padronizado para ser executado com a titulação de um único pulso de N_2O para dosagem de Cu^0 superficial nos catalisadores de cobre reduzidos.

Antes de cada experimento, ca. 200 mg de cada catalisador era novamente calcinado em mufla a 673 K. Depois a amostra era disposta no reator em “U” do equipamento Zeton Altamira, e novamente pré-tratada *in situ* sob fluxo de uma mistura de 10 % de oxigênio em hélio a 673 K durante 30 min, a fim de garantir sua total oxidação. Após isso, a redução era iniciada com uma rampa de 308 K a 538 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , seguida de uma isoterma na temperatura final por 120 minutos, utilizando a mesma mistura de 10% de H_2/Ar sob fluxo de 25 mL min^{-1} . Era então injetado o pulso de N_2O com o catalisador a 363 K, a partir de um tubo de amostragem de $536 \mu\text{L}$. Em seguida, era efetuado o TPR de titulação, seguindo o mesmo protocolo adotado para a redução inicial. O consumo de hidrogênio foi calculado, tanto durante a redução inicial, como na titulação por TPR após o pulso de N_2O . A área de cobre metálico foi determinada a partir da titulação por TPR de acordo com a reação (2) abaixo:



A partir da estequiometria desta reação, admite-se que uma molécula de hidrogênio dosa 2 átomos de cobre superficiais. As áreas por átomo de Cu^0 nos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), são 0,065, 0,092, e 0,0563 nm^2 , respectivamente (GUERREIRO et al., 2000; KINGTON & HOLMES, 1953; SCHOLTEN, PIJERS, & HUSTINGS, 1985). Uma proporção igual desses três planos, dá uma área média por átomo de cobre de 0,0711 nm^2 , que equivale a $1,4 \times 10^{19}$ átomos de cobre por metro quadrado (SCHOLTEN et al., 1985). A área metálica de cobre, em metros quadrados por grama de catalisador, S_{Cu^0} é então obtida a partir da equação abaixo:

$$S_{\text{Cu}^0} = 2 \cdot 10^{-18} \cdot 0,0711 \cdot N_A \cdot n_{\text{H}_2} \quad \text{Eq. 3}$$

onde N_A é o número de Avogadro e n_{H_2} é o consumo de H_2 em mol g^{-1} .

4.3.9 Quimissorção de H_2 .

Para medida de área metálica do catalisador que contém níquel (NZA19NH₄Calc) foi realizado um experimento de quimissorção de hidrogênio em um equipamento Micromeritics ASAP 2010 C. Foram usados ca. de 200 mg de catalisador previamente calcinado. Inicialmente, foi passado hélio (30 mL min^{-1}) a uma taxa de 10 K min^{-1} desde a temperatura ambiente até 423 K, com uma etapa isotérmica de 30 min na temperatura final. A amostra era então resfriada até a temperatura de 308 K e, em seguida, era submetida a fluxo de hidrogênio puro (30 mL min^{-1}) desde a temperatura ambiente até 773 K, num experimento, ou 823 K, num segundo experimento, com taxa de 5 K min^{-1} , com uma etapa isotérmica na temperatura final por 2 h. Após essa etapa, a amostra foi purgada com hélio (30 mL min^{-1}) na temperatura de redução correspondente durante 30 min e, posteriormente, a amostra era novamente resfriada até 308 K para então iniciar-se a análise. Obtinha-se uma primeira isoterma de adsorção a 308 K correspondente à adsorção total (reversível mais irreversível) de hidrogênio. A seguir, após evacuação do sistema por 5 min à temperatura de 308 K, era obtida uma segunda isoterma, na mesma temperatura, referente à quantidade de H_2 fracamente adsorvido. Para a determinação da quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvido, foi usado o método da subtração das isotermas, onde a diferença entre as isotermas fornece uma reta de inclinação próxima à zero, que intercepta o eixo das ordenadas no ponto equivalente ao volume de hidrogênio adsorvido correspondente a uma monocamada. A área metálica de níquel, em metros quadrados por grama de catalisador (S_{Ni^0}), é obtida a partir da equação abaixo:

$$S_{Ni^0} = \left(\frac{v \cdot n_m}{n_s} \right) \quad (Eq. 4)$$

onde v é a estequiometria da adsorção ($H_2 + 2s \rightarrow 2 Hs$: $v = 2$), n_m é o número de moléculas adsorvidas por grama de amostra, e n_s é o número de átomos de metal por metro quadrado superficial, que, no caso do níquel foi tomado como $1,54 \times 10^{19}$ (SCHOLTEN et al., 1985).

4.3.10 Ressonância magnética nuclear de alumínio (RMN-MAS ^{27}Al)

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al foram adquiridos em espectrômetro Bruker, modelo Avance III 400 (9,4 Tesla), no Laboratório de RMN de sólidos – IQ/UFRJ. O equipamento foi operado a 105,6 MHz (frequência de Larmor do ^{27}Al). Foi utilizada uma sonda de 4 mm, rotores de ZrO_2 e velocidades de rotação de 12 KHz. Os espectros foram obtidos com sequência de pulso simples (decaimento de Bloch), com comprimento de pulso de $1,2 \mu s$ ($\pi/6$), de forma a privilegiar a excitação da transição central $+1/2 \rightarrow -1/2$. O tempo de reciclo foi de 0,5 s, e os espectros foram transformados após 1024 aquisições. Foi utilizada uma amostra de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ como referência externa (0 ppm) dos deslocamentos químicos. A técnica foi empregada para identificar as espécies de alumínio presentes nas amostras sintetizadas a partir dos materiais lamelares, isto é, precursor tipo hidrotalcita, após calcinação e também na forma reduzida e passivada.

4.3.11 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS) *in situ*.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa (DRIFTS) das amostras de alumina pura e modificada com nióbia foram obtidos empregando os materiais na forma de pó e medidos *in situ* sob uma atmosfera de hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2/CO = 2$). Foi empregado um equipamento Perkin Elmer Spectrum One, utilizando um módulo para refletância difusa modelo Praying Mantis, marca HarrickSci. Além deste módulo, para o controle da temperatura e da atmosfera reacional, foi também utilizada uma célula para experimentos de refletância difusa modelo HVC marca HarrickSci, mostrada na Figura 4.2 abaixo. As vantagens deste modelo de célula para medidas *in situ* são o seu pequeno volume morto, a capacidade de se passar o fluxo gasoso reacional através da amostra e o controle automático da temperatura do processo (RODRIGUES, 2010). Os

espectros de infravermelho *in situ* foram obtidos a partir da coleta de 100 varreduras a uma resolução de 8 cm^{-1} , numa faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Também foram recolhidos espectros sob fluxo de argônio, na mesma temperatura dos testes, sendo estes tomados como referência. Antes de cada teste, 100 mg de amostra de alumina modificada ou não por nióbio previamente calcinada, era pré-tratada sob fluxo de Ar, 50 mL min^{-1} , à pressão atmosférica e aquecida desde a temperatura ambiente até 673 K a 10 K min^{-1} na célula HVC. Posteriormente, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente e, logo a seguir, era conduzido o pré-tratamento sob fluxo de hidrogênio puro a 50 mL min^{-1} , desde a temperatura ambiente até 538 K , a uma taxa de 10 K min^{-1} , seguido de uma etapa isotérmica na temperatura final por 120 min. Depois, a amostra era purgada com Ar a 50 mL min^{-1} , na mesma temperatura da isoterma, durante 1 h. Em seguida, o fluxo de Ar era substituído pela mistura de hidrogênio e monóxido de carbono à mesma temperatura (538 K).

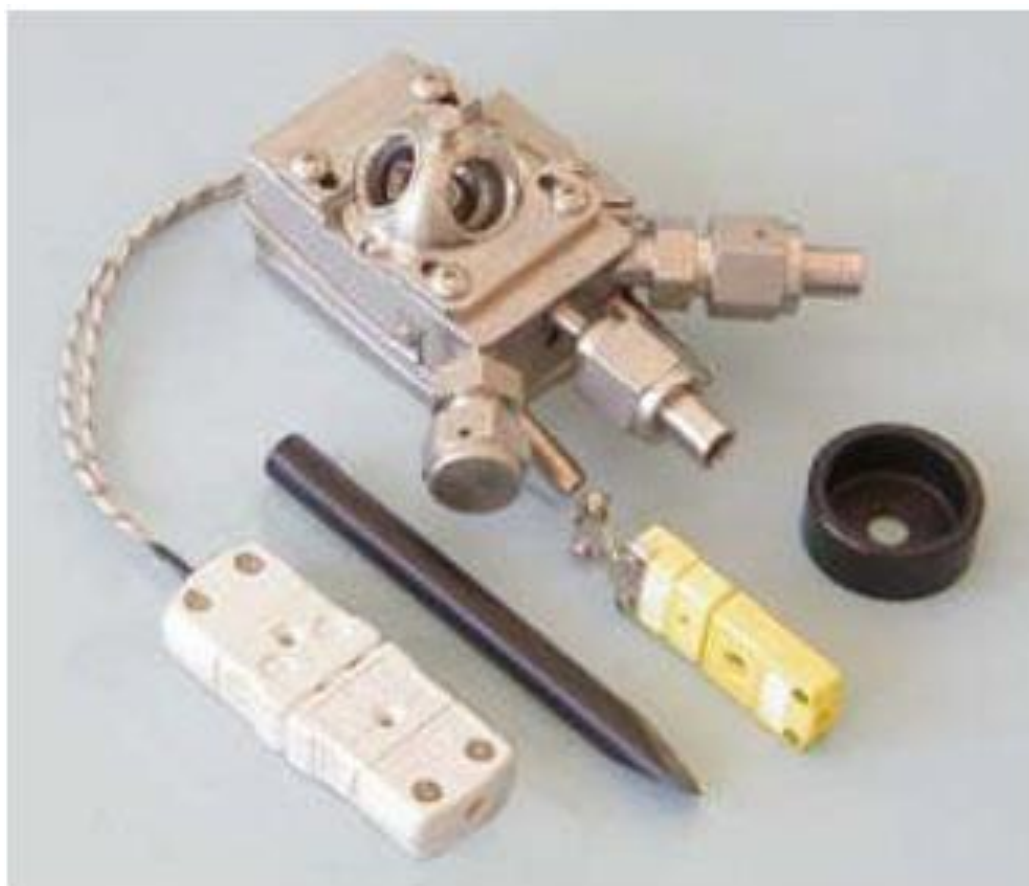


Figura 4.2: Célula HVC – DRIFTS para experimentos *in situ*

Vários espectros de DRIFTS foram obtidos entre 5 e 120 minutos de exposição dos catalisadores a fluxo de H_2/CO a 50 mL min^{-1} . Depois disso, as amostras foram novamente

purgadas com Ar à mesma temperatura durante 2 h. Espectros de DRIFTS também foram adquiridos durante este período de purga. Todos os gases utilizados passavam através trapas apropriadas a fim de eliminar quaisquer contaminantes, especialmente ferro-pentacarbonila [Fe(CO)₅] (CARR, 1995). Essa caracterização foi realizada para amostras de γ - alumina modificadas com nióbio.

4.3.12 – Testes catalíticos

4.3.12.1 Unidade e procedimento

Os testes catalíticos de síntese de MeOH e conversão direta de DME a partir de gás de síntese foram realizados em um reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR) da Autoclave Engineers, modelo Mini Reactor de 50mL, o qual pode ser monitorado e controlado por uma estação de trabalho denominada SENTINEL, a qual está conectada a um computador desktop. No anexo 1, são mostradas as variáveis monitoradas durante a redução *in-situ*. Uma representação da unidade está na Figura 4.3. À unidade, estão conectados uma entrada direta de gases (H₂, N₂ e gás de síntese) controlados por controladores de fluxo mássico marca Brooks, modelo 5850S, os quais são operados por um módulo de controle também da Brooks, modelo 0154. As condições de operação foram 5 MPa de pressão, 500 rpm de agitação e 538 K de temperatura. Antes de cada teste, em todos os casos, os materiais eram submetidos a secagem em estufa por 14 h a 393 K e calcinados no dia seguinte a 673 K por 30 min. Para a reação de síntese de MeOH, usava-se uma quantidade de 0,2 g de catalisador. Para a síntese de DME, usava-se uma quantidade fixa de 0,2 g de catalisador de síntese de MeOH (podendo este ser um dos catalisadores da primeira série de materiais tipo hidrotalcita sintetizados como descrito no item 4.2.1, ou então CCSM, modificado ou não com nióbia, misturados fisicamente com 0,4 g de catalisador de desidratação do MeOH (γ -Al₂O₃ pura ou modificada com nióbio). Adicionalmente, para a produção direta de DME, empregou-se também a segunda série de materiais tipo hidrotalcita sintetizadas como descrito no item 4.2.1 (sistemas bifuncionais), bem como o catalisador impregnado de CuO-ZnO/Al, usando-se uma massa fixa de 0,6 g que corresponde, em peso, à mesma quantidade usada nos testes com a mistura física do componente de síntese e desidratação do metanol. Em testes preliminares foi variada a proporção de catalisador de desidratação para catalisador de síntese de metanol na faixa de 1:2 até 2:1, mantendo-se fixa a massa do catalisador de síntese em 0,2 g. Ficou demonstrado

que, acima da proporção 2:1 (γ - alumina/CCSM) não foi observado qualquer ganho na conversão de monóxido de carbono ou na seletividade a dimetil éter. Todos os materiais avaliados na reação de conversão de monóxido carbono, foram moídos e peneirados como já descrito anteriormente nos itens da síntese dos catalisadores.

Todos os testes foram efetuados com os catalisadores suspensos em 25 mL de n-hexadecano. Após fechamento do reator, iniciava-se a agitação do meio reacional e realizava-se um procedimento de purga do sistema com nitrogênio à pressão de 0,1 MPa e vazão de 200 mL min⁻¹ por 10 min., para eliminação de qualquer oxigênio presente (no anexo 2 são mostradas as curvas de calibração dos controladores de fluxo mássico). Após isto, o reator era pressurizado até 5 MPa com hidrogênio, mantendo-se um fluxo em torno de 200 mL min⁻¹. O hidrogênio utilizado em todo o procedimento passava por sistema de purificação, composto por um cilindro com catalisador de paládio para remoção de traços de oxigênio, seguido de peneira molecular 4A para captura da água gerada na redução destes traços de oxigênio (conforme Figura 4.3). Procedia-se à programação de aquecimento com taxa em torno de 10 K min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 538 K, mantendo-se esta temperatura por 18 h (ver anexo 1).

Após esta redução *in situ* do catalisador por 18 horas, mudava-se o fluxo de hidrogênio para gás de síntese ($H_2/CO = 2$), mantendo-se a vazão em 200 mL min⁻¹, dando início à reação. Todo o gás de síntese passava por duas trapas de PbO/ γ -Al₂O₃ a fim de remover impurezas de ferro-pentacarbonila (CARR, 1995) presentes na mistura. Os problemas decorrentes da presença de ferro-pentacarbonila no gás de síntese são apresentados no anexo 3.. Na saída do reator, há uma linha aquecida (393 K) que está conectada diretamente a uma válvula amostradora de seis vias (modelo Valco) acoplada a um cromatógrafo a gás. As condições da análise cromatográfica são descritas em 4.3.12.3.

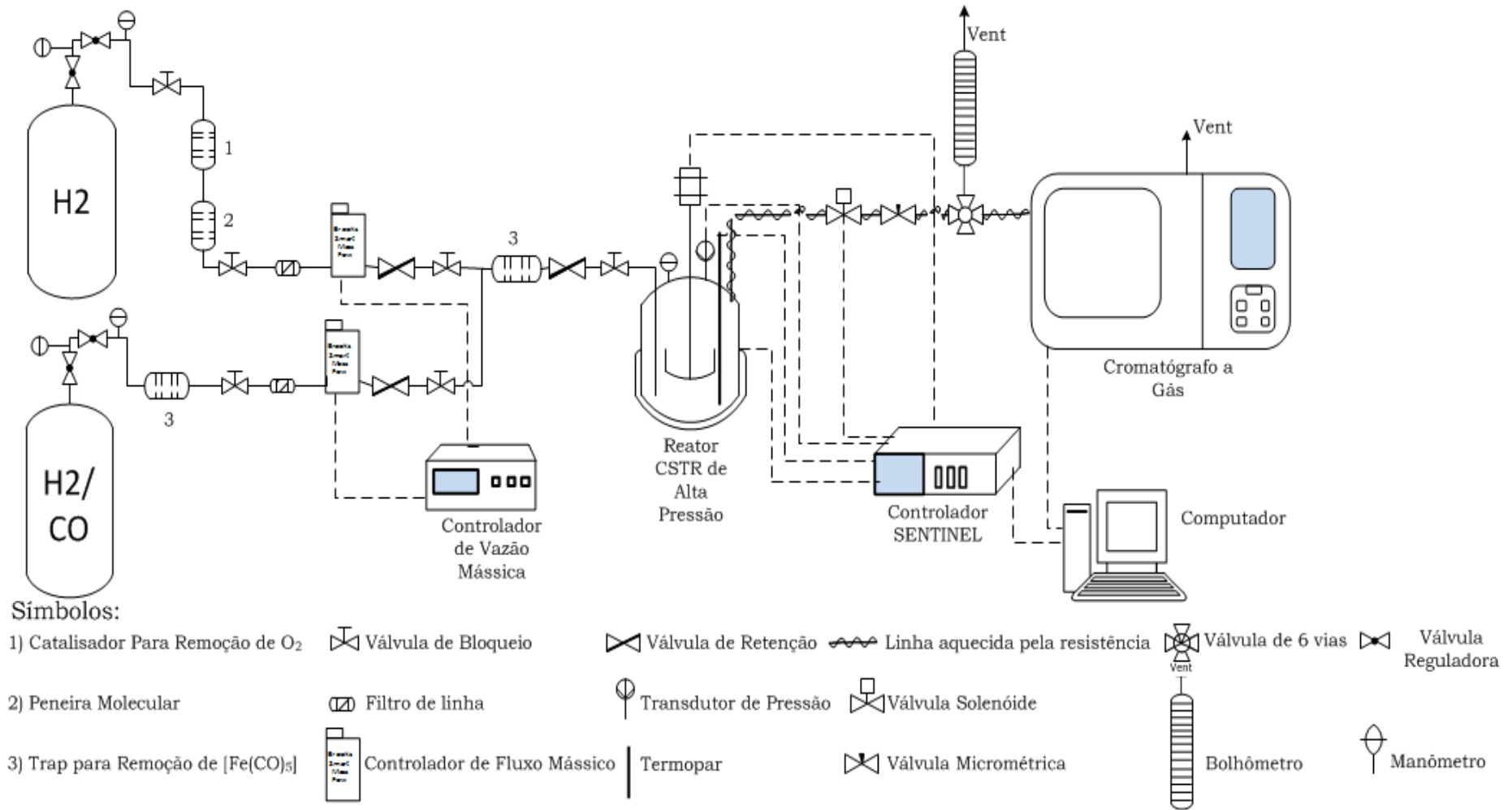


Figura 4.3: Esquema da Unidade de Alta Pressão utilizada nos Testes Catalíticos

4.3.12.2 Medidas de conversão, seletividade, taxa de reação e frequência de reação (TOF).

As curvas de conversão de CO (%X) vs. tempo foram obtidas a partir do balanço de carbono, utilizando-se a expressão abaixo (Eq. 5):

$$\%X = \left(\frac{A_{MeOH} \cdot f_{MeOH} + 2 \cdot A_{DME} \cdot f_{DME} + A_{CO_2} \cdot f_{CO_2}}{A_{MeOH} \cdot f_{MeOH} + 2 \cdot A_{DME} \cdot f_{DME} + A_{CO_2} \cdot f_{CO_2} + A_{CO} \cdot f_{CO}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

onde A_i e f_i são, respectivamente, a área do pico cromatográfico e o fator de resposta molar para o DCT do componente i no efluente. A seletividade é analisada em termos dos produtos obtidos a partir da conversão de CO baseada na equação 6 abaixo:

$$S = \left(\frac{\nu_i A_i \cdot f_i}{\sum_j \nu_j A_j \cdot f_j} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 6})$$

onde A_i , f_i e ν_i são, respectivamente, a área do pico cromatográfico, o fator de resposta molar e o número de moles de CO convertidos por mol de i formado (2 para o DME e 1 para os demais produtos) para o produto de interesse.

Para a obtenção da velocidade inicial de reação em um reator do tipo CSTR, partiu-se das seguintes considerações:

Num CSTR operando em estado estacionário o balanço molar é:

$$F_A - F_{A_0} + r_A V = 0 \quad (\text{Eq. 7})$$

onde r_A é a taxa de reação ($\text{mol volume}^{-1} \text{ tempo}^{-1}$), F_A e F_{A_0} são, respectivamente, as vazões molares de saída e de entrada do reagente A no reator e V é o volume de mistura reacional.

Mas se a reação ocorre na presença de catalisador, o balanço molar pode ser feito empregando a massa de catalisador:

$$F_A - F_{A_0} + r_A' W = 0 \quad (\text{Eq. 8})$$

Nesse caso r_A' é a taxa de reação ($\text{mol massa}^{-1} \text{ tempo}^{-1}$) e W é a massa de catalisador.

Da estequiometria podemos deduzir que:

$$F_A = F_{A_0}(1 - X) \quad (\text{Eq. 9})$$

onde X é a conversão fracional do reagente..

Substituindo (8) em (9) e reorganizando:

$$r_A' = \frac{F_{A_0}X}{W} \quad (\text{Eq. 10})$$

Supondo que a taxa de reação segue uma lei de primeira ordem em relação ao reagente, então:

$$r_A' = kC_A = kC_{A_0}(1 - X) \quad (\text{Eq. 11})$$

Substituindo (12) em (11):

$$kC_{A_0}(1 - X) = \frac{F_{A_0}X}{W} \quad (\text{Eq. 12})$$

A taxa inicial para uma reação de primeira ordem no reagente A é:

$$r_{A_0}' = kC_{A_0} \quad (\text{Eq. 13})$$

Substituindo (13) em (12):

$$r_{A_0}'(1 - X) = \frac{F_{A_0}X}{W} \quad (\text{Eq. 14})$$

Reorganizando a eq. (14), temos:

$$r_{A_0}' = \frac{F_{A_0}X}{W(1-X)} \quad (\text{Eq. 15})$$

Testes onde se variou a massa do sistema catalítico misto, mantendo constantes a proporção entre os catalisadores de síntese e de desidratação do metanol e a vazão molar de CO, mostraram que, nas condições empregadas no presente trabalho, a Eq. 14 descreve bem o comportamento do sistema numa ampla faixa de conversões (anexo 4).

A frequência de reação ou TOF é obtida a partir da razão entre a taxa inicial de reação (r_{A_0}') e a quantidade em mol de metal ativo (Cu_s^0 ou Ni_s^0) superficial por grama de

catalisador, obtida a partir do experimento do item 4.3.8 para o Cu_5^o e o do item 4.3.9 para o Ni_5^o . O TOF é expresso em s^{-1} .

4.3.12.3 Análises cromatográficas

A análise da distribuição dos produtos da reação foi realizada em linha por meio de um cromatógrafo a gás, CG, da Shimadzu modelo GC – 2010, injetando-se o efluente do reator através de uma válvula amostradora de 6 vias (modelo Valco). O CG é equipado com um detector de condutividade térmica – DCT. Cada substância foi devidamente identificada, e sua área corrigida pelo seu respectivo fator de resposta para o DCT obtido no laboratório (no anexo 5 são exibidas as curvas de calibração para a determinação do fator de resposta) e em dados da literatura (MESSNER, ROSIE, & ARGABRIGHT, 1959) especificamente para o metanol. O hidrogênio não é detectado por este ser o próprio gás de referência no DCT. De acordo com o cromatograma abaixo, verifica-se que todos os produtos são completamente separados por esta coluna (Figura 4.4).

As condições de operação do GC- Shimadzu para análises dos produtos, encontram-se descritas a seguir:

- Modo de injeção: Split, Razão de Split: 20, com vazão total de 66 mL min^{-1} ;
- Fluxo na coluna: 3 mL min^{-1} ;
- Temperatura do injetor: 393 K;
- Temperatura do DCT: 473 K;
- Corrente do DCT: 40 mA
- Gás de arraste: hidrogênio;
- Gás de Make-up: hidrogênio
- Fluxo do gás de Make-up: 8 mL min^{-1} ;
- Pressão total: 0,0752 MPa;
- Coluna capilar: CP-PORABOND Q, L(m)xID(mm)xDf(μm): 50x0,32x0,45,
- Programação de aquecimento da coluna: temperatura inicial de 303 K por 3,5 min; seguida de rampa de aquecimento até 373 K, a 10 K min^{-1} ; permanecendo nessa temperatura por 3 min.

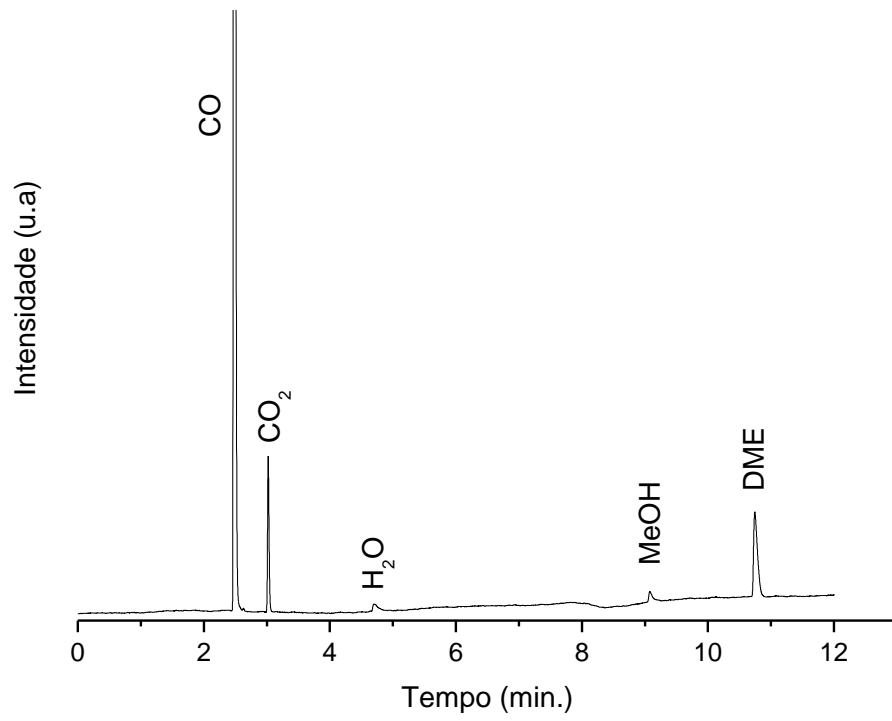


Figura 4.4: Cromatograma típico dos produtos da reação de síntese de DME a partir de gás de síntese

5. Resultados e Discussão – Primeira Parte: Aluminas modificadas com nióbio como componente de desidratação em sistema catalítico misto para a síntese de DME a partir de gás de síntese.

5.1 Introdução

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes ao desempenho da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada com nióbio no processo STD, quando comparada ao sistema misto tradicional (CCSM + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esses resultados são uma complementação de trabalhos anteriores do grupo de Faro e colaboradores (ROCHA et al., 2012; FORRESTER, 2010) que inicialmente realizaram estudos em um sistema em batelada onde não foi possível avaliar a estabilidade do sistema catalítico, e somente a amostra 11,1%Nb/Al foi avaliada no processo STD. Neste capítulo serão apresentados além dos resultados dos testes catalíticos no sistema contínuo (reator CSTR), também caracterizações adicionais por DRIFTS das aluminas modificadas com nióbio quando submetidas a atmosfera de CO/H₂, e caracterizações do catalisador comercial de síntese de metanol (CCSM).

5.2 Resultados

5.2.1 Resultados de fluorescência de raios X (FRX) de CCSM

Na Tabela 5.1 são exibidos os resultados de composição química de CCSM obtidos a partir da técnica de fluorescência de raios X.

Tabela 5.1: Composição química do CCSM determinada por fluorescência de raios X

Catalisador ^a	Fração molar ^b					Razão Cu/Zn
	Cu	Zn	Al	Na	x	
CCSM	0,43	0,21	0,17	0,20	0,17	2,04

^aCatalisadores submetidos a calcinação a 673 K depois de recebidos do fornecedor.

A presença de sódio no catalisador comercial permite avaliar que esse material foi obtido a partir de agentes de precipitação que contêm sódio na composição. A composição química de CCSM é muito próxima da dos catalisadores comerciais exibidos na Tabela 3.1 na parte de revisão bibliográfica.

5.2.2 Resultados de DRX

5.2.2.1 CCSM e Nb/CCSM

Os resultados de difração de raios X (DRX) do CCSM conforme recebido do fornecedor (b) e após calcinação (a) a 673 K por 3 horas são exibidos na Figura 5.1. Verifica-

se que a DRX da amostra recém recebida da PROSINT Química S.A, possui alguns picos característicos do padrão do tipo hidrotalcita de composição $\text{HT-Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 37-629) (BEHRENS et al., 2010). As hidrotalcitas possuem uma característica peculiar conhecida como “efeito memória” (ÁLVAREZ et al., 2013). Mesmo que o precursor do tipo HT tenha sido calcinado, com isso provocando o colapso da estrutura lamelar, expor o material calcinado ao ambiente pode levá-lo à adsorção do CO_2 e água do meio, acarretando a reconstrução da estrutura lamelar de origem. Esse fenômeno pode ser acompanhado pelo aparecimento da reflexão $d(003)$, que é compatível com o carbonato no interior das galerias ($7,62 \text{ \AA}$) (Figura 5.1b).

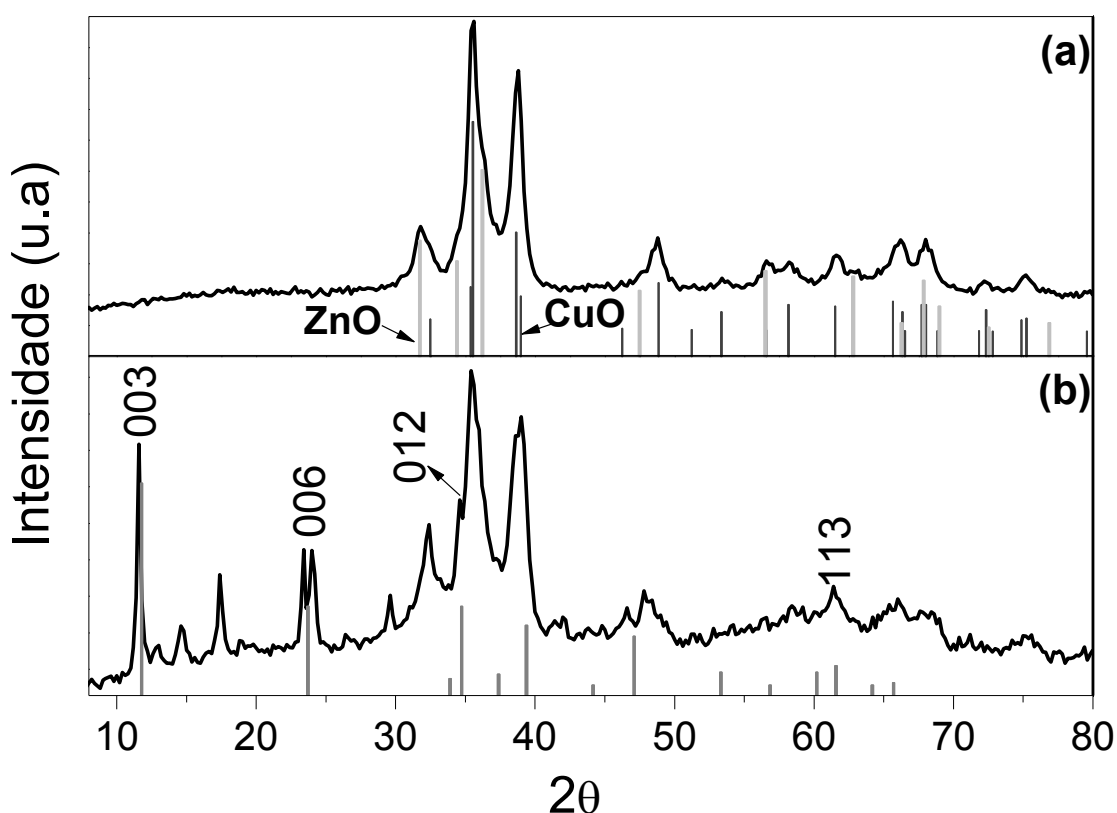


Figura 5.1: DRX do CCSM calcinado a 673 K (a) e recém recebido do fornecedor (b). Padrões de ZnO (ICSD: 67848) cinza claro, CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e $\text{HT-Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD: 37-629) em cinza em (b)

Esse fenômeno tem sido investigado e confirmado na literatura por diversos autores através de técnicas de caracterização por DRX e também por RMN-MAS de ^{27}Al (ÁLVAREZ et al., 2013; CAVANI, TRIFIRÒ, & VACCARI, 1991; FORANO, HIBINO, & LEROUX, 2006; ROCHA, DEL ARCO, RIVES, & ULIBARRI, 1999).

Nota-se que no padrão de DRX em (b) há também correspondência com o material calcinado, especialmente para as fases de óxido de cobre (ICSD: 67850). Isso nos permite concluir que o material foi calcinado, todavia, a exposição ao ambiente permitiu a ocorrência do efeito memória.

Na Figura 5.2 é exibido o padrão do CCSM obtido após calcinação e adicionalmente o CCSM impregnado com nióbio (2,1%Nb/CCSM). As mesmas fases identificadas em CCSM após calcinação também são identificadas em 2,1%Nb/CCSM calcinado, porém com uma ligeira diminuição na cristalinidade. Também se observa uma ligeira segregação de fase de ZnO como pode ser observado em $2\theta = 34,5^\circ$ e em $2\theta = 36,2^\circ$ para o catalisador que contém nióbia. Todavia, não é observado qualquer pico de Nb_2O_5 cristalino (SCHÄFER, GRUEHN, & SCHULTE, 1966) no material impregnado com nióbio, indicando que este material se encontra com uma boa dispersão sobre CCSM.

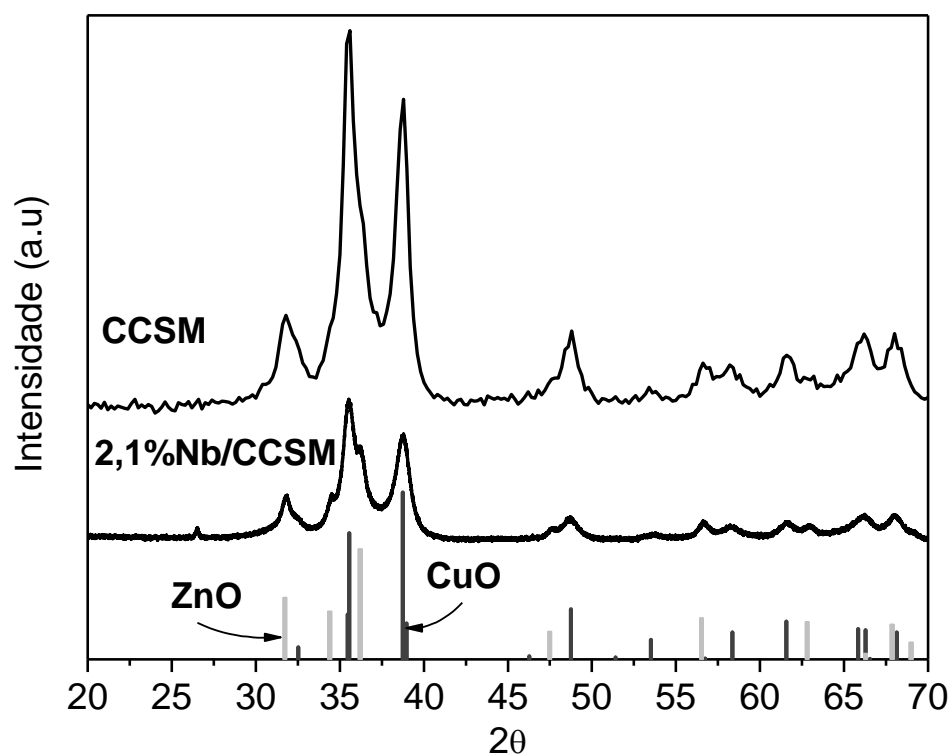


Figura 5.2: DRX do CCSM e 2,1%Nb/CCSM após calcinação a 673 K. Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro

5.2.2.2 Catalisadores Nb/Al

Na Figura 5.3 são mostrados os padrões de DRX para os catalisadores de nióbia/alumina com diferentes conteúdos de nióbio, após calcinação a 723 K. Verifica-se que, em todas as amostras, são observados apenas picos relacionados com a fase de γ -alumina, mesmo com ca. 20% em peso de nióbio depositado sobre a superfície. Isto contrasta com a nióbia pura quando calcinada à mesma temperatura, a qual apresenta um padrão de DRX com reflexões características de óxido de nióbio cristalino com estrutura do tipo TT (SCHÄFER, GRUEHN, & SCHULTE, 1966). A ausência de um padrão típico de estrutura do TT nos materiais impregnados com nióbio indica que o método de síntese foi eficiente para obter o nióbio bem disperso na superfície da alumina.

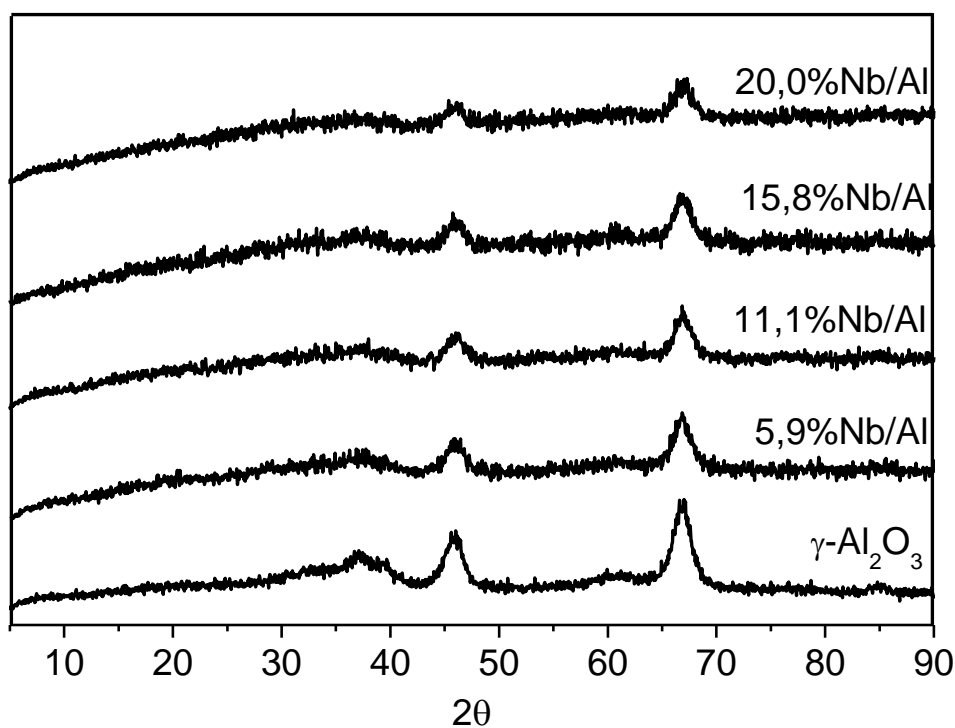


Figura 5.3 DRX para alumina pura e modificada com diferentes proporções de nióbia e calcinadas à 723 K

5.2.2.3 Catalisadores passivados

Na Figura 5.4 são mostrados os perfis de difração de raios X dos materiais CCSM e 2,1%Nb/CCSM, após redução seguida de passivação por N₂O. Eles são comparados com os

respectivos difratogramas dos materiais após calcinação a 673 K. Nota-se uma boa concordância com o padrão de Cu^0 (ICSD 53755) (OTTE, 1961) tanto no catalisador comercial de síntese de metanol como no CCSM impregnado com nióbio.

Os resultados de tamanho médio de partícula de Cu^0 para ambos os materiais são expostos na Tabela 5.2. Verifica-se que ele foram semelhantes, indicando que a deposição de nióbio não induziu o crescimento dos cristalito de Cu^0 .

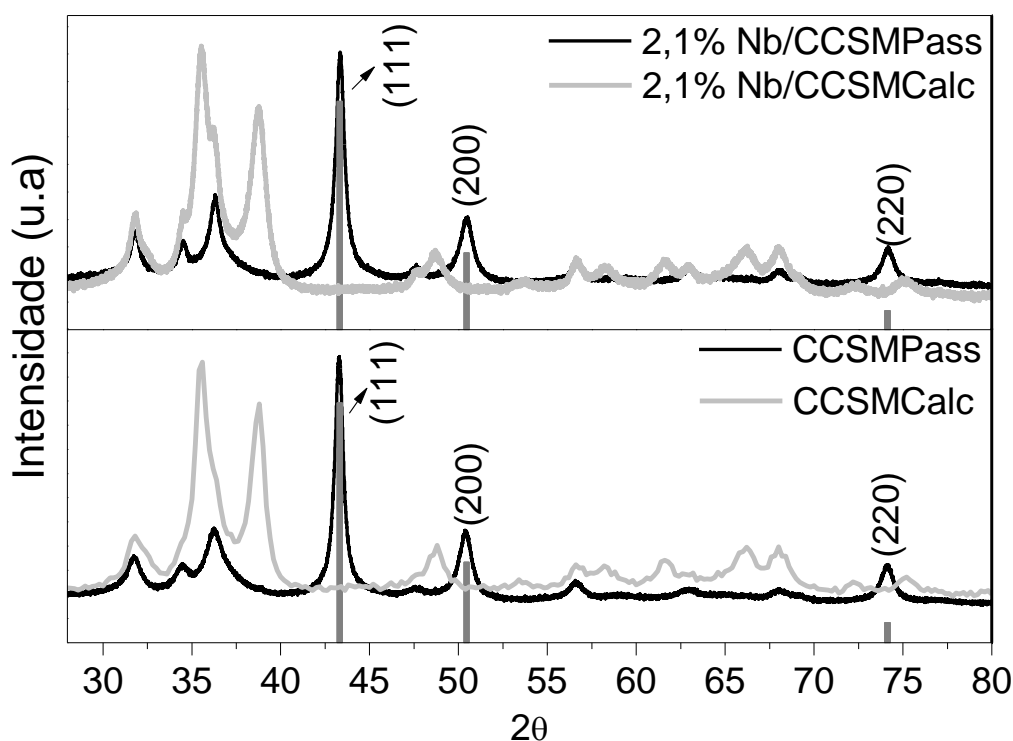


Figura 5.4 DRX para o (a) 2,1% Nb/CCSM (b) CCSM, após calcinação e passivação. Padrão de Cu^0 (ICSD 53755) em cinza escuro

Tabela 5.2: Resultados do diâmetro de cristalitos de Cu do CCSMPass sem e com Nb

Catalisador	Dp (nm) ^a
CCSMPass	18
2,1% Nb/CCSMPass	17

^aEstimado a partir da reflexão (111) do Cu^0

5.2.3 Resultados de propriedades texturais, TPD de NH_3 e CO_2

Os resultados de propriedades texturais (área específica e volume de poros) e quantidade de amônia e dióxido de carbono dessorvidos obtidos nos experimentos de TPD

(TPD-NH₃ e TPD-CO₂) já reportados nos trabalhos de Forrester (2007; 2010) e Rocha (2012) são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Propriedades texturais e TPD de NH₃ e CO₂ dos materiais modificados ou não com nióbio (FORRESTER, 2007; 2010; ROCHA, 2012)

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	NH ₃ adsorvida (μmol m ⁻²)	CO ₂ adsorvido (μmol.m ⁻²)
Al	199	0,58	2,6	0,33
5,9%Nb/Al	197	0,54	2,5	0,15
11,1%Nb/Al	188	0,50	2,3	0,10
15,9%Nb/Al	186	0,47	2,1	0,08
20,0%Nb/Al	184	0,43	2,3	0,05
CCSM	84	0,31	1,5	0,67
2,1%Nb/CCSM ^a	69	0,28	6,6	0,53
Nb ₂ O ₅	91	0,12	2,8	0,0

^aCorresponde à mesma carga de nióbio por unidade de área de 5,9%Nb/Al

A partir dos resultados da Tabela 5.3 verifica-se que as áreas específicas e os volumes de poros diminuem ligeiramente com o aumento da carga de nióbio na alumina. No entanto, conforme também observado em publicações anteriores do grupo (ROCHA et al., 2012), a perda de área específica e volume de poros são apenas devidos ao aumento na densidade dos catalisadores, em consequência da incorporação do nióbio, e quando expressos por massa de alumina, essas propriedades de fato aumentam com a carga de nióbio.

Os resultados de TPD de amônia mostram que todos os catalisadores Nb/Al apresentam densidades de sítios ácidos próximas à da γ -Al₂O₃ pura, porém, nota-se uma tendência de diminuição modesta com o aumento do teor de nióbio na alumina. Um efeito distinto é observado a partir dos experimentos de TPD de CO₂, nos quais a densidade de sítios básicos diminui acentuadamente com aumento do teor de nióbio na alumina. A nióbia pura calcinada a 723 K apresentou uma densidade de sítios ácidos totais próxima à da γ -Al₂O₃ pura, mas, essencialmente, não há sítios básicos (Tabela 5.3). Este fato também foi observado em outros estudos do grupo a partir dos espectros FTIR de dióxido de carbono adsorvido (ROCHA et al., 2012).

O catalisador comercial de síntese de metanol, CCSM, apresenta menor densidade de sítios ácidos e maior densidade de sítios básicos do que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura. Curiosamente, observou-se que o efeito da deposição de nióbio em CCSM foi muito diferente do que sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Verifica-se que houve um aumento significativo na densidade dos sítios ácidos e apenas uma redução moderada na densidade dos sítios básicos. Isto reflete uma diferença acentuada entre os modos de interação entre a camada de nióbio com a superfície subjacente. Durante a impregnação e subsequente calcinação, o nióbio depositado reage por condensação com as hidroxilas mais básicas da superfície da alumina (REHIM et al., 2006; BURCHAM, DATKA, & WACHS, 1999; ROCHA et al., 2012). Com CCSM, diferentemente do que ocorre com a alumina, a camada de nióbia não titula completamente os sítios básicos; em vez disso ele gera sítios ácidos. Note-se que a impregnação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com uma quantidade de nióbio que corresponde a 22,5% da monocamada teórica (5,9% em peso de Nb em Al) causou uma redução de ca. de 50% na densidade de sítios básicos, enquanto que a mesma quantidade de nióbio, em termos de percentagem da monocamada teórica, causou uma redução de apenas 21% na densidade de sítios básicos. Portanto, a adição de nióbio na alumina causou um efeito desproporcional na basicidade superficial devido à titulação seletiva dos sítios básicos, ao passo que, com CCSM, a diminuição da basicidade foi essencialmente proporcional à cobertura da superfície por nióbia (redução de 21% na densidade de sítios básicos vs. 22,5% de adição de nióbia, relativo à monocamada teórica). A grande diferença nos resultados de TPD- NH_3 da Nb_2O_5 quando comparada com a 2,1% Nb/CCSM, pode ter sido em razão da geração de sítios ácidos na superfície da nióbia durante a redução prévia do material. O catalisador 2,1% Nb/CCSM sofreu um pré-tratamento de redução *in-situ* antes dos experimentos de TPD- NH_3 . A geração de sítios ácidos na porção da superfície coberta pela nióbia pode ter ocorrido por *spillover* de hidrogênio da superfície do cobre para o suporte durante a redução (Tabela 5.3).

5.2.4 Resultados de TPR e área metálica

Os resultados de TPR dos catalisadores CCSM e 2,1%Nb/CCSM na faixa de temperatura entre 300-540 K são mostrados na Figura 5.5. Em ambos os materiais observa-se um máximo na taxa de redução em ca. 540 K. Os consumos de hidrogênio são consistentes com a redução completa de Cu^{2+} a Cu^0 (Tabela 5.4). Portanto, conclui-se que a incorporação

de nióbia em CCSM, em um teor que correspondente a 22,5% da monocamada teórica, não influenciou a redutibilidade de cobre.

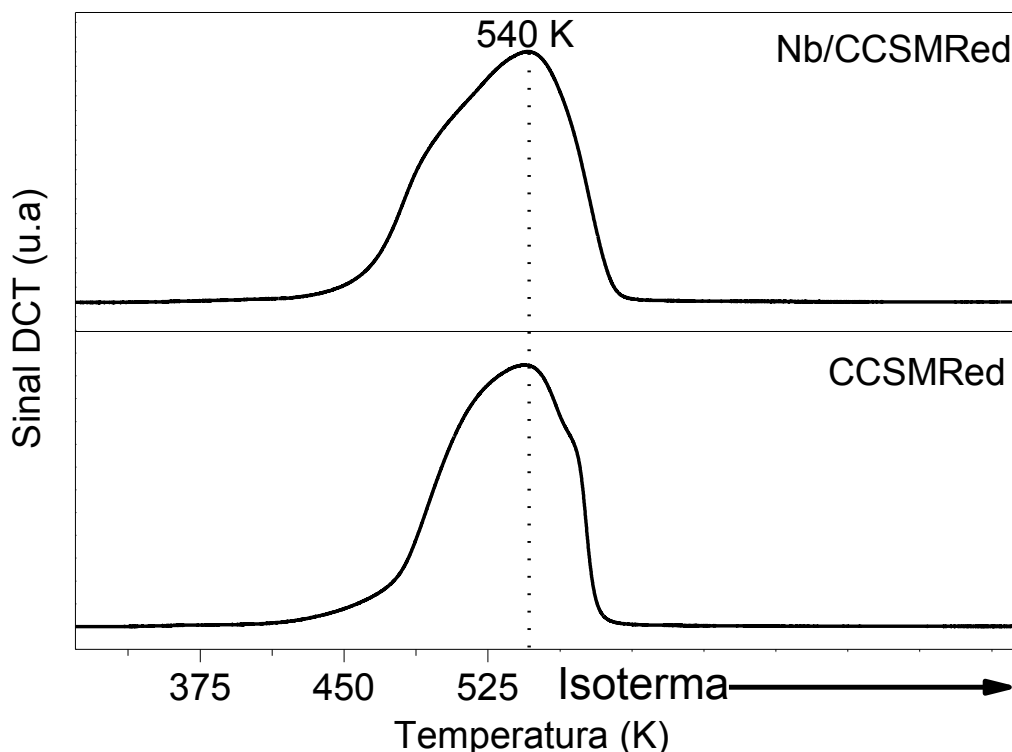


Figura 5.5: Perfis de TPR até 540 K para CCSM e 2,1%Nb/CCSM

A área metálica de cobre desses materiais foi obtida a partir do consumo de hidrogênio durante um experimento de TPR, realizada após expor os catalisadores reduzidos a um ou mais pulsos de N_2O a 363 K, como descrito na seção experimental. A redução em si foi realizada *in-situ* durante as experiências de TPR com os catalisadores inicialmente na forma de óxido.

Foi realizada uma série de ciclos de aumento no número de pulsos de N_2O antes do se TPR nos catalisadores CCSM e 2,1%Nb/CCSM. Como mostrado na Figura 5.6, todos os perfis de TPR foram essencialmente superponíveis, independentemente do número de pulsos previamente injetados. A quantidade de N_2O em cada pulso foi ca. 2,0% da necessária para a oxidação completa de cobre para o estado +1 e, portanto, 1,0% da necessária para a oxidação completa para o estado +2. Se ocorresse oxidação do volume do sólido durante as injeções de pulsos de N_2O a 363 K, seria esperado que o consumo de hidrogênio no TPR após uma sucessão de pulsos aumentasse com o aumento do número de pulsos. Da mesma forma, se um pulso de N_2O não fosse suficiente para titular completamente a superfície com o oxigênio, o consumo de hidrogênio no TPR subsequente aumentaria com o aumento do número de pulsos

de N₂O adicionais. Portanto, conclui-se que os resultados mostrados na Figura 5.6 dão uma boa indicação de que o método utilizado nesta tese dá uma estimativa confiável da quantidade de átomos de cobre na superfície.

A Tabela 5.5 mostra os resultados de área metálica e dispersão para CCSM e 2,1%Nb/CCSM.

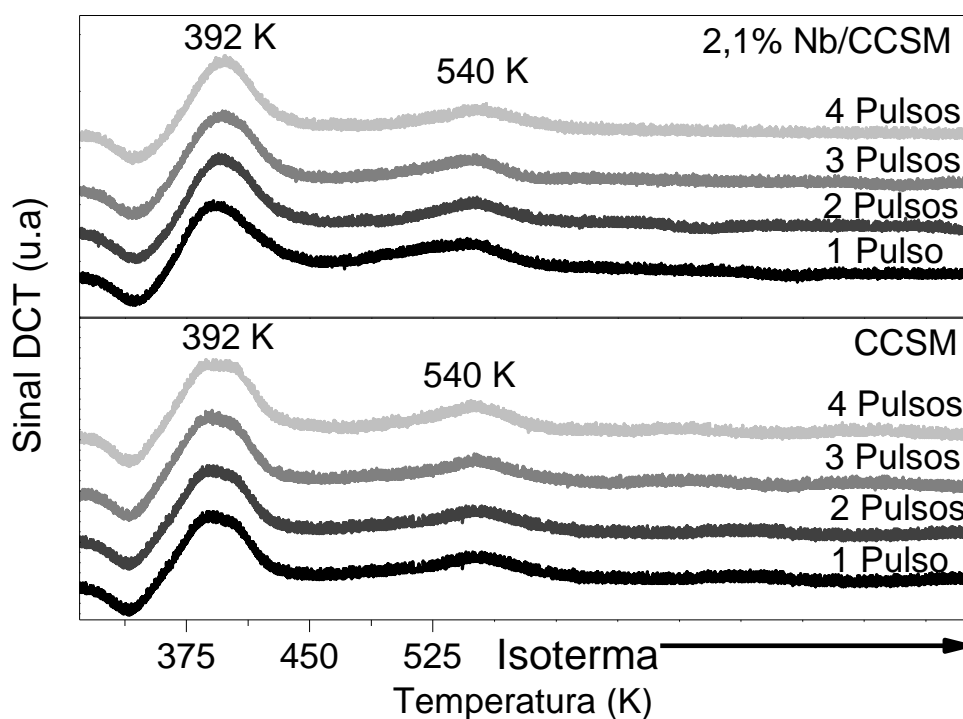


Figura 5.6: Perfis de TPR após diversos pulsos de N₂O nas amostras 2,1%Nb/CCSM e CCSM

Os resultados de área metálica obtidos nessa tese são similares aos relatados na literatura ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para um catalisador do tipo Cu-Zn-Al com composição semelhante (VENUGOPAL et al., 2009). No entanto, a Tabela 5.5 mostra que a área metálica de cobre no catalisador com nióbio (2,1%Nb/CCSM) é de cerca de 20% menor de que a de CCSM. O mesmo acontece com a dispersão. Esses resultados são consistentes se considerarmos que a deposição de 2,1% em peso de nióbia sobre CCSM corresponde a aproximadamente 22,5% da monocamada teórica de nióbio sobre a superfície. Portanto, pode-se concluir que os sítios da superfície de cobre são cobertos proporcionalmente à cobertura total da superfície com nióbia.

Tabela 5.4: Dados de teor de cobre e consumo de H₂ nos catalisadores CCSM sem e com nióbia

Material	Teor de Cu (%)	Cons. Teórico de H ₂ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Cons. Experimental H ₂ 1° TPR ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Razão Exp/Teórica do Cons. de H ₂
CCSMCalc	46,5	7333	7364	1,00
2,1%Nb/CCSMCalc	46,5	7333	7384	1,00

Tabela 5.5: Dispersão e área metálica para os catalisadores CCSM sem e com Nb

Catalisador	Dispersão (%)	Área Metálica ($\text{m}^2_{\text{Cu}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$)	Área Metálica ($\text{m}^2_{\text{Cu}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$)
CCSMCalc	2,63	8,35	17,83
2,1%Nb /CCSMCalc	2,05	6,51	13,88

5.2.5 Resultados de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa (DRIFTS) *in situ*

Na Figura 5.7 são exibidos os espectros de DRIFTS obtidos durante a exposição da γ -alumina à mistura de 1:2 de CO/H_2 a 538 K e pressão atmosférica (0,1 MPa), tomando o espectro da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes da introdução da mistura de gás de síntese como a referência. Uma série de bandas são produzidas, com aumento da intensidade ao longo de um período de duas horas. A Figura 5.7a mostra a região 1200-1800 cm^{-1} dos espectros. O principal pico nesta região tem o seu máximo em 1595 cm^{-1} e é acompanhado por um dubleto não completamente resolvido em 1374 e 1392 cm^{-1} . Estas bandas têm sido repetidamente reportadas na literatura e têm sido atribuídas a estiramento assimétrico -COO^- (ν_a), deformação CH (δ CH) e estiramento simétrico de -COO^- (ν_s) de formiato ligados em ponte, respectivamente (GOPAL, 1987; IORDAN, ZAKI, & KAPPENSTEIN, 2004; KANTSCHewa et al., 1983).

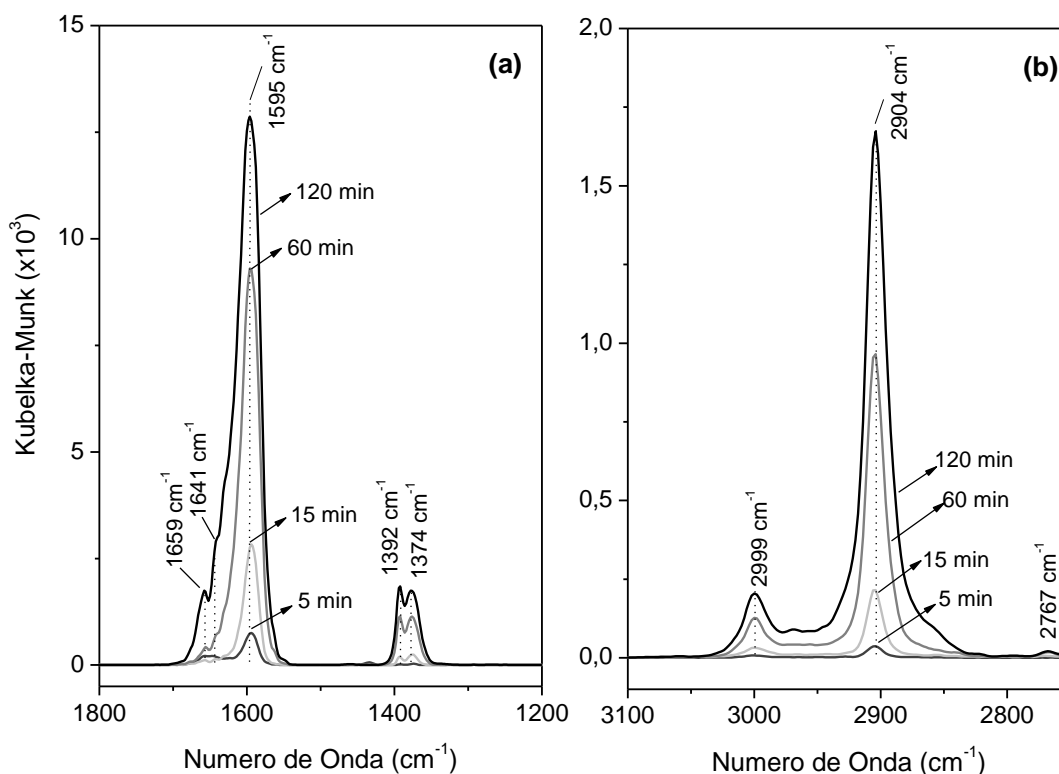


Figura 5.7: Espectros de DRIFTS da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob fluxo de CO/H_2 a 538 K e 0,1 MPa, após 5, 15, 60 e 120 min de exposição: (a) 2800–3100 cm^{-1} e (b) 1200–1800 cm^{-1} .

Ombros e um máximo de absorção em 1659 cm^{-1} existem em um número de onda mais alto, ao lado da banda em 1595 cm^{-1} . Estes ombros podem ser devidos a espécies de formiato em diferentes ambientes e uma banda em 1641 cm^{-1} foi atribuída a espécies de formiato monodentado adsorvidas sobre uma superfície de α -alumina (RUBASINGHEGE et al., 2013). Não foram encontradas evidências da existência, nas condições experimentais desta tese, de outras espécies superficiais propostas a existir em superfícies de alumina após exposição ao monóxido de carbono, tais como carbonatos e bicarbonatos (IORDAN et al., 2004), em quaisquer quantidades significativas.

Na região de estiramento de CH, apresentada na Figura 5.7b, a banda mais forte aparece em 2904 cm^{-1} e é acompanhada por uma menor em 2999 cm^{-1} . Tais bandas foram observadas quando o ácido fórmico foi adsorvido sobre alumina (SHIMIZU et al., 1999) e também quando uma alumina de transição foi exposta ao CO a 473 K (IORDAN et al., 2004). A banda em 2916 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento de CH em formiato adsorvido e a outra, em 3010 cm^{-1} , a banda de combinação de formiato, $\nu_a + \delta\text{CH}$ (CHILUKOTI et al., 2008), em paládio suportado sobre alumina. Os autores atribuíram essas bandas à adsorção de CO sobre o suporte de alumina. Chauvin e colaboradores (1990) atribuiu uma banda em 2905 cm^{-1} ao estiramento CH de formiato adsorvido sobre alumina. A existência de uma banda muito fraca em 2767 cm^{-1} pode ser atribuída a uma combinação de $\nu_s + \delta\text{CH}$ de formiato.

Na Figura 5.8 são exibidos os espectros de FTIR nas mesmas regiões da Figura 5.7, durante a purga da célula de infravermelho com fluxo de Ar a 538 K , após a exposição ao CO/H₂ por um período de até duas horas. Nenhuma mudança significativa pode ser observada nos espectros acima deste período de purga, indicando que o monóxido de carbono produz espécies de formiato irreversivelmente adsorvidas na superfície da γ -alumina nesta temperatura.

Na Figura 5.9 são exibidos os espectros de DRIFTS do catalisador 20%Nb/Al. Na região entre $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, as mesmas bandas de formiato são observados como no caso anterior da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com pequenos deslocamentos em 1588 cm^{-1} ($\nu_a\text{ COO}^-$), 1388 cm^{-1} ($\delta\text{ CH}$) e 1655 cm^{-1} ($\nu_s\text{ COO}^-$). Na região de estiramento de CH ($2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), as bandas foram mais alargadas e os valores máximos estiveram em diferentes posições quando comparados com os observados com o catalisador de γ -alumina pura.

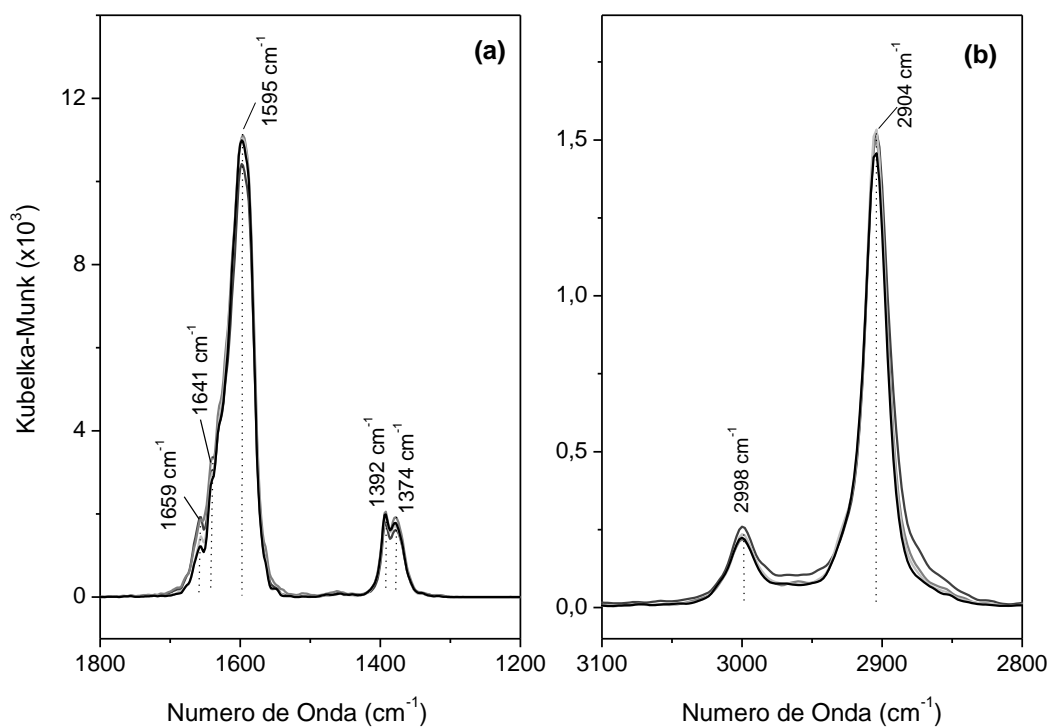


Figura 5.8: Purga da célula com fluxo de Ar a 538 K, após exposição da γ - alumina a CO/H₂ por um período de 2 h: (a) 2800–3100 cm⁻¹ e (b) 1200–1800 cm⁻¹

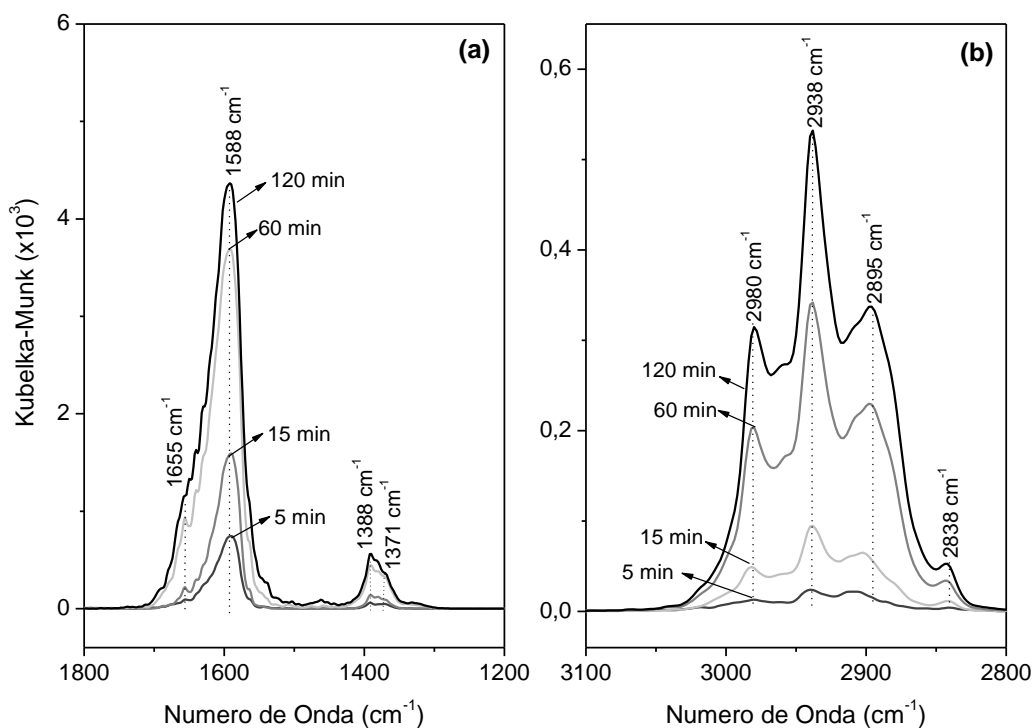


Figura 5.9: Espectros de DRIFTS da 20%Nb/Al sob fluxo de CO/H₂ a 538 K e 0,1 MPa, após 5, 15, 60 e 120 min exposição: (a) 2800–3100 cm⁻¹ e (b) 1200–1800 cm⁻¹

A banda principal ocorreu em 2938 cm^{-1} , em comparação com 2904 cm^{-1} para a alumina. Outra banda é observada a 2980 cm^{-1} além de um dubleto mal resolvido existente com um máximos na região entre $2900\text{--}2905\text{ cm}^{-1}$. Uma pequena banda aparece em 2848 cm^{-1} .

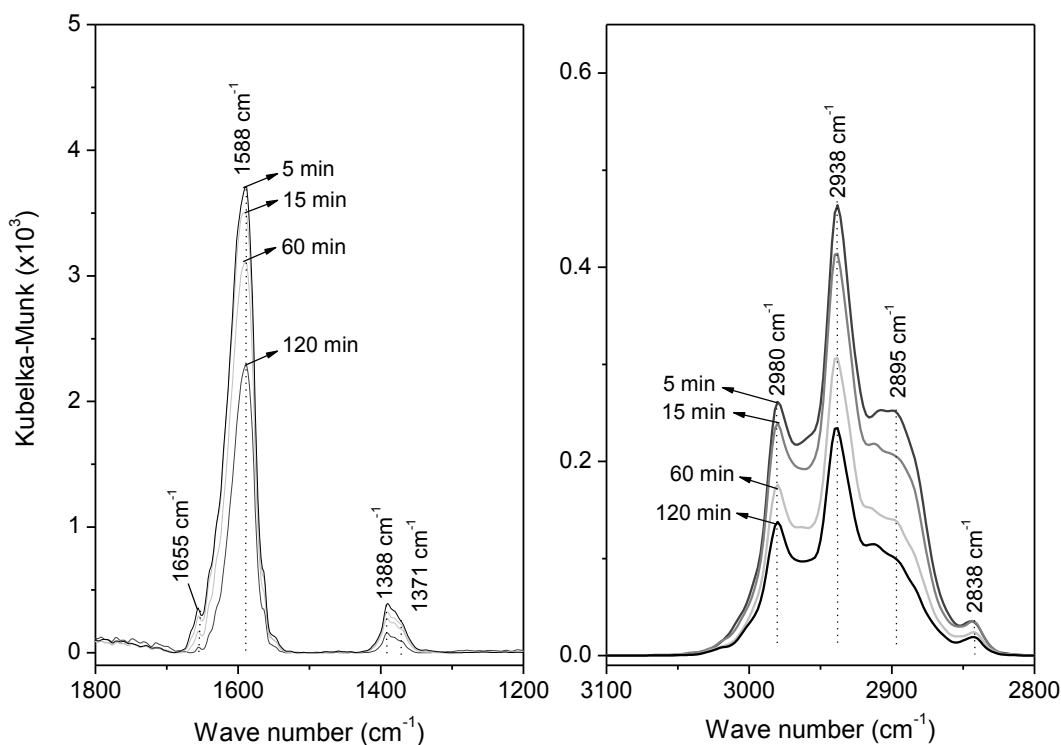


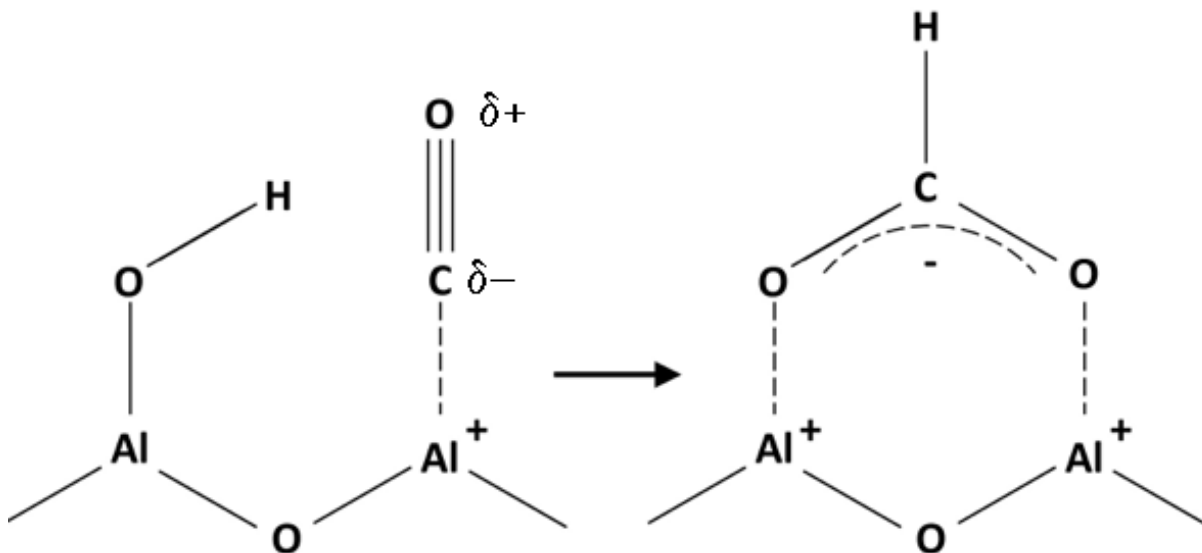
Figura 5.10: Purga da célula com fluxo de Ar a 538 K, após exposição de 20%Nb/Al a CO/H_2 por um período de 2 h: (a) $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ e (b) $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$

Na Figura 5.10 são exibidos os espectros obtidos durante a purga da célula de IV com fluxo de Ar a 538 K. Ao contrário do que ocorreu no experimento correspondente com a γ -alumina pura, uma clara diminuição nas intensidades das bandas é observada com o catalisador com 20% Nb/Al. Todas as bandas diminuem aproximadamente na mesma medida, mostrando que se originam das mesmas espécies, ou de espécies com estabilidades térmicas muito semelhantes. As bandas nas regiões entre $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, indicam que estas são espécies de formiato adsorvidas. Isto sugere que as bandas na região de estiramento de CH dos espectros também se originam a partir de espécies de formiato adsorvido. A complexidade do espectro do catalisador 20%Nb/Al nesta região provavelmente se origina pelo efeito combinado da ocorrência de bandas resultantes de diferentes espécies de formiato adsorvidos e de combinação de modos vibracionais. Estas bandas não podem ser explicadas pela existência de outras espécies concebíveis contendo ligações CH, tais como espécies do

tipo metóxi ou ácido fórmico adsorvido molecularmente. Também não foram observadas em outras regiões do espectro bandas que surgiriam a partir da presença destas espécies.

Como pode ser visto a partir das diferentes faixas de intensidade nas Figuras 5.7 e 5.8, as intensidades das bandas do material contendo nióbio são consideravelmente menores do que aquelas observadas na gama alumina pura. Figura 5.11 a seguir, compara os espectros de DRIFTS da γ -alumina pura e impregnada com nióbia (20%Nb/Al), após a exposição de duas horas a fluxo de CO/H₂ (1:2) à 538 K e 0,1 MPa. Portanto, a deposição de nióbio na superfície da γ -alumina, resulta tanto na supressão parcial de quimissorção de CO, como na produção de espécies mais fracamente adsorvidas.

Em estudos anteriores do grupo (REHIM et al., 2012), mostrou-se que a deposição de nióbia sobre a γ -alumina envenena seletivamente os grupos hidroxila mais básicos da superfície. Assim, parece que a interação do monóxido de carbono com esses sítios conduz à formação de espécies de formiato fortemente quimissorvidas, possivelmente envolvendo a participação de uma vacância aniônica (sítios de ácido de Lewis) para a adsorção inicial de CO, tal como ilustrado no esquema 5.1:



Esquema 5.1: Mecanismo de reação do monóxido com as vacâncias existentes na superfície da Al

A deposição de nióbio elimina os sítios básicos mais fortes, deixando os sítios na superfície da alumina interagirem mais fracamente com as espécies de formiato formado.

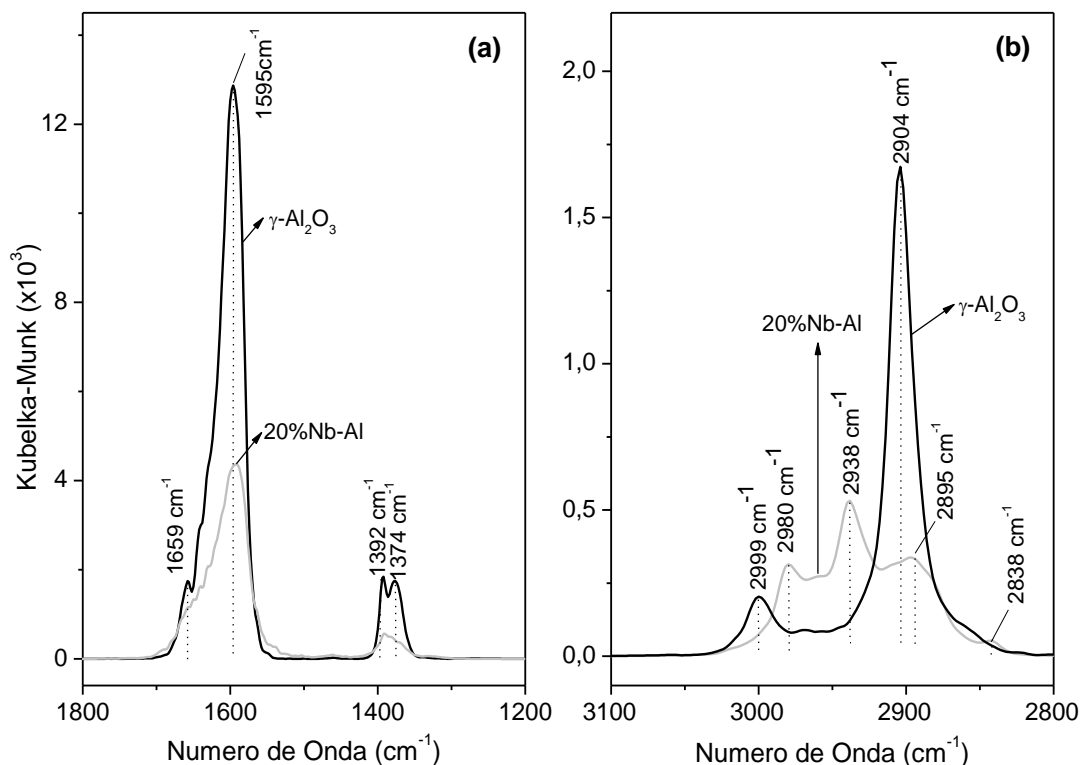


Figure 5.11: Espectro de DRIFTS da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (em preto) e 20%Nb/Al (em cinza claro) sob fluxo de CO/H_2 à 538 K e 0,1 MPa, após 120 min de exposição a atmosfera de CO/H_2 . (a) 2800-3100 cm^{-1} e (b) 1200 -1800 cm^{-1}

5.2.6 Resultados de testes catalíticos para a conversão direta de gás de síntese em DME

Na Figura 5.12 são apresentados os resultados para conversão de CO em função do tempo de campanha. Não se verifica qualquer interferência por ferro-pentacarbonila nos resultados de atividade ao se comparar as Figuras 5.12 e 5.13. Após uma pequena diminuição na atividade nas primeiras 2 h, a conversão foi essencialmente constante nas próximas 7-8 horas, que era a duração habitual de uma corrida. A adição de alumina (que por si só não tem qualquer atividade de hidrogenação do monóxido de carbono) para o catalisador misto aumenta marcadamente a conversão de CO. Isso é consistente com a hipótese de que o metanol é produzido principalmente por hidrogenação de CO_2 (ROZOVSKII & LIN, 2003; LEE & SARDESAI, 2005), cuja concentração é mantida constante no sistema reacional, através da reação de shift (WGSR) do CO com a água produzida na desidratação de metanol. Em todos os casos, a atividade dos sistemas catalíticos mistos que utilizam aluminas modificadas com nióbio foram maiores do que a do catalisador misto utilizando somente alumina pura como componente de desidratação. No entanto, a maior atividade dentre todas

as Nb/Al no sistema misto, foi aquela que apresentou menor quantidade de nióbio. Em contraste, o catalisador de 2,1%Nb/CCSMRed juntamente com a γ -alumina, foi o que apresentou menor atividade dentre todos os sistemas de catalisadores mistos (Figura 5.12).

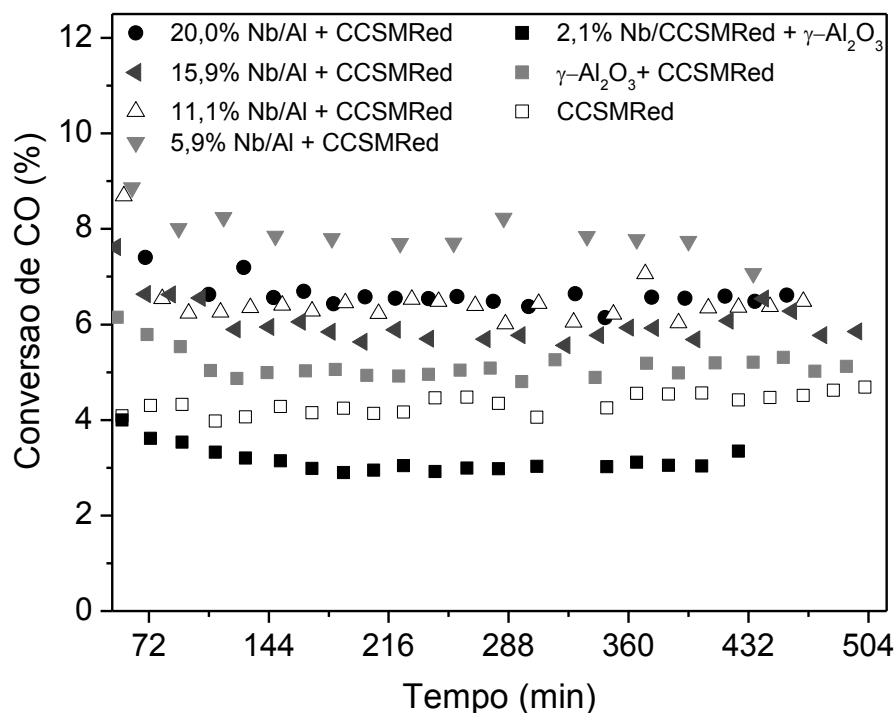


Figura 5.12: Conversão de CO à 538 K, 5 MPa e 500 rpm para os catalisadores constituídos de CCSMRed e γ -alumina modificada com diferentes teores de nióbio e sem modificar. Corrente de gás purificado por 2 trapas (300mL e 75 mL) de PbO/ γ -Al₂O₃, conforme descrito na parte experimental 4.3.12

Na Tabela 5.6 são mostrados os resultados em termos de frequência de reação (TOF) em relação ao cobre, com a contagem de sítios superficiais efetuada pelo método de pulsos de N₂O descrito anteriormente. Na repetição dos testes catalíticos, o maior erro encontrado foi de ca. de 5% em relação à média. Na Tabela 5.6 são reportadas as margens de erro baseados neste desvio máximo. Nesta base quantitativa, vê-se que a alumina contendo 5,9% em peso de nióbio produziu um catalisador 48% mais ativo do que o catalisador misto utilizando a γ -alumina. Este resultado confirma resultados preliminares obtidos anteriormente pelo grupo, para a mesma reação (ROCHA et al., 2012). No entanto, esse estudo foi realizado em um reator batelada, o que não permitiu a avaliação dos efeitos de desativação do catalisador. Além disso, somente o sistema catalítico composto de 11,1%Nb/Al e γ -alumina pura foram testados como componentes de desidratação na reação de síntese direta de DME a partir de gás de síntese. Portanto, esta tese generaliza as observações de que o componente Nb/Al

produz espécies mais ativas para síntese de DME a partir de gás de síntese do que a γ -alumina pura em um sistema contínuo.

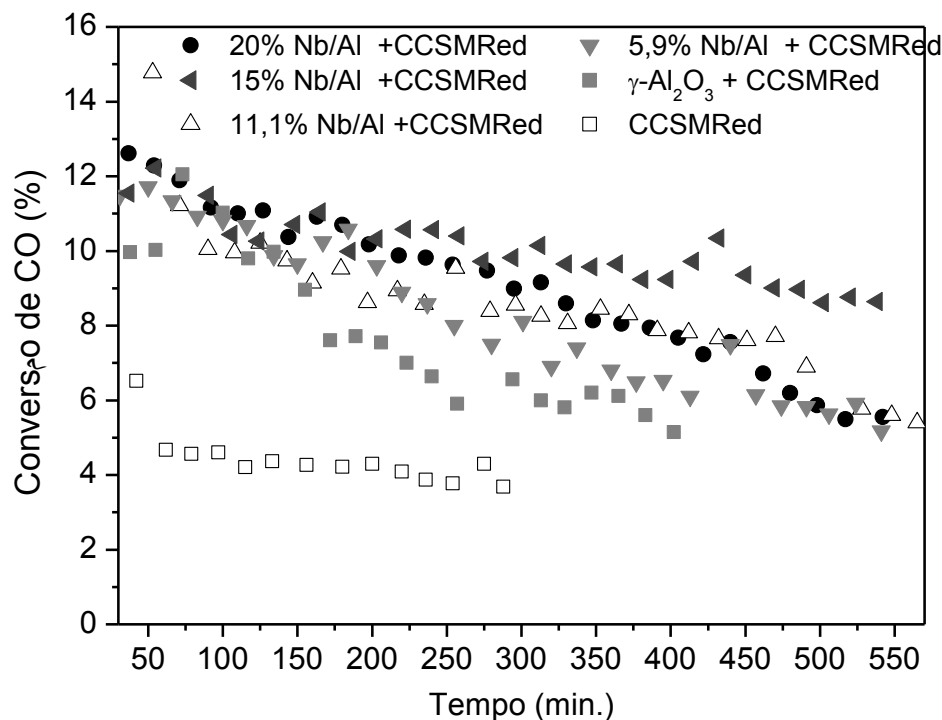


Figura 5.13: Conversão de CO a 538 K, 5 MPa e 500 rpm, para os sistemas compostos somente por catalisador de síntese de metanol (CCSM), e também sistema misto composto por CCSMRed e γ - Al_2O_3 modificada com Nb_2O_5 e sem modificar. Corrente de gás purificado por uma trapa de 75 mL de PbO/γ - Al_2O_3 .

Tabela 5.6: Frequência de reação para os catalisadores com alumina modificada com nióbia (538 K, 5 MPa e 500 rpm).

Catalisador	TOF (10^{-2} s^{-1})
CCSMRed	4,44±0,2
Al + CCSMRed	6,07±0,3
Al + 2,1%Nb/CCSMRed	3,8±0,2
5,9%Nb/Al + CCSMRed	9,0±0,4
11,1%Nb/Al + CCSMRed	6,54±0,3
15,9%Nb/Al + CCSMRed	6,43±0,3
20,0%Nb/Al + CCSMRed	7,42±0,4

Na Figura 5.14 são mostradas as seletividades para os diferentes catalisadores, em termos da percentagem de CO convertido a cada um dos produtos observados (metano, dióxido de carbono, metanol e DME).

Estes resultados correspondem às seletividades determinadas a partir das médias após 2h de reação até o final de cada teste catalítico. Quando o catalisador CCSMRed foi usado sozinho, sem qualquer componente de desidratação, de longe o principal produto da reação foi metanol, como esperado, acompanhado por pequenas quantidades de DME, dióxido de carbono e uma quantidade ainda menor de metano (Figura 5.14).

Todos os catalisadores mistos tiveram seletividades muito semelhantes entre si (Figura 5.14), com o DME e dióxido de carbono como principais produtos para esta reação, com uma razão de aproximadamente de 2:1 na seletividade. Tendo em mente que estas seletividades representam a quantidade de CO convertido em cada um dos produtos, isso indica que a reação global principal que ocorre no sistema é a reação *d*, apresentada na introdução, que leva a uma mistura equimolar de DME e dióxido de carbono. O fato de que esta razão é na verdade ligeiramente maior do que dois, resulta do fato de que a água produzida na reação *b* (desidratação de metanol) não é completamente consumida na reação *c* (WGS) para produzir dióxido de carbono. A presença de uma pequena quantidade de metanol nos produtos da reação mostra que o metanol produzido na reação *a* (hidrogenação de monóxido de carbono em metanol) não é completamente consumido na reação *b*.

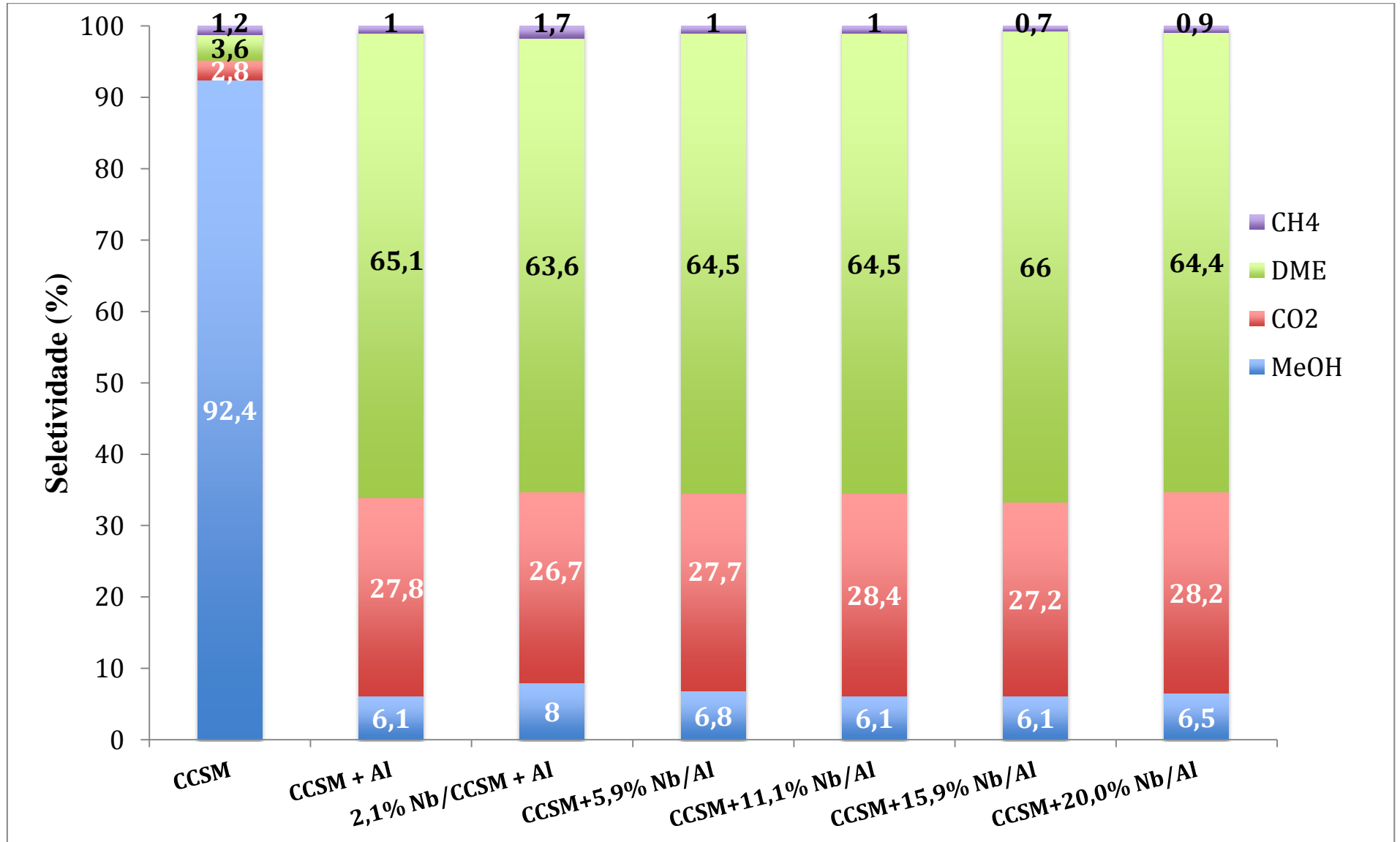
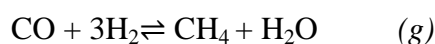


Figura 5.14: Seletividade em mols de CO convertido em cada produto por 100 moles CO convertido.

O principal ponto de discussão neste trabalho é entender por que a deposição de nióbio na superfície da alumina melhora o desempenho no sistema catalítico misto na conversão direta de gás de síntese em DME, onde as aluminas puras ou modificadas são componentes de desidratação do metanol

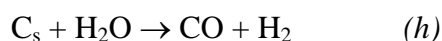
Os resultados mostraram que, nas condições de operação utilizadas nesta tese, a adição de alumina em conjunto com o catalisador de síntese de metanol na proporção de 2:1, acarretou um aumento de quase 37% na taxa de consumo de monóxido de carbono (conforme Tabela 5.6), e uma mudança completa na seletividade, que passou de 90% seletividade em relação ao metanol para mais de 90% de seletividade para o DME mais dióxido de carbono. É aceito em geral que, na síntese de metanol, este composto é produzido em grande parte (por exemplo, LEE, 1993; LIU, LU, YAN, & BELTRAMINI, 2003; e suas referências) ou unicamente (ROZOVSKII & LIN, 2003) pela hidrogenação do dióxido de carbono em vez da hidrogenação do monóxido. Já se afirmou na revisão bibliográfica que, se o gás de síntese é perfeitamente purificado de água e dióxido de carbono, a hidrogenação do monóxido de carbono não ocorre (ROZOVSKII & LIN, 2003). Se esta hipótese é aceita, então traços de água e dióxido de carbono conduzem à reação de síntese de metanol por uma combinação das reações de *shift* (WGSR) e hidrogenação de dióxido de carbono, reações *c* e *e* (conforme Introdução).

No entanto, na ausência inicial de água e dióxido de carbono, outras reações podem produzir pequenas quantidades destes compostos, tais como a reação de Boudouard (reação *f*) e metanação (reação *g*) (LEE, 1993):



onde C_s representa o carbono formado na superfície.

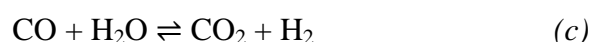
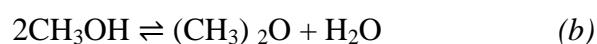
O carbono depositado pela reação Boudouard deve ser removido, caso contrário, levaria a desativação do catalisador. Uma possibilidade seria pela hidrogenação em metano *e*, a outra, pela reação de reforma (reação *h*):



Outra fonte de água para conduzir a reação de *shift* (WGSR) é a desidratação do metanol produzido na reação *e*, dando DME e água, através da reação *b*. Deve ser notado que

o dióxido de carbono, metano e DME são todos produzidos em pequena quantidade nos testes catalíticos que utilizam somente o catalisador de síntese de metanol (Figura 5.14).

Quando um catalisador de desidratação do álcool é adicionado ao sistema, a água produzida na reação adicional *b* acelera a reação *c* (conforme Introdução) e o seguinte ciclo de reações é então estabelecido:



Este ciclo é responsável por cerca de 90% do consumo do monóxido de carbono na presença de um componente de desidratação do álcool no sistema (conforme Tabela 5.6) e corresponde à reação global *d* (conforme Introdução). No estado estacionário, todas estas reações devem ocorrer na mesma velocidade, assim, dentro de limites, qualquer fator que afete uma das reações do ciclo, afeta o ciclo como um todo. A reação *b* (conforme Introdução) ocorre em grande parte no componente de desidratação no sistema de catalítico misto, portanto, é esperado que uma melhoria na atividade deste componente, em relação à alumina pura, aumente a velocidade da reação global.

Admite-se geralmente que a desidratação de álcoois requer um catalisador ácido, e o óxido de nióbio hidratado (ácido nióbico) é um sólido ácido bem conhecido com atividade bem estabelecida em reações de hidratação/desidratação (TANABE, 1990, 2003; USHIKUBO, 2000). Isto poderia concebivelmente acarretar um efeito benéfico na modificação da superfície da alumina com nióbio. No entanto, nos estudos anteriores do grupo de Faro e colaboradores (REHIM et al., 2006), na reação de desidratação de isopropanol sobre nióbia suportada em alumina, foi claramente ressaltada a importância dos sítios básicos na superfície da alumina para desidratação deste álcool, uma vez que foi obtida uma correlação linear entre a desidratação do álcool e a basicidade da superfície, conforme medida por quimissorção de CO₂ (REHIM et al., 2006). O efeito da adição de nióbia na alumina foi, na verdade, prejudicial para a atividade.

Em um trabalho mais recente, utilizando as mesmas aluminas modificadas com nióbio desta tese, estudou-se o efeito da adição de nióbio sobre a atividade de desidratação do metanol em fase gasosa, na presença e na ausência de dióxido de carbono (FORRESTER, 2010; ROCHA et al., 2012). Constatou-se que a incorporação de nióbio reduziu a atividade de desidratação do sistema, porém na presença de CO₂, esse efeito foi menor. Como o nióbio

elimina seletivamente os sítios mais fortemente básicos da superfície da alumina (REHIM et al., 2006), e uma vez que estes sítios devem adsorver mais fortemente moléculas ácidas como o dióxido de carbono, o decréscimo relativo na atividade de desidratação do metanol quando o CO₂ é adicionado à mistura reacional é menor com as aluminas modificadas com nióbia. Contudo, embora a adição de nióbio tenha melhorado a tolerância do catalisador à presença de dióxido de carbono, nenhuma das aluminas modificadas com nióbia foi mais ativa do que a alumina pura na desidratação do metanol, mesmo na presença de uma relação de dióxido de carbono para metanol de 1:1.

Na presente tese, as condições foram diferentes, uma vez que a reação foi conduzida em fase líquida e na presença de altas concentrações de dióxido e de monóxido de carbono, comparadas com os experimentos em fase gasosa na desidratação do metanol. Os resultados de DRIFTS aqui apresentados demonstram que o monóxido de carbono adsorve irreversivelmente na superfície da alumina, na mesma temperatura empregada nos experimentos de conversão de gás de síntese em DME, e que a adição de nióbia reduz, tanto a cobertura superficial por monóxido de carbono, como sua força de adsorção. Portanto, a melhor tolerância na presença, tanto de dióxido, como de monóxido de carbono, pode explicar a melhor atividade do sistema catalítico misto que tem o catalisador 5,9%Nb/Al como componente desidratante. Contudo, para teores maiores de nióbia, a atividade para desidratação do metanol decresce, devido à crescente desativação dos sítios básicos, mas a atividade global do sistema catalítico misto permanece, pelo menos, comparável à do sistema misto que emprega a alumina pura como componente desidratante.

Em contraste, quando o nióbio foi adicionada ao componente hidrogenante (CCSM), também responsável pela reação de *shift*, um forte efeito negativo foi observado. A atividade do sistema misto que empregou 2,1%Nb/CCSMRed foi ca. 30% menor do que quando se usou CCSM como o componente de síntese de metanol, em termos de TOF, ou seja, já tendo em conta possíveis efeitos de sinterização ou bloqueio do cobre metálico pelo nióbio adicionada.

Não foi observado essencialmente qualquer aumento de tamanho de cristal ou grandes diferenças na redutibilidade do cobre ao se passar de CCSMRed a 2,1%Nb/CCSMRed. A diferença entre os catalisadores foi encontrada em suas propriedades ácido-base superficiais, especificamente, um decréscimo de 20% na basicidade medida pelo TPD de CO₂ e um aumento de cinco vezes na acidez medida pelo TPD de NH₃ (conforme Tabela 5.3). O decréscimo da basicidade e o aumento na acidez, podem dificultar a

quimissorção do dióxido de carbono no catalisador de síntese do metanol, o que pode afetar negativamente a atividade.

Adicionalmente, o decréscimo de basicidade indica que parte do nióbio depositado está interagindo com o componente ZnO do catalisador de síntese do metanol, responsável pelas propriedades básicas do CCSMRed (KANAI et al., 1996). Existe bastante controvérsia a respeito do papel do óxido de zinco no catalisador de síntese de metanol (KANAI et al., 1996; LIU et al., 2003; TANABE, 1990). Além dos efeitos de dispersão e estabilização dos cristalitos de cobre, diversos autores propõem que o óxido de zinco produz o aparecimento de sítios ativos na superfície do catalisador, seja por formação de uma liga superficial entre o cobre e o zinco (KANAI et al., 1996; SPENCER, 1999), interações eletrônicas entre o cobre metálico e o ZnO (LIU et al., 2003), efeitos de junção na interface Cu/ZnO (LIU et al., 2003), criação de sítios $\text{Cu}^+\text{-O-Zn}$ (SPENCER, 1999) e etc. Outros autores propõem um papel mais direto do ZnO na reação. Isto inclui sua participação na dissociação heterolítica do hidrogênio, (KANAI et al., 1996; LIU et al., 2003), seguida de *spillover* de hidrogênio para os sítios de cobre (KANAI et al., 1996; SPENCER, 1999), ou a formação de intermediários superficiais, como formiatos (SPENCER, 1999) e metóxidos (SAUSSEY & LAVALLEY, 1989) que seriam precursores do metanol. A deposição de nióbio sobre o ZnO poderia prejudicar qualquer destes efeitos e causar, portanto, perda de atividade catalítica.

Se admitirmos que a basicidade do catalisador de síntese do metanol é devida principalmente ao componente óxido de zinco, uma vez que medimos a densidade de sítios básicos por quimissorção de dióxido de carbono, é possível calcular um valor de TOF a partir da concentração de sítios básicos. Os resultados baseados em conversão de CO são, respectivamente, $0,2 \text{ s}^{-1}$ e $0,15 \text{ s}^{-1}$ para CCSMRed e 2,1%Nb/CCSMRed como componente de síntese de metanol no sistema catalítico misto. Portanto, nem a desativação dos sítios de cobre metálico, nem a dos sítios básicos, considerados separadamente, podem explicar o decréscimo de atividade devido à deposição de nióbio. Se um destes fatores estivesse atuando isoladamente, esperar-se-ia que um destes valores de TOF (baseado em sítios básicos ou de cobre metálico) permanecesse constante. O fato de que o decréscimo da área metálica do cobre (22%, conforme Tabela 5.5) e da densidade de sítios básicos (21%, conforme Tabela 5.3) foram ambos similares ao conteúdo de nióbio relativo à monocamada teórica (22,5%), sugere que o nióbio está distribuído aleatoriamente sobre a superfície do catalisador e afeta, tanto a superfície do cobre, como a superfície do óxido de zinco, do catalisador de síntese do metanol (CCSM).

5.3 Conclusões

Sistemas catalíticos mistos para conversão direta de gás de síntese a DME, compostos por um catalisador convencional de síntese de metanol combinado com um componente de desidratação do mesmo composto, exibiram maior atividade quando o componente desidratante foi uma alumina modificada com nióbio, ao invés da alumina pura. A maior atividade foi obtida com a menor adição de nióbia à alumina (5,9% p/p). Pode-se atribuir este efeito ao decréscimo de basicidade superficial da alumina, que conduz a melhor tolerância à presença de altas concentrações de monóxido e dióxido de carbono no meio reacional. Um estudo por espectroscopia no infravermelho *in-situ* revelou que a exposição da alumina a uma mistura de CO/H₂ na mesma temperatura empregada na síntese direta do DME conduziu à formação de formiatos irreversivelmente adsorvidos. A modificação com nióbio diminuiu tanto a extensão quanto a irreversibilidade da interação da superfície com o monóxido de carbono.

A adição de nióbio ao catalisador de síntese de metanol resultou em um efeito contrário. Não somente diminuiu a atividade por unidade de massa, como também a frequência de reação (TOF) relativa ao cobre, mostrando que um simples efeito de cobertura da superfície do metal pelo nióbio não é suficiente para explicar o decréscimo de atividade. A adição de nióbio não afetou nem a redutibilidade, nem a o tamanho de cristal do cobre metálico. Ela causou, porém, um decréscimo da basicidade superficial, que pode estar relacionado à interação do nióbio com o componente óxido de zinco do catalisador de síntese de metanol e consequente perda de atividade catalítica.

6. Resultados e Discussão: Efeito da composição de catalisadores de síntese de metanol e da forma de combiná-los com o componente desidratante sobre o desempenho de sistemas catalíticos para produção de DME a partir de gás de síntese.

6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referente a materiais oriundos de fases precursoras do tipo hidrotalcitas, obtidas a partir de matérias-primas livres ou não de sódio, com o objetivo de avaliar este efeito na atividade de desidratação no processo STD. Como será demonstrado, a modificação na composição da hidrotalcita por manganês revelou-se promissora, acarretando uma melhoria significativa no sistema misto na produtividade a DME. Adicionalmente, também serão discutidos resultados obtidos com catalisadores bifuncionais a partir de fases precursoras do tipo hidrotalcita com alto teor de Al^{+3} , onde os componentes de hidrogenação de CO e desidratação do metanol estão presentes no mesmo catalisador, que também se mostrou muito eficaz.

6.2 Resultados

6.2.1 Resultados da análise química por ICP

A composição química dos materiais sintetizados a partir dos métodos detalhados na seção 4.2.1, são exibidos na Tabela 6.1 abaixo. Inicialmente o objetivo foi determinar a composição química do catalisador comercial de síntese de metanol, conforme mostrado na Tabela 6.1. O resultado da análise revelou que esta composição é muito próxima dos catalisadores comerciais de outras companhias como exibido na Tabela 3.1 na parte da revisão bibliográfica. Também é revelado que a razão molar MI^{+2}/MII^{+2} é abaixo de 2,8, o que, de acordo com Ladebeck (2003) e Behrens (2013), é a razão ideal para formação das espécies ativas de cobre após redução em catalisadores do tipo cobre e zinco. A partir desses resultados, essas quantidades foram o ponto de partida para sintetizar os demais materiais desta tese, relativo à primeira série de catalisadores, conforme descrito no item 4.2.1 (CZA19NH₄; CMA19NH₄; NZA19NH₄), com o objetivo de variar a composição do catalisador de síntese do metanol. Verificou-se, a partir dos resultados de análise química, que foi obtida proporção de Cu próxima à esperada das quantidades empregadas na síntese, no material que contém cobre e zinco, e ligeiramente menor no catalisador que contém níquel e zinco. Para o catalisador de cobre e manganês, CMA19NH₄, foi observada uma razão Mn/Cu menor do que o esperado das proporções empregadas na síntese. Isto se deve à dificuldade de incorporação do cátion Mn^{+2} na hidrotalcita, como será discutido posteriormente.

Tabela 6.1: Resultados de ICP dos materiais após calcinação

Amostras	Fração Molar ^a					Razão MI ⁺² /MII ⁺²
	Cu	Ni	Zn	Mn	Al(x)	
CCSM	0,56	-	0,28	-	0,15	1,99
CZA19NH ₄	0,54	-	0,25	-	0,20	2,16
CMA19NH ₄	0,64	-	-	0,14	0,20	4,57
NZA19NH ₄	-	0,48	0,3	-	0,20	1,6
CZA50NH ₄	0,31	-	0,16	-	0,51	1,94
CZA80NH ₄	0,11	-	0,06	-	0,82	1,83
CZA19Na	0,54	-	0,25	-	0,20	2,15
CZA50Na	0,30	-	0,14	-	0,54	2,14

^aComposição baseado na fração molar dos metais envolvidos.

Para os demais materiais, relativos à segunda série de sínteses, conforme descrito no item 4.2.1, buscou-se manter a proporção MI⁺²/MII⁺² igual a 2, pela razão já mencionada, porém variando a quantidade de alumínio (x = 0,19; 0,5 e 0,8) na hidrotalcita precursora, a fim de produzir um catalisador bifuncional, que exibisse as funcionalidades de síntese e desidratação do metanol. Observa-se, nesta série (CZA50NH₄; CZA80NH₄; CZA19Na e CZA50Na), que as composições dos materiais são praticamente idênticas às esperadas das quantidades empregadas nas sínteses.

6.2.2 Resultados de espectroscopia no infravermelho

Na Figura 6.1 são exibidos os espectros de infravermelho das hidrotalcitas relativas à série cuja síntese é descrita na seção 4.2.1. Adicionalmente, também é exibido o espectro do padrão HT-MgAl contendo carbonato como ânion compensação. Em todos os espectros de infravermelho de (a) a (d) da Figura 6.1, verifica-se a presença de uma banda alargada na região entre 3600 a 3000 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento dos grupos OH [ν(OH⁻)] das hidroxilas constituintes da camada basal e as da água presente entre as lamelas (água interlamelar) (AISAWA et al., 2002; FUENTES, 2009; KLOPROGGE et al., 2002), para o qual o modo δ_{HOH} correspondente é exibido entre 1630 a 1651 cm⁻¹ (FERNANDEZ et al., 1994; FUENTES et al., 2014; FUENTES et al., 2011; MELIÁN-CABRERA, et al., 2002). O ombro presente entre 3063 a 2999 cm⁻¹ é uma característica típica dos materiais tipo hidrotalcita. Esta banda é atribuída a pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos CO₃²⁻, ambos presentes na região interlamelar (MELIÁN-CABRERA et al., 2002). Essa banda é mais visível nas amostras sintetizadas (b) e (d) da Figura 6.1. Em todas as amostras sintetizadas há uma fina banda em torno de 1380 cm⁻¹, que indica a presença do

ânion nitrato nessas amostras, um resíduo presente mesmo após repetidas etapas de lavagem após o preparo dos materiais (ALEJANDRE et al., 1999; FRUNZA et al., 2011). É importante ressaltar que nas séries preparadas com sódio, a presença de nitrato foi em maior quantidade quando comparada com os materiais preparados com fontes de precipitação isentos de sódio. É possível que, nessas condições de síntese, especialmente o pH ($6,5 \pm 0,3$) de precipitação, favoreça maior retenção do cátion Na^+ , onde a consequência disto é uma forte adsorção do ânion NO_3^- presente no meio. Portanto, não é possível a sua remoção completa no processo de lavagem da torta com água destilada. As bandas presentes em (a), (b), (c) e (d) da Figura 6.1 abaixo de 1000 cm^{-1} , são atribuídas às ligações metal-oxigênio ($\text{M}\cdots\text{O-H}$), presentes nas camadas do tipo brucita, em que os valores de número de onda dependem da natureza dos metais presentes em cada caso (CAVANI, TRIFIRÒ, & VACCARI, 1991; FUENTES, 2009; FUENTES et al., 2014, 2011).

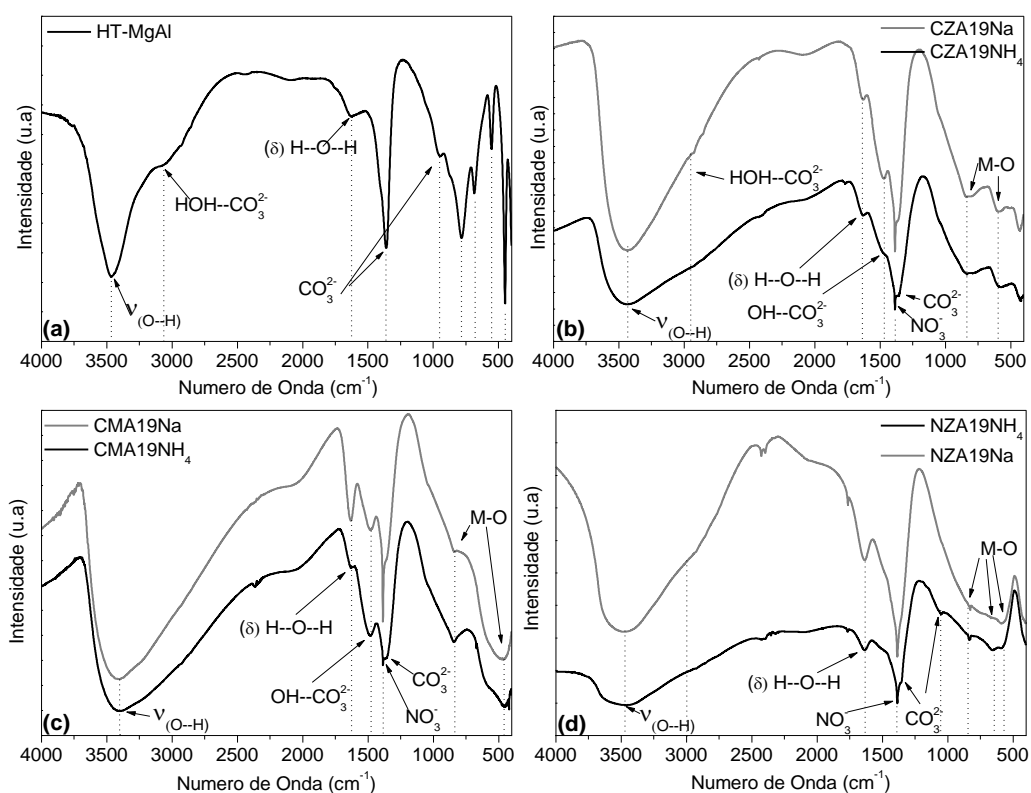


Figura 6.1: Resultados de FTIR dos materiais precursores da série com $x = 0,19$

Na Figura 6.2 são exibidos os espectros de infravermelho das hidrotalcitas relativas à segunda série descrita na seção 4.2.1. Verifica-se o aparecimento das mesmas bandas já mencionadas na Figura 6.1, diferenciando-se somente quanto à intensidade para algumas

delas. Para o material CZA80Na, verifica-se o aparecimento de uma banda por volta de 1080 cm^{-1} , que é reportada por Jitianu (2000) como sendo deformação de (OH) de boehmita. A mesma banda é vista na amostra CZA80NH₄, porém, em 1033 cm^{-1} e em menor intensidade.

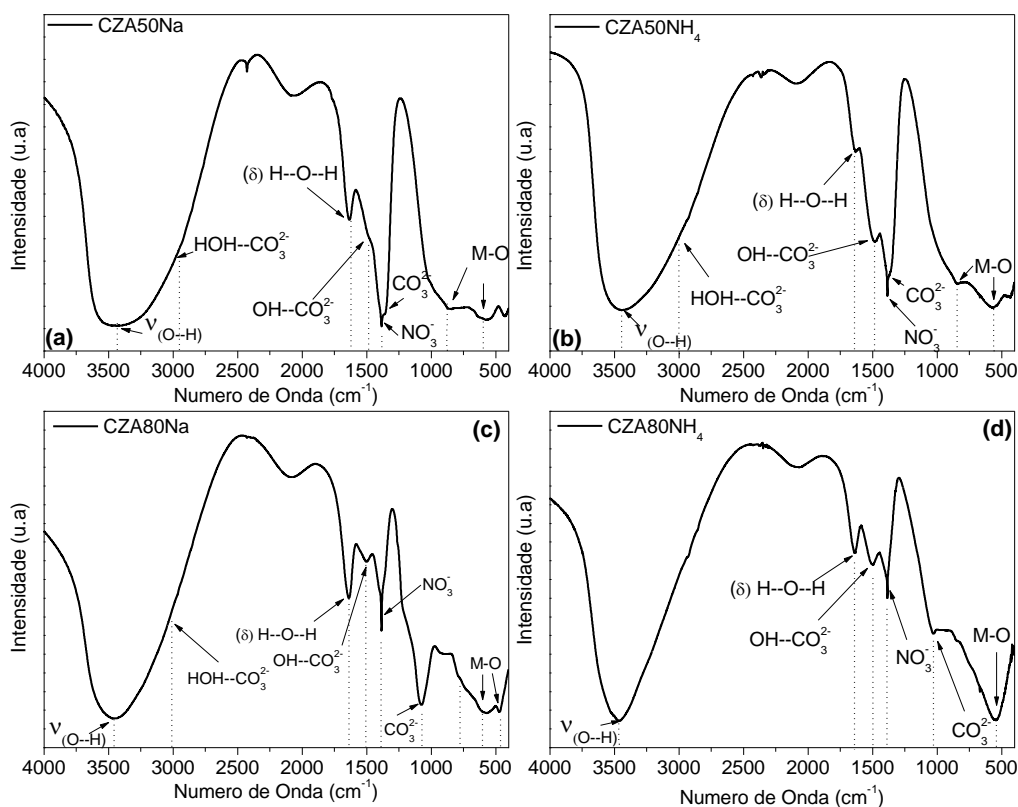


Figura 6.2: Resultados de FTIR dos materiais precursores da série contendo Cu e Zn

6.2.3 Resultados de ATG

Os perfis de decomposição térmica dos precursores sintetizados conforme descrito em 4.2.1 foram investigados pela técnica de análise térmica, de modo a avaliar a melhor temperatura de calcinação. Para os materiais do tipo HT, esperam-se 3 etapas de decomposição típicas, conforme exibido pelo padrão de HT-MgAl, preparado com carbonato de sódio como ânion de compensação. De acordo com Behrens (2010) e Kloprogge (2001), essas etapas de decomposição são:

- (i) perda de água superficial da temperatura ambiente até por volta de 423 K;
- (ii) dessorção da água interlamelar, em geral entre 423 K e 453 K;

- (iii) entre 453K e 493 K, desidroxilação das camadas tipo brucita e perda do carbonato localizado nas galerias da hidrotalcita.

Adicionalmente, Behrens (2010) comenta a possibilidade da formação de CO₂ a alta temperatura, devido à estabilização, bastante limitada, de parte do carbonato, fato bem conhecido para os catalisadores à base de cobre (BEHRENS et al., 2010; BEMS et al., 2003; MILLAR et al., 1998).

Os perfis de perda de massa em função da temperatura foram distintos para diferentes combinações de metais, porém bastante semelhantes entre si, quando comparadas as mesmas combinações de metais, como pode ser visto na Figura 6.3. Isto demonstra que o uso de diferentes agentes precipitantes, contendo íon sódio ou íon amônio, conduz a materiais com comportamento térmico muito semelhante, o que indica que são materiais de composição e estrutura semelhantes. No entanto, observam-se algumas diferenças, como no caso dos materiais CZA19Na e CZA19NH₄, onde o uso compostos de amônio como agentes precipitantes conduziu a um retardamento da etapa de desidroxilação das camadas tipo brucita e da decomposição do íon carbonato. Com CZA19NH₄, verificam-se dois eventos de perda de massa na faixa de temperatura de aproximadamente 830 a 1000 K.

Outra diferença entre as séries apresentadas na Figura 6.3, é a perda inicial de água superficial, conforme pode ser visto nas curvas de derivadas de perda de massa em função da temperatura. Essa perda inicial foi mais pronunciada nas séries que contêm cobre e níquel. Diferentemente da HT-MgAl, o segundo (evaporação da água interlamelar) e terceiro (desidroxilação e descarboxilação) eventos descritos anteriormente, ocorrem quase que simultaneamente para os catalisadores da primeira série sintetizadas neste trabalho, sendo esses eventos praticamente finalizados em torno de 637 K. Para a segunda série de síntese de precursores do tipo hidrotalcitas, observa-se um perfil de decomposição um pouco diferente quando comparado com os perfis das CZA19 da Figura 6.3. Nas amostras com maior teor de alumínio, em particular a CZA50, observa-se um evento de perda de massa em torno de 900 K, sendo esse evento mais pronunciado no catalisador preparado com amônia, semelhante ao visto com CZA19NH₄ da Figura 6.3. Esse evento talvez esteja relacionado com a descarbonatação também observada por Behrens (BEHRENS et al., 2010) quando avaliou o perfil de decomposição por ATG acoplada ao espectrômetro de massa. O material estudado por Behrens (BEHRENS et al., 2010), foi uma hidrotalcita de cobre, zinco e alumínio, com $x = 0,4$, ou seja, material de composição muito próxima à de CZA50 neste trabalho.

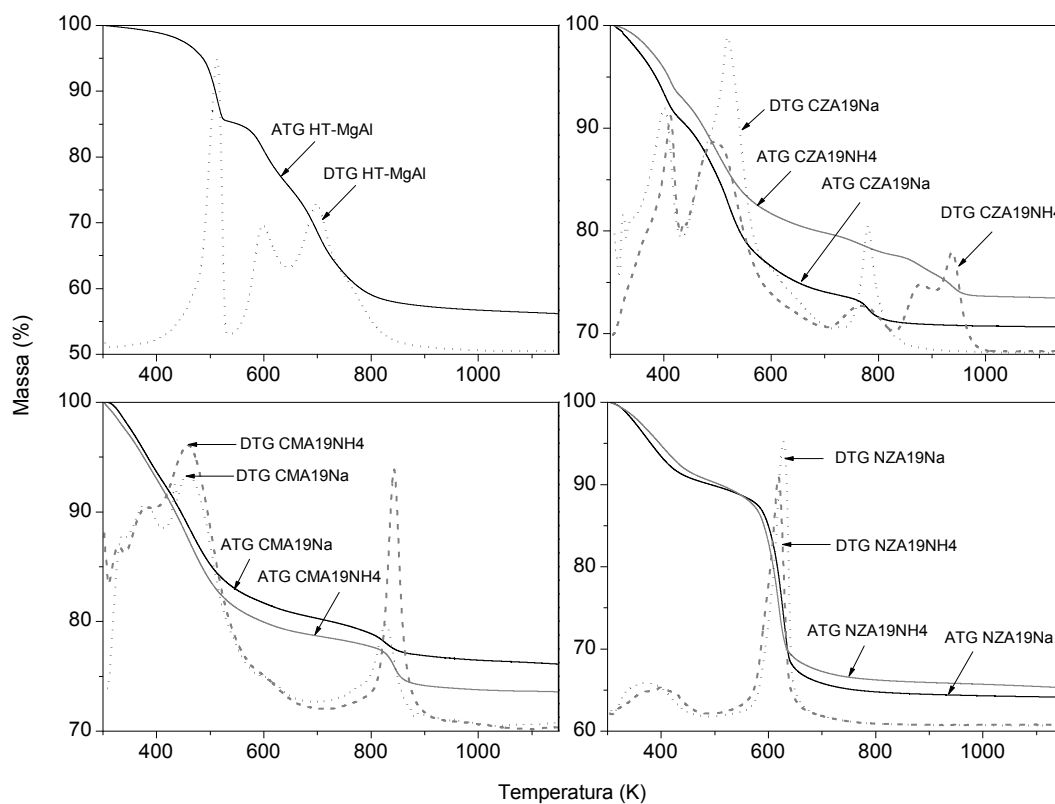


Figura 6.3: Curvas ATG e DTG dos materiais sintetizados na primeira série.

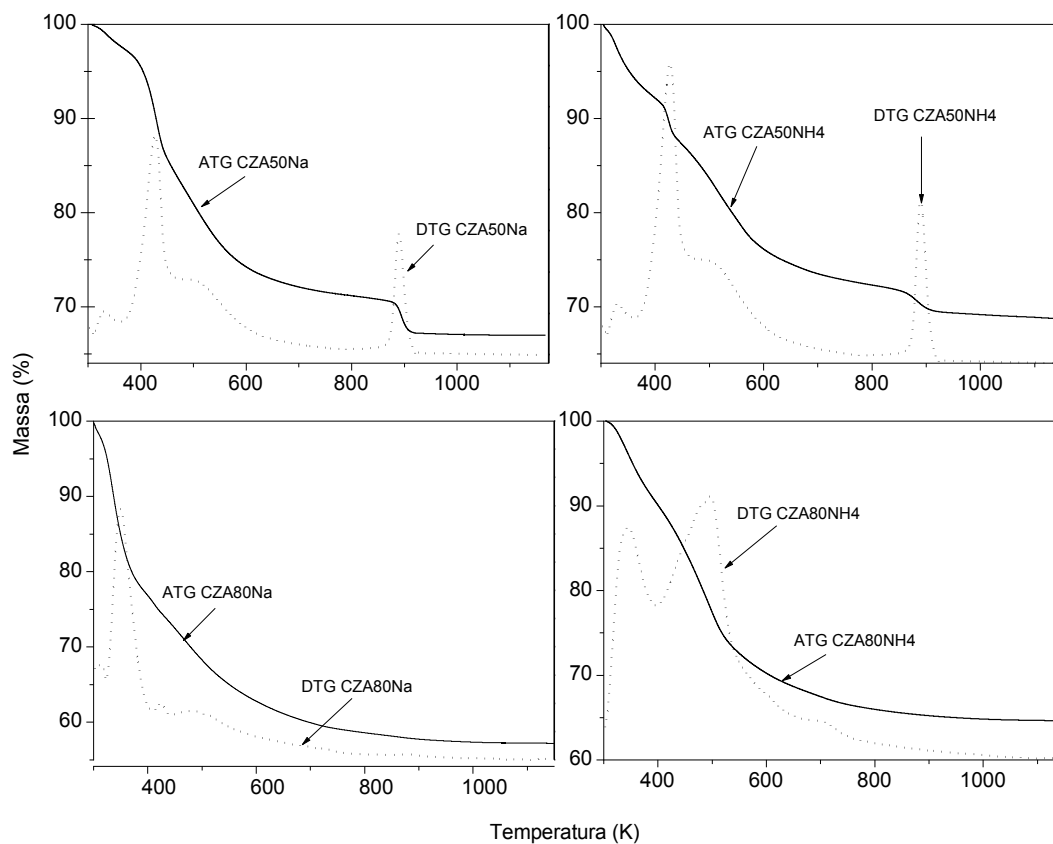


Figura 6.4: Curvas ATG e DTG dos materiais sintetizados com $x = 0,19$.

Para os perfis de decomposição da série CZA80, o evento (iii) descrito inicialmente é mais pronunciado na amostra preparada com compostos amoniacaais como agente precipitante, porém, em ambos os casos, a partir de ca. 673 K, praticamente não há mais eventos de perda de massa significativos. Por essa razão, em todos os casos, as amostras foram submetidas a calcinação a 673 K por 3 horas, conforme descrito na parte experimental 4.2.1.

6.2.4 Difração de raios X (DRX)

Na figura 6.5 abaixo, são apresentados os difratogramas dos três materiais precursores, de composição semelhante ao CCSM, e adicionalmente um padrão do tipo HT- $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 37-629) (BEHRENS et al., 2010) para fins de comparação. Observa-se a presença de picos característicos da estrutura tipo hidrotalcita, para todos os materiais sintetizados, por comparação com o padrão HT- $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 37-629). Todavia, verifica-se que há diferenças na cristalinidade de acordo com a combinação dos cátions divalentes quando os materiais obtidos são comparados entre si. É importante lembrar que as quantidades de alumínio foram as mesmas em todos os materiais da primeira série de síntese (conforme Tabela 6.1).

Com base nos parâmetros cristalográficos da estrutura hidrotalcita do tipo $[(\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}\text{mH}_2\text{O})]$ (BELLOTTO et al., 1996) (conforme Tabela 6.2), em particular o parâmetro a , a incorporação de diferentes metais divalentes de raios iônicos distintos ao magnésio na estrutura HT acarreta alteração neste parâmetro de rede, em razão dele estar diretamente relacionado com as alterações na espessura da camada catiônica (lamela) (CAVANI et al., 1991). Esse parâmetro é obtido a partir da distância interplanar (110), sendo calculado a partir da expressão $a = 2d(110)$ (CAVANI et al., 1991).

É possível correlacionar o grau de cristalinidade das hidrotalcitas com o raio iônico dos cátions constituintes das lamelas tipo brucita. Observa-se que a fase mais cristalina é a que contém cobre ($r_{\text{Cu}^{+2}} = 0,73 \text{ \AA}$), seguida da que contém níquel ($r_{\text{Ni}^{+2}} = 0,69 \text{ \AA}$) e, por último, a que contém manganês ($r_{\text{Mn}^{+2}} = 0,83 \text{ \AA}$) (CAVANI et al., 1991) na composição. De acordo com Cavani (1991) e He (2006), hidrotalcitas sintéticas com metais di- ou trivalentes contendo cátions de raio iônico muito menor ($r_{\text{Be}^{+2}} = 0,3 \text{ \AA}$) ou muito maior ($r_{\text{Ca}^{+2}} = 0,98 \text{ \AA}$) que o do magnésio ($r_{\text{Mg}^{+2}} = 0,72 \text{ \AA}$), não formam fases tipo hidrotalcita puras sem a presença de outras fases segregadas destes metais.

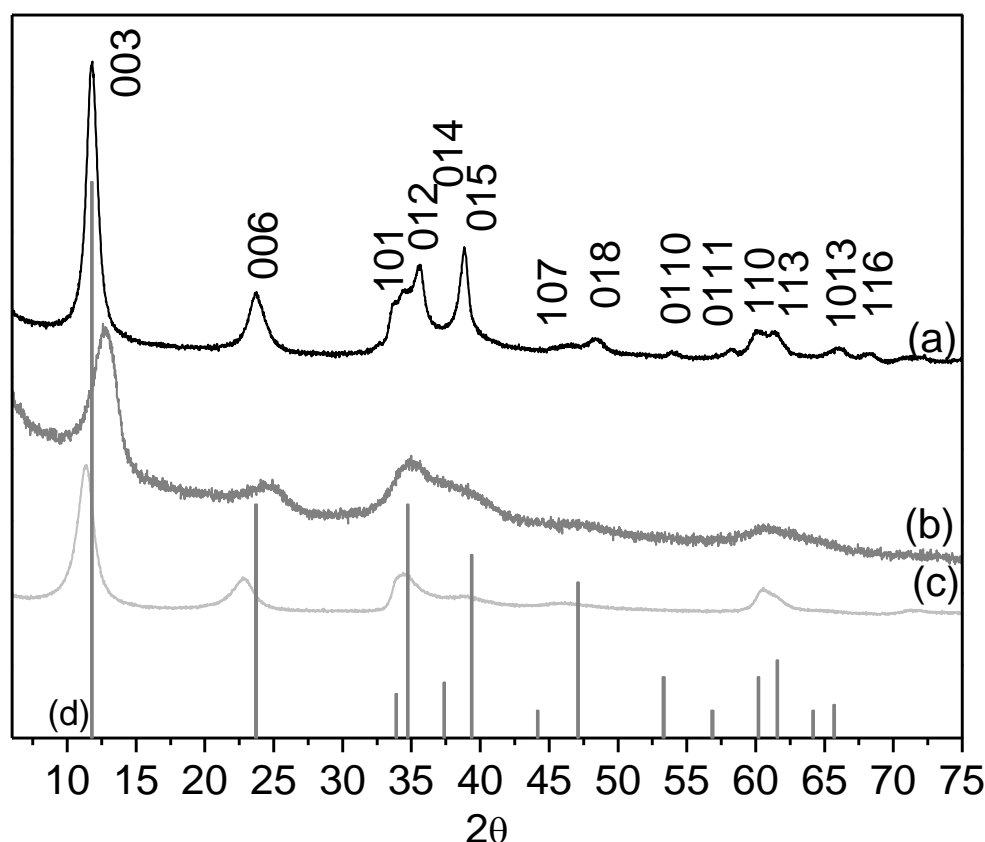


Figura 6.5: DRX dos precursores tipo HT. a) CZA19NH₄; b) CMA19NH₄; c) NZA19NH₄; d) HT-Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (ICDD 37-629)

A razão para isso é que esses cátions são muito pequenos ou muito grandes, para incorporação nos interstícios octaédricos das lamelas tipo brucita. Por essa razão, a incorporação de manganês em estruturas do tipo HT é tão difícil, sendo essa a possível razão para a baixa quantidade de metal Mn⁺² incorporado, conforme revelado nos resultado de ICP para esta série. É importante ressaltar que o perfil de difração obtido neste trabalho para os catalisadores CMA19 é semelhante ao obtido por Dula e colaboradores (2007), quando sintetizou a fase HT do tipo Mg-Mn-Al. Na Figura 6.6 a seguir, são apresentadas os difratogramas dos três materiais precursores, porém, preparados com materiais primas que contêm sódio no agente precipitante de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.1. Também esses materiais são comparados com o padrão HT-Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (ICDD 37-629). Não se observa uma diferença marcante com respeito ao grau de cristalinidade dos precursores, relacionado com a escolha do agente precipitante para as séries contendo níquel e/ou cobre quando comparados com os casos citados anteriormente, porém

sim na série que contém manganês. A reflexão correspondente ao plano d(110) para a amostra que contém manganês não foi visível ao DRX.

Comparando os parâmetros de célula $a(\text{Å})$ e $c(\text{Å})$ dos materiais das Figuras 6.5 e 6.6, verifica-se que os materiais preparados com matérias primas isenta de sódio, possibilitou a formação de estruturas do tipo HT com os valores destes parâmetro mais semelhantes a HT-MgAl, com exceção da NZA19 em ambos os casos.

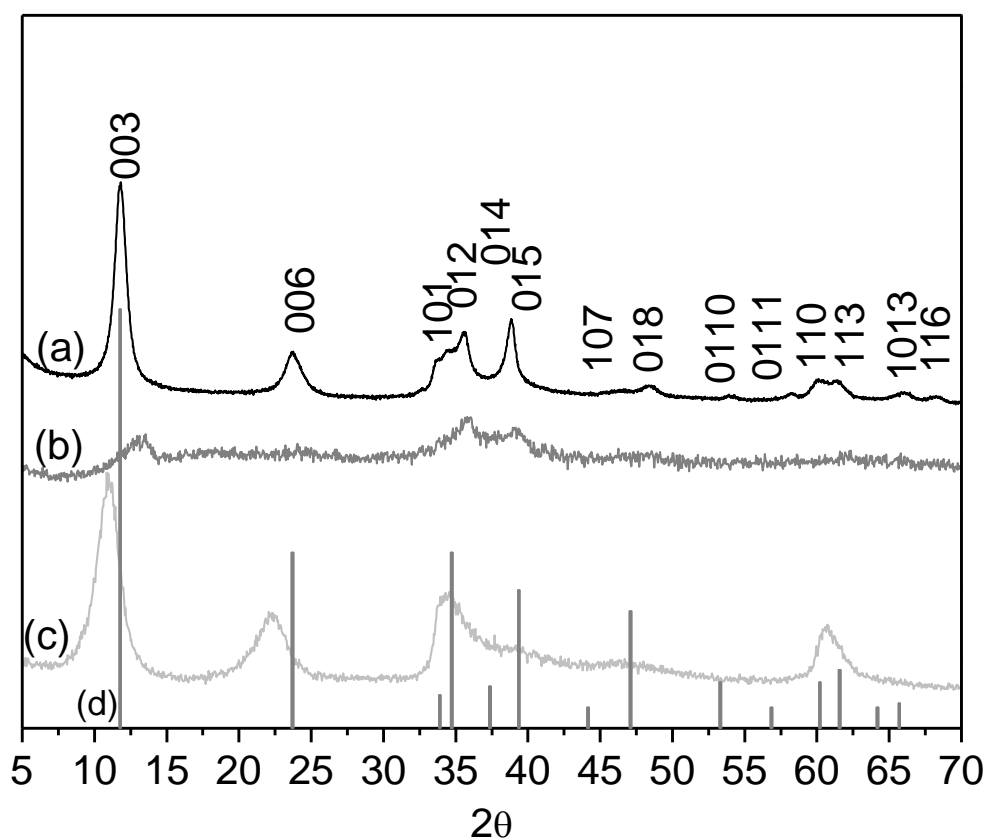


Figura 6.6: DRX dos precursores tipo HT: a) CZA19Na; b) CMA19Na; c) NZA19Na; d) HT- $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 37-629)

Nos materiais NZA19, foi observado que o parâmetro c foi significativamente maior que para todas as demais amostras. Este resultado pode ser correlacionado com os de infravermelho, que revelaram, para estes materiais, em especial para a amostra preparada com agente precipitante que contém sódio na composição, que não foi possível a remoção completa de nitrato na etapa de lavagem dos materiais ao final da síntese. A presença de NO_3^- juntamente com CO_3^{2-} no interior das galerias, pode acarretar um alargamento no espaçamento interlamelar, elevando o valor de $d(003)$ conforme é exibido na Tabela 6.2.

Devido à baixa cristalinidade das amostras CMA19 e às diferenças de cristalinidade destas amostras em função do agente precipitante, foi preparada uma série de hidrotalcitas com a mesma composição, empregando diferentes agentes de precipitação (isentos ou não de sódio), e diferentes faixas de pH de precipitação ($\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$ e $\text{pH} = 8,5 \pm 0,3$), a fim de investigar se esse resultado está relacionado somente com a escolha do agente precipitante ou também se relaciona com a faixa de pH de precipitação.

Tabela 6.2: Parâmetros da célula unitária a e c calculados a partir dos difratogramas de raios X dos materiais tipo hidrotalcita

Materiais	d (003) Å	d (110) Å	c (Å)	a (Å)
HT-MgAl	7,64	1,52	22,93	3,05
HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	7,51	1,53	22,53	3,07
CZA19NH ₄	7,50	1,54	22,50	3,07
CZA19Na	7,49	1,54	22,48	3,08
CMA19NH ₄	6,94	1,52	20,83	3,04
CMA19Na	6,67	não obs	20,00	não obs
NZA19NH ₄	7,80	1,53	23,39	3,05
NZA19Na	8,67	1,53	26,00	3,06

Os resultados são mostrados nos difratogramas dos precursores tipo HT-CMA19 na Figura 6.7. Claramente, nas sínteses realizadas com agentes precipitantes isentos de sódio, são obtidos materiais mais cristalinos do que os oriundos de precipitantes que contêm sódio. Ademais, a síntese realizada em faixa de pH mais baixo conduz a material livre de fases adicionais, como pode ser observado ao comparar os difratogramas “a” e “b” da Figura 6.7 abaixo, onde as fases adicionais são indicadas com asterisco.

Na Figura 6.8 são mostrados os difratogramas para os materiais CZA19 após calcinação a 673 K por 3 h, e padrões de CuO (ICSD: 67850) e ZnO (ICSD: 67848) (MARTINEZ, ROJAS & DALES, 1993) para identificação de formação dessas fases nas amostras calcinadas. Observa-se que a amostra CZA19Na é constituída de uma mistura de ZnO e CuO, enquanto na amostra obtida a partir do precursor preparado com precipitante isento de sódio, apenas reflexões provenientes do CuO são observadas. Em nenhuma das amostras da Figura 6.8 foi observada a formação de fase espinélio do tipo CuAl₂O₄ (ICSD: 172123) (O’NEILL, JAMES, DOLLASE, & REDFERN, 2005) ou do tipo ZnAl₂O₄ (ICSD: 94157) (LEVY, PAVESE, SANI, & PISCHEDDA, 2001).

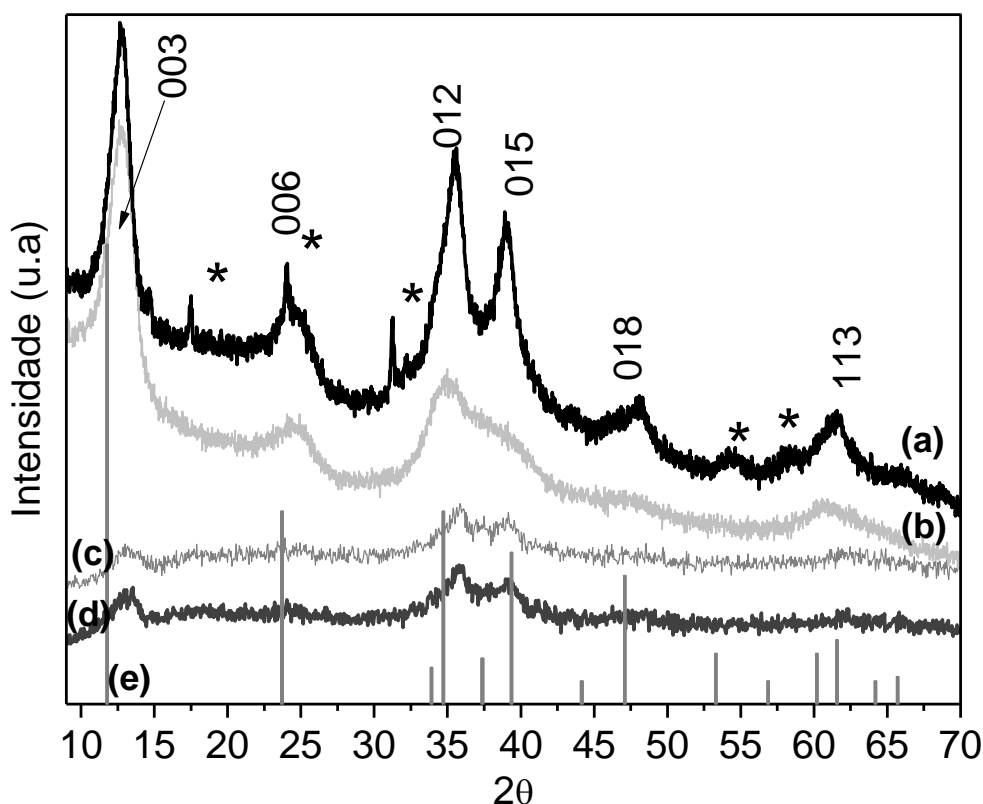


Figura 6.7: DRX da série CMA ($x = 0,19$ e $\text{Cu/Mn} = 2$), sintetizado com diferentes agentes de precipitação e faixas de pH de precipitação: (a) NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – $\text{pH} = 8,5 \pm 0,3$; (b) NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – $\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$; (c) NaOH e Na_2CO_3 – $\text{pH} = 8,5 \pm 0,3$; (d) NaOH e Na_2CO_3 – $\text{pH} = 6,3 \pm 0,3$; (e) Padrão HT- $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 37-629).

Na Figura 6.9 são apresentados os resultados de DRX para os materiais calcinados CMA19, preparados em diferentes faixas de pH e com diferentes agentes de precipitação.

Com exceção da amostra CMA19 NH_4 Calc, em todas as demais observam-se reflexões características do CuO, sem picos atribuíveis ao MnO. Já a amostra CMA19 NH_4 Calc foi essencialmente amorfa. Note-se que a hidrotalcita precursora respectiva foi a que apresentou o melhor compromisso entre cristalinidade e pureza de fase (conforme difratograma (b) na Figura 6.7).

Na Figura 6.10 são exibidos os difratogramas das amostras NZA19NaCalc (a) e NZA19 NH_4 Calc (b), ambas calcinadas a 773 K. Verifica-se a formação da fase NiO, com apenas traços da fase ZnO. Como nos casos anteriores, não há evidência para formação de fases tipo espinélio, NiAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4 .

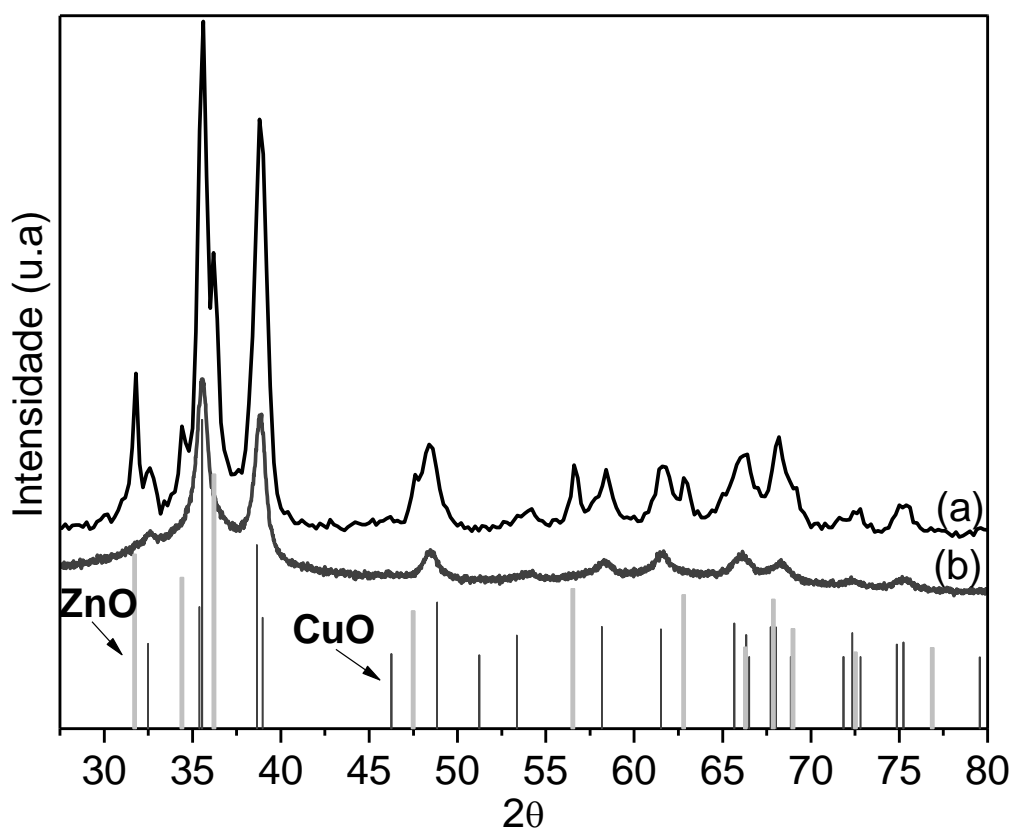


Figura 6.8: DRX de (a) CZA19NaCalc e (b) CZA19NH₄Calc. Ambas sintetizadas a $\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$. Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro

Na figura 6.11 são exibidos os padrões de difração para as séries com $0,5 \leq x \leq 0,8$ preparadas segundo a metodologia descrita em 4.2.1, para a segunda série de sínteses dos materiais, empregando precipitantes livres de sódio.

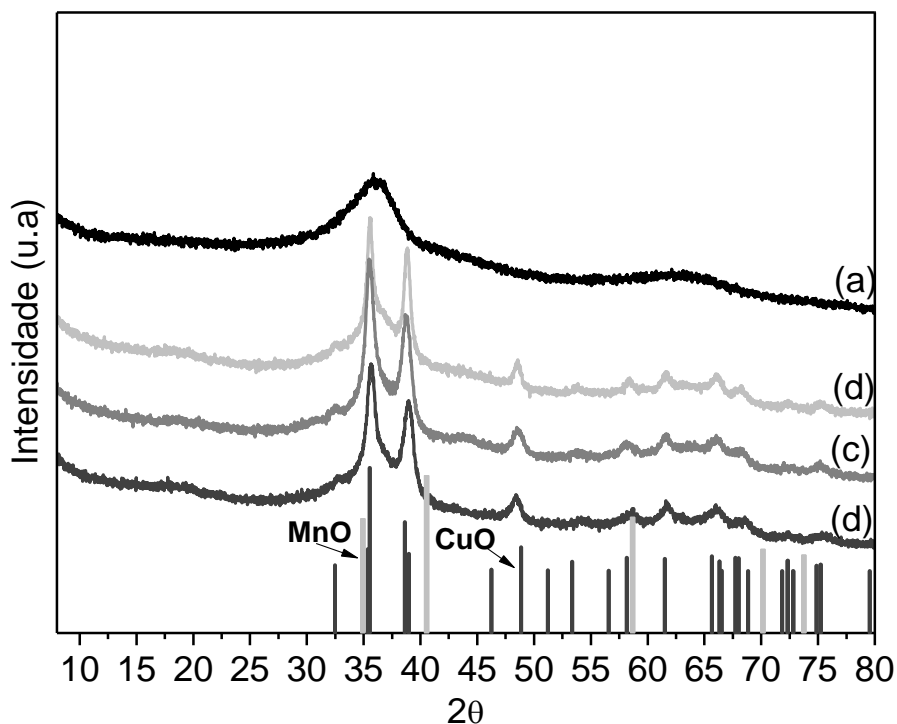


Figura 6.9: DRX de (a) CMA19NH₄Calc sintetizada a pH = 6,5 ± 0,3; e (b) CMA19NH₄Calc sintetizada a pH = 8,5 ± 0,3; (c) CMA19NaCalc sintetizada a pH = 6,5 ± 0,3; (d) CMA19NaCalc sintetizada a pH = 8,5 ± 0,3 e padrões de difração das fases CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e MnO (ICSD: 9864) em cinza.

No difratograma (a) observam-se as reflexões típicas de uma fase tipo hidrotalcita. As distâncias interplanares correspondentes às reflexões (003), (006) e (110), bem como as dimensões a e c da célula unitária são mostradas na Tabela 6.3. Observa-se uma contração da célula unitária, em relação à amostra CZA19NH₄ (conforme Tabela 6.2) que é compatível com o aumento da proporção de alumínio nas lamelas tipo brucita, como foi visto por Behrens e colaboradores (2010) ao sintetizarem hidrotalcitas de Cu,Zn e Al, com alto teor de alumínio.

O efeito do alumínio sobre o espaçamento interlamelar é justificado por Behrens e colaboradores (2010) pelo aumento da interação eletrostática entre as camadas que é reforçada pelo aumento da concentração do cátion trivalente (Al⁺³) na estrutura.

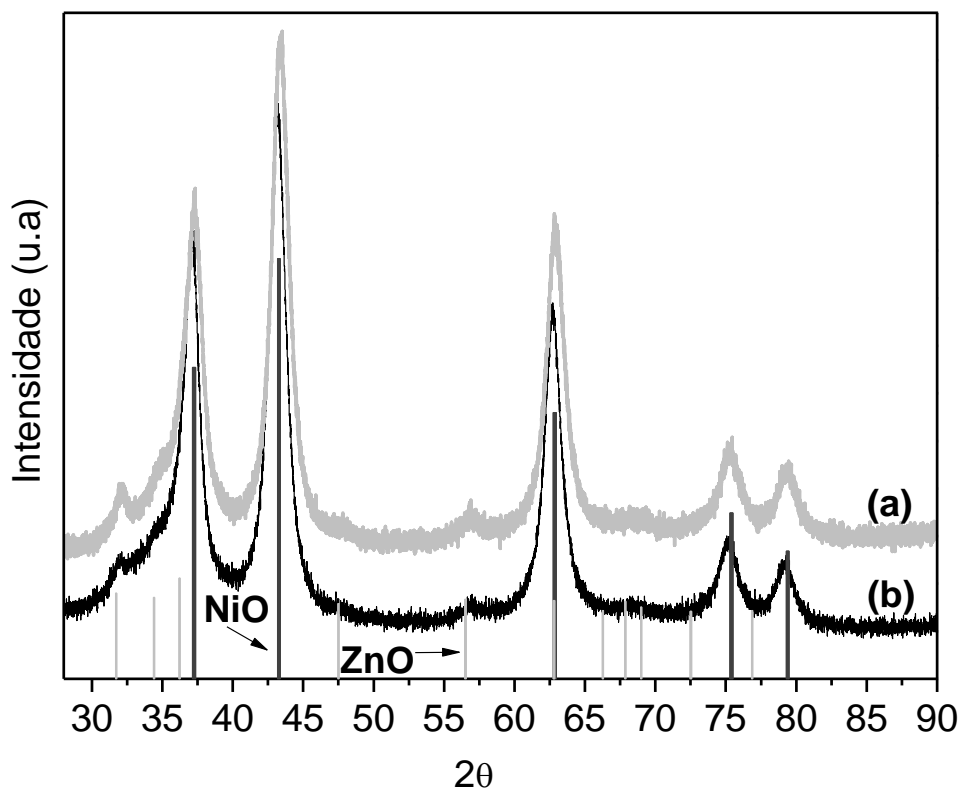


Figura 6.10: DRX de (a) NZA19NaCalc e (b) NZA19NH₄Calc, ambas calcinadas a 773 K.

É importante ressaltar que, mesmo com o $x_{Al^{+3}} > 0,33$, ainda foi possível obter a fase do tipo hidrotalcita livre de fase adicional. O mesmo não se pode afirmar para o difratograma do precursor em (c) da Figura 6.11, CZA80NH₄, onde se observa a formação de uma provável fase segregada de hidróxido de alumínio do tipo gibbsita, por comparação com o padrão correspondente em (d) (ICSD: 6162) (KSENOFONTOV & KABALOV, 2012; SAALFELD & WEDDE, 1974).

Na séries CZA preparadas com matérias primas contendo sódio (Figura 6.12), também são obtidas reflexões típicas de materiais tipo hidrotalcita, correspondentes ao padrão HT-Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (ICDD 37-629).

O material CZA50Na foi o mais cristalino obtido no presente trabalho, além de isento de outras fases contaminantes. Mesmo no material com fração molar de $x_{Al^{+3}} = 0,8$ não se observa qualquer outra fase adicional, embora a cristalinidade (proporção de material cristalino) tenha sido muito baixa. Isto indica que esta amostra é constituída, em grande parte, de material amorfo aos raios X.

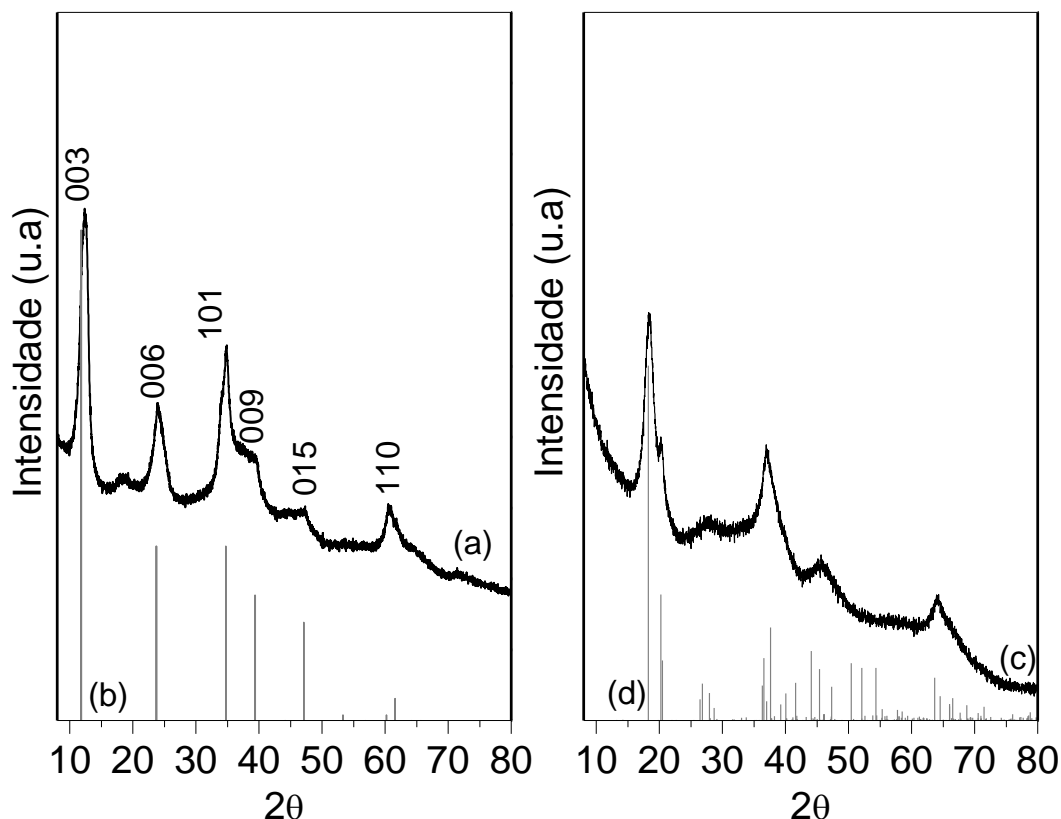


Figura 6.11: DRX dos materiais precursores: a) CZA50NH₄; b) Padrão HT-Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (ICDD 37-629), c) CZA80NH₄ e (d) Padrão de gibbsita [Al(OH)₃](ICSD: 6162).

A Tabela 6.3 demonstra que, na série preparada com sódio, mesmo elevando-se a concentração de alumínio, não é observada uma diminuição no espaçamento $d(003)$ e $d(006)$. No entanto, há uma contração no parâmetro a , em relação à amostra CZA19NH₄ (Tabela 6.2), consistente com a incorporação de alumínio nas lamelas tipo brucita.

Na Figura 6.13 são exibidos os difratogramas dos materiais calcinados obtidos de fontes isentas de sódio. Não são observadas reflexões atribuíveis ao CuO ou ao ZnO, sendo visível somente reflexões correspondentes a uma γ -Al₂O₃ (ICSD: 95302) (GUTIÉRREZ, TAGA, & JOHANSSON, 2001) com baixo grau de cristalinidade. Na Figura 6.14, são expostos os difratogramas para as séries preparadas com precipitantes à base de sódio, onde não é observada a fase γ -Al₂O₃.

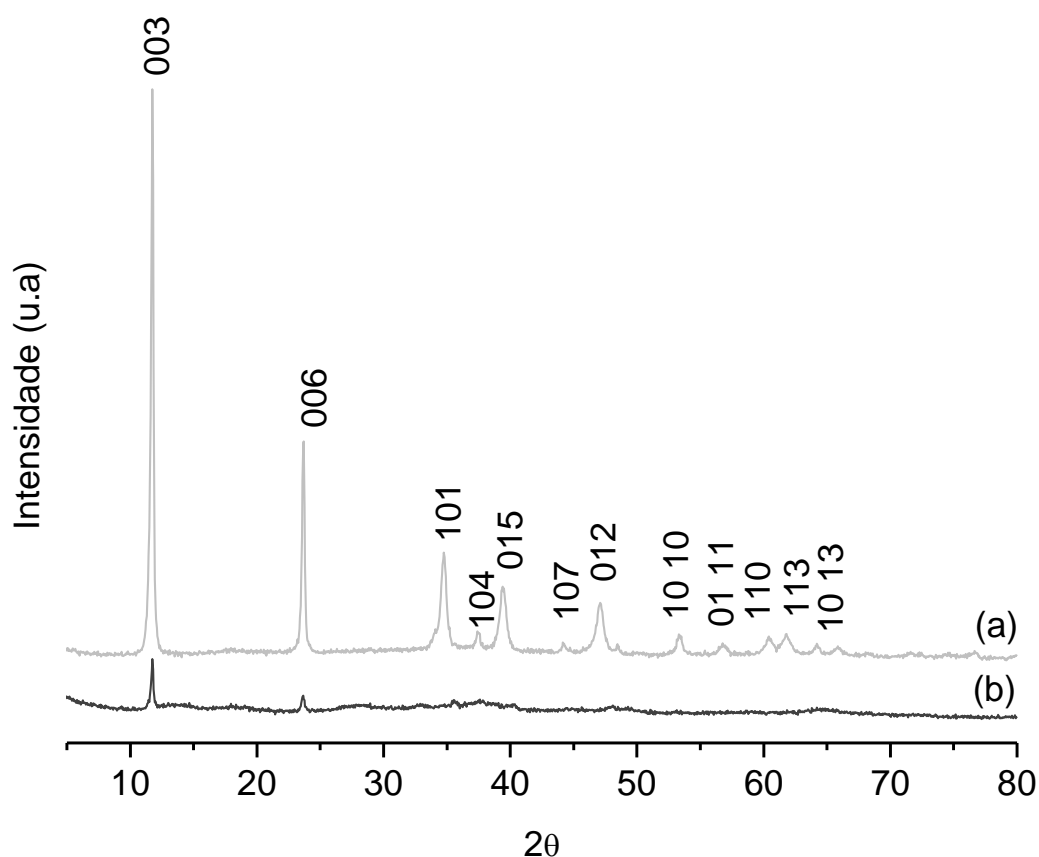


Figura 6.12: DRX dos materiais precursores: a) CZA50Na e b) CZA80Na

Tabela 6.3: Parâmetros da célula unitária a e c calculados a partir dos difratogramas de raios X dos materiais das Figuras 6.11 e 6.12

Material	$d(003)$ Å	$d(006)$ Å	$d(110)$ Å	c (Å)	a (Å)
HT-MgAl	7,64	3,80	1,52	22,93	3,05
HT-Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	7,51	3,74	1,53	22,53	3,07
CZA50NH ₄	7,12	3,69	1,52	21,36	3,05
CZA80NH ₄	-	-	-	-	-
CZA50Na	7,52	3,75	1,53	22,58	3,06
CZA80Na	7,62	3,76	-	22,86	-

Nesta série (Figura 6.14) é visível somente a fase correspondente ao CuO na CZA80Na. Na calcinação do precursor CZA50Na, é obtida uma fase completamente amorfa como mostrado na Figura 6.14b.

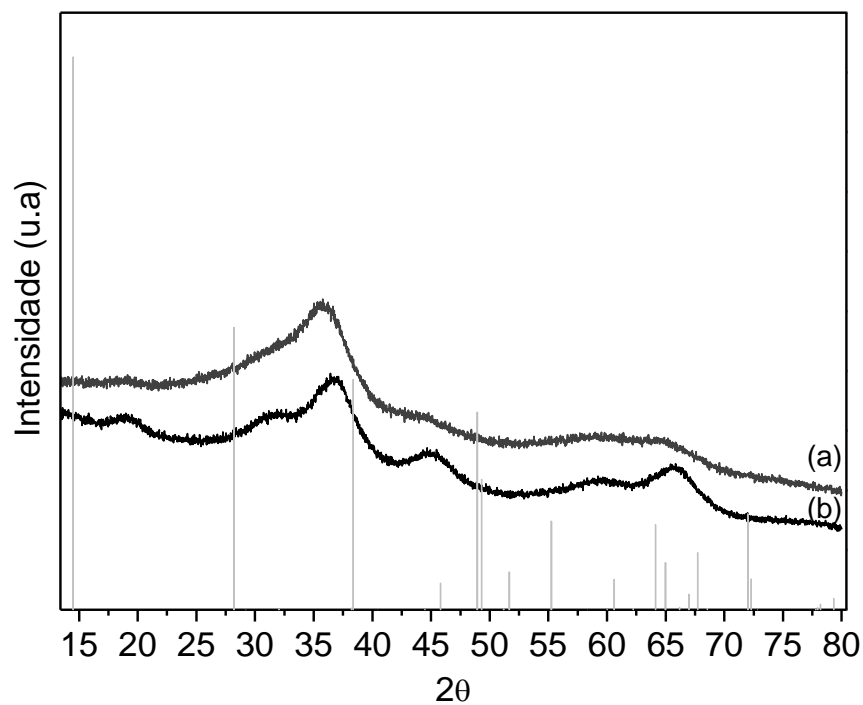


Figura 6.13:DRX dos precursores tipo HT após calcinação. a) CZA80NH₄; b) CZA50NH₄, c) Padrão de γ -Al₂O₃ (ICSD: 95302)

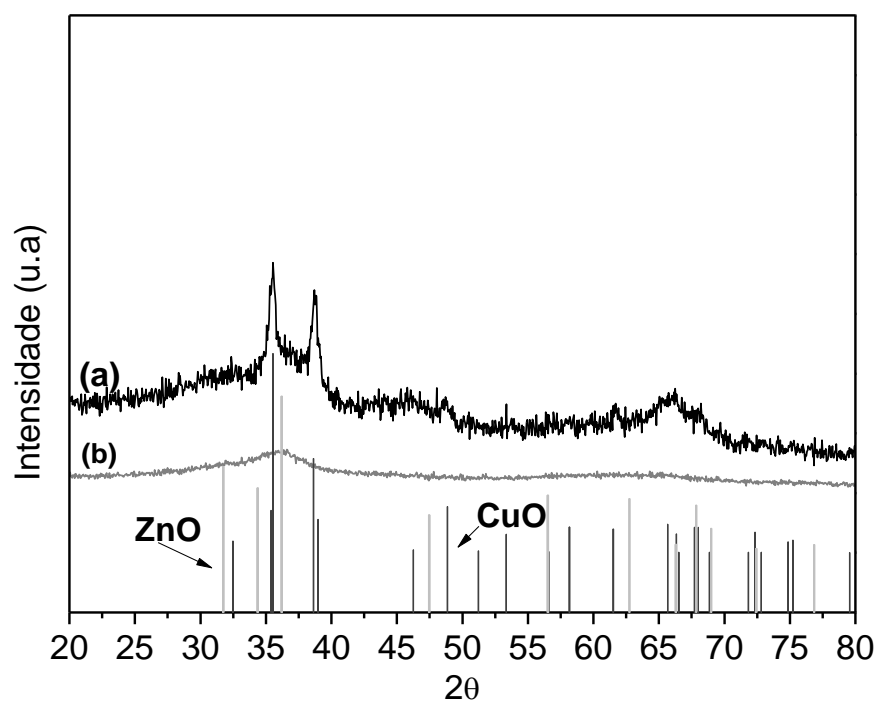


Figura 6.14:DRX dos precursores tipo HT após calcinação. a) CZA80Na; b) CZA50Na, e Padrões de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro e CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro

6.2.5 Resultados de DRX dos materiais reduzidos e passivados

Na Figura 6.15 são apresentados os perfis de DRX para os materiais passivados referentes aos catalisadores com $x = 0,19$ como descrito na parte experimental 4.2.1 e 4.2.2. Nestas figuras, também são mostrados os respectivos padrões de difração dos precursores calcinados para cada caso. Nota-se que os difratogramas de todos os materiais passivados que contêm cobre apresentam os picos característicos do cobre metálico (ICSD 53755) (OTTE, 1961), com forte diminuição de intensidade das reflexões correspondentes ao óxido precursor. Já na amostra que contém níquel, aparecem tanto as reflexões características do níquel metálico (ICSD: 64989), como do óxido de níquel II.

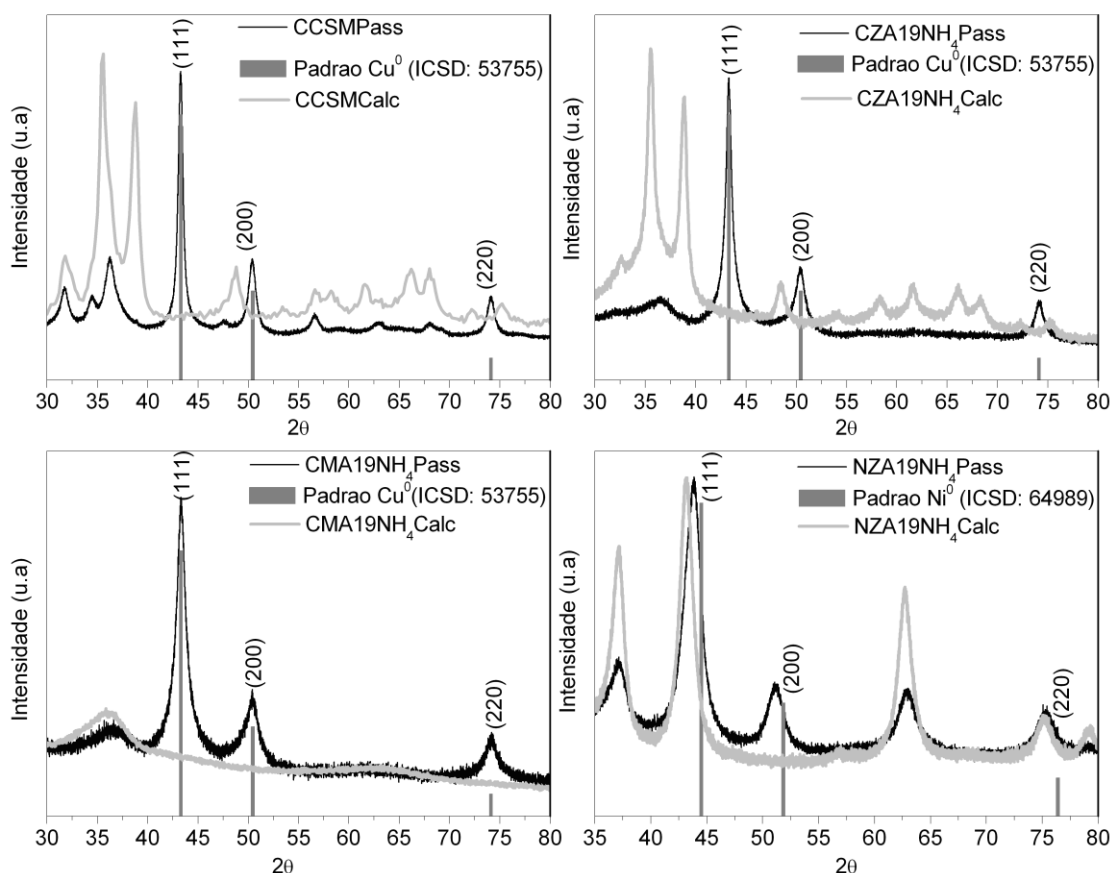


Figura 6.15: DRX dos materiais antes e depois da passivação e os padrões de cobre metálico e níquel metálico

Para o catalisador obtido por impregnação, também é observada uma boa correspondência com o padrão de Cu^0 (ICSD 53755) conforme é exibido na Figura 6.16 (b), com uma pequena proporção de reflexões advindas do precursor calcinado (Figura 6.16(a)). Os padrões de CuO (ICSD: 67850) e ZnO (ICSD: 67848) também são exibidos para efeito de comparação. As reflexões observadas no catalisador calcinado obtido por impregnação não

coincidem com as do CuO ou do ZnO. Provavelmente, trata-se da formação de uma solução sólida entre estes óxidos, obtida após calcinação. (6.16a).

Nos materiais com maior teor de alumínio, somente no que tem $x = 0,8$ preparado com amônia não foi possível visualizar a fase de Cu^0 (Figura 6.17) pela técnica de DRX. É possível que, durante o preparo da amostra, o cobre metálico presente tenha sofrido oxidação. Por essa razão, verifica-se um perfil idêntico ao do material calcinado. Nos demais materiais foi possível distinguir a fase Cu^0 .

Na Tabela 6.4 são exibidos os resultados de diâmetro de partícula determinados pela equação de Scherrer, como descrito no item 4.3.2 da parte Experimental.

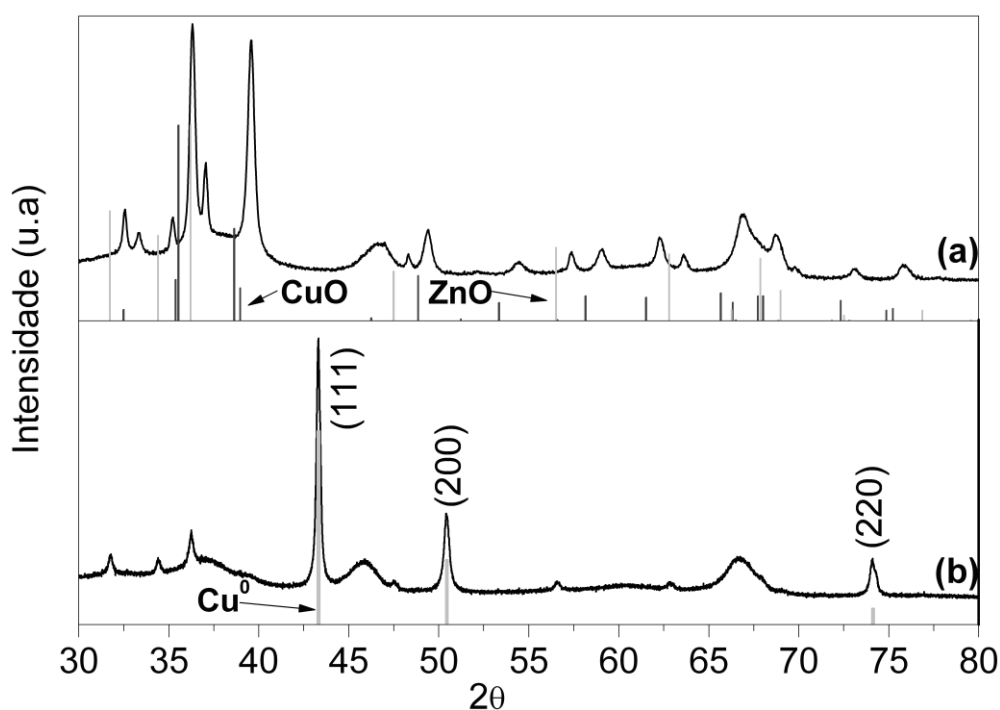


Figura 6.16: DRX do catalisador obtido por impregnação (a) antes (CuO-ZnO/AlCalc) e (b) depois (CuO-ZnO/AlPass) da redução e passivação; e os padrões das fases de ZnO (ICSD: 67848) em cinza claro, CuO (ICSD: 67850) em cinza escuro e cobre metálico Cu^0 (ICSD 53755) em cinza claro em (b)

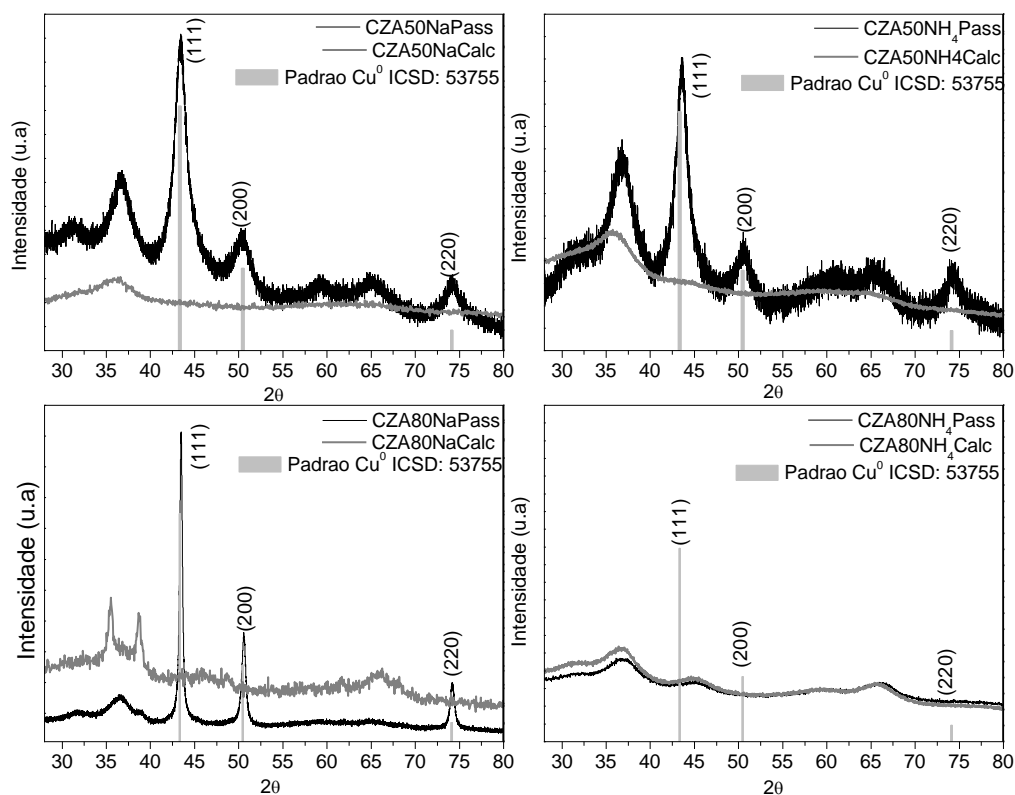


Figura 6.17: DRX dos materiais calcinados e após redução e passivação, com $0,5 \leq x \leq 0,8$, e os padrões das fases de cobre metálico Cu^0 (ICSD 53755)

Tabela 6.4: Diâmetro de partícula de Cu dos materiais passivados

Catalisadores	Dp (nm) ^a
CCSMPass	18
CZA19NH ₄ Pass	14
CMA19NH ₄ Pass	11
CZA50NH ₄ Pass	6,0
CZA50NaPass	6,0
CZA80NH ₄ Pass	não obs.
CZA80NaPass	30
CuO-ZnO/AlPass	57

^bEstimado a partir da reflexão (111) do Cu^0 ($2\theta \approx 43,29^\circ$)

Constata-se que nos materiais com $x = 0,19$, ou seja, de composição similar ao CCSM, foram obtidas partículas de Cu^0 ligeiramente menores, em comparação com o comercial (CCSM). Por outro lado, não foi possível determinar o tamanho de partícula de Ni^0 em razão de não ter sido possível obter uma correspondência adequada com o respectivo padrão desta

fase. Possivelmente o material sofreu oxidação durante o preparo para este tipo de análise no DRX, como ocorreu com a CZA80NH₄Pass. No catalisador obtido por impregnação, nota-se que o diâmetro de partícula de Cu^o foi bem superior aos de todos os demais materiais estudados neste trabalho, seguido do catalisador CZA80NaPass. Para os catalisadores oriundos de precursores do tipo hidrotalcita com $x = 0,5$, verifica-se um diâmetro de partícula inferior ao de CCSM e aos de todos os demais materiais deste trabalho.

6.2.6 Resultados de área específica

Na Figura 6.18 são exibidas as isotermas de fisissorção de N₂ do catalisador obtido por impregnação e dos materiais com $x = 0,19$. Com base nas recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (SING, 1985), a isoterma para o catalisador CuO-ZnO/Al é típica de materiais mesoporosos, ou seja, uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC. A presença do laço de histerese no ciclo de adsorção-dessorção é associada com a ocorrência de condensação capilar nos poros deste material. Este laço de histerese é classificado de acordo com a IUPAC como sendo do tipo H1, que é típica de materiais com presença de canais de poros cilíndricos bem definidos ou de aglomerados de partículas de tamanhos uniformes (SING, 1985). Este catalisador apresenta uma distribuição de poros monomodal (Figura 6.19), sendo o diâmetro médio determinado a partir de 4V/A (conforme o item 4.3.5) e apresentado na Tabela 6.5.

Para os materiais do tipo CZA19, as isotermas apresentadas na Figura 6.19 são classificadas como do tipo IV, porém, apresentam diferenças entre si quanto à forma do laço de histerese. O catalisador preparado com amônia possui um perfil de isoterma muito semelhante ao CCSM apresentado no anexo 6, com laço de histerese próximo à classificação H3 da IUPAC (SING, 1985), correspondente a condensação capilar entre partículas lamelares. Já a amostra preparada com sódio apresenta um laço de histerese que não se encaixa nos tipos descritos na publicação da IUPAC, porém parece ser devido a uma combinação de laços de histerese dos tipos H1 e/ou H2. As diferenças entre as isotermas podem ser associadas com a escolha do agente de precipitação, pois, em ambos os casos, os resultados de ICP (Tabela 6.1) revelam que essas amostras contêm a mesma quantidade de alumínio na composição.

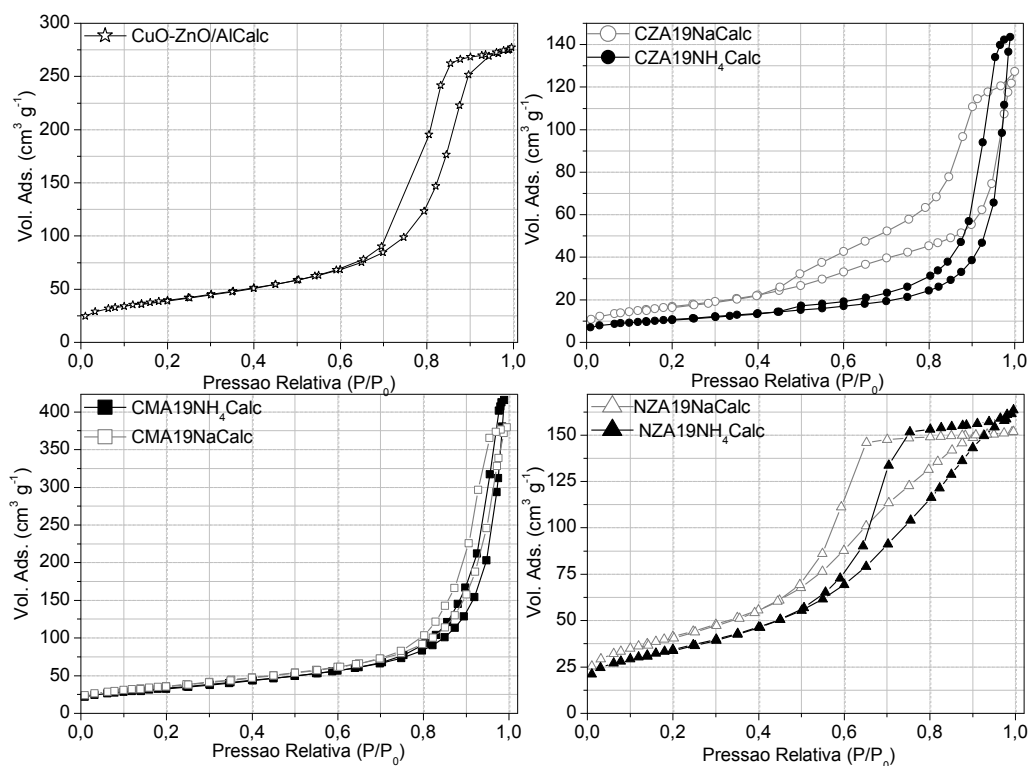


Figura 6.18: Isotermas de adsorção-dessorção das amostras calcinadas

Estas diferenças também são aparentes nas distribuições de tamanho de poros mostradas na Figura. 6.19 para estes materiais. A amostra CZA19Na também apresenta uma distribuição de poros predominantemente mono-modal e relativamente estreita (Figura 6.19), diferentemente da amostra preparada com amônia, que apresenta uma distribuição bimodal e bastante larga.

Os materiais do tipo CMA19 possuem o mesmo tipo de isoterma (do tipo IV) e também o mesmo laço de histerese, (tipo H3) (Figura 6.19) semelhante ao apresentado pela amostra CZA19NH₄. Ambos os materiais apresentaram isotermas muito similares às do catalisador CCSM (anexo 6). Para os materiais do tipo CMA19, em ambos os casos, a distribuição de volume de poros é bimodal, apresentando poros na região de pequenos (1-2 nm de raio) e grandes (2-60) mesoporos (HABER, 1991; SING, 1985) (Figura 6.19).

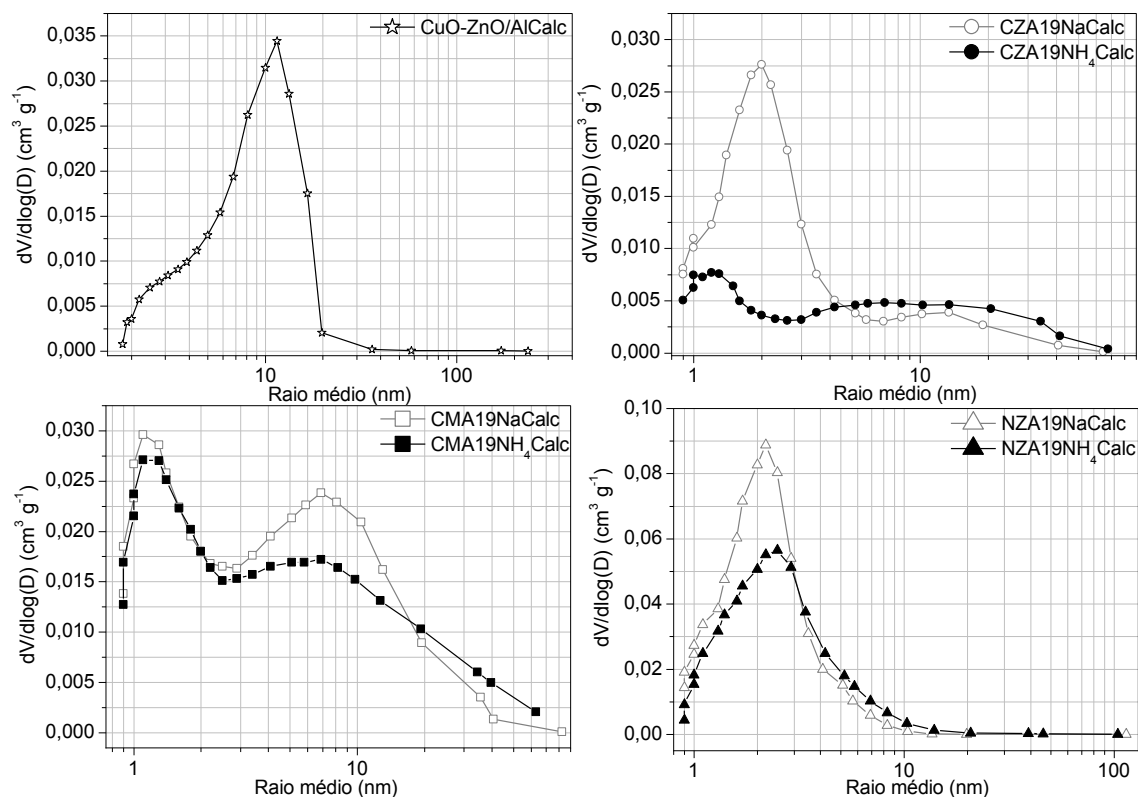


Figura 6.19: Distribuição de tamanho de poros dos materiais com $x = 0,19$ e catalisador obtido por impregnação

Nos materiais do tipo NZA19, repete-se o fenômeno visto nos pares de materiais CZA19 e na CMA19, já que as isotermas e distribuições de tamanho de poros são semelhantes entre si, isto é, independentes do tipo de agente precipitante usado na síntese. Ambas exibem isotermas do tipo IV, porém neste caso os laços de histerese são do tipo H2, característicos de géis com sistemas de poros interconectados ou materiais contendo poros tipo tinteiro (Figura 6.19). As distribuições de volume de poros foram monomodais em ambas as amostras.

Na Figura 6.20 são apresentadas as isotermas de adsorção e as respectivas distribuições de volume de poros para os catalisadores preparados com maior teor de alumínio na composição. Verifica-se que as isotermas são todas do tipo IV. Os laços de histerese dos materiais CZA50 são do tipo H3 e os dos materiais CZA80 são do tipo H2. Confirma-se, portanto, que, em geral, é a composição da hidrotalcita precursora, e não o agente precipitante utilizado para obtê-la, o principal condicionante das isotermas de adsorção e, portanto, do tipo de textura dos materiais obtidos.

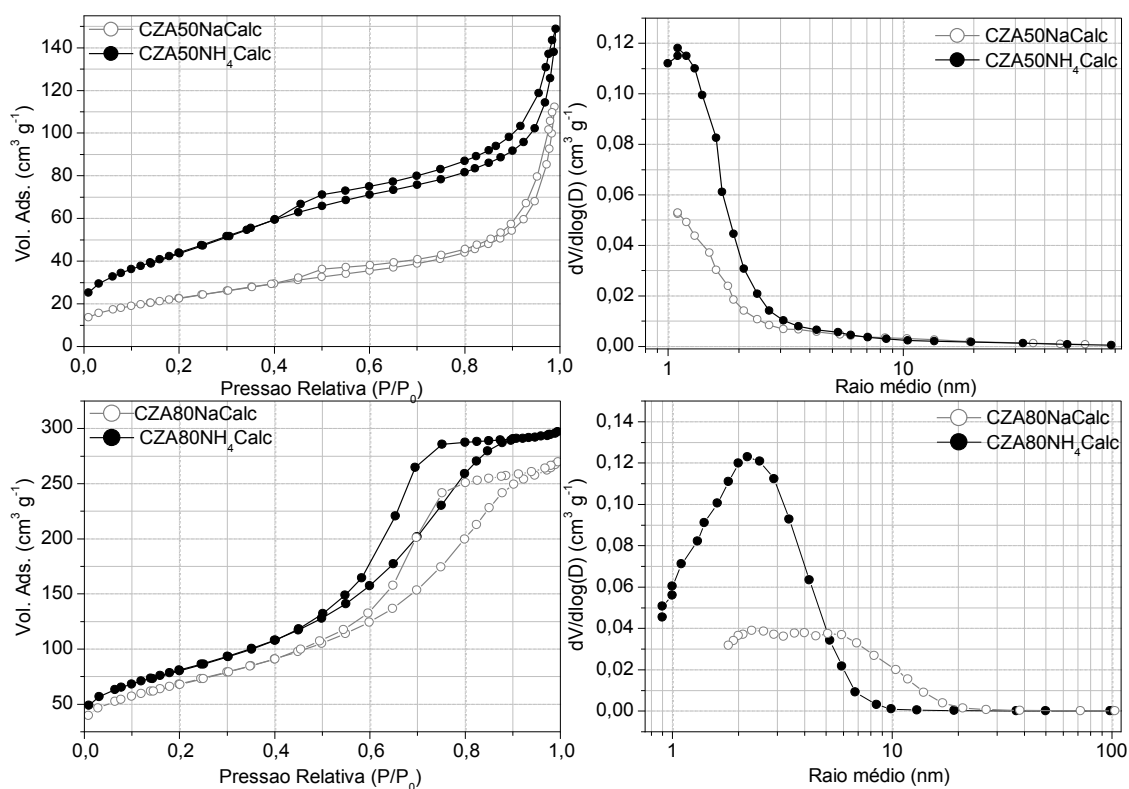


Figura 6.20: Isotermas de adsorção e distribuição de tamanho de poros dos materiais com alto conteúdo de alumínio.

Tabela 6.5: Área específica (S_{BET}), volume e diâmetro médio de poros dos materiais calcinados

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^a	Diâmetro médio nm ^b
CuO-ZnO/AlCalc	142	0,43	10,4
CZA19NH ₄ Calc	39	0,22	11,5
CZA19NaCalc	60	0,19	5,5
CMA19NH ₄ Calc	118	0,64	9,8
CMA19NaCalc	128	0,59	7,9
NZA19NH ₄ Calc	105	0,25	4,2
NZA19NaCalc	148	0,24	3,2
CZA50NH ₄ Calc	161	0,24	3,0
CZA50NaCalc	188	0,18	4,5
CZA80NH ₄ Calc	292	0,47	2,7
CZA80NaCalc	248	0,42	6,5

^aValor cumulativo tomando o ramo de adsorção pelo método de BJH (faixa de $0,85 < r < 150 \text{nm}$); ^bCalculado a partir de $4V/A$

A Tabela 6.5 são indicados os valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros de todos os materiais apresentados nesta seção. De um modo geral, os materiais oriundos de hidrotalcitas preparadas usando agentes precipitantes contendo sódio, produziram óxidos mistos com maior área específica, quando comparados com os catalisadores correspondentes preparados com agentes precipitantes livres de sódio. A exceção foram os catalisadores CZA80Calc, em que o comportamento foi inverso.

6.2.7 Resultados de adsorção de CO₂ por método de pulsos

O objetivo desta caracterização é obter informações sobre a basicidade superficial dos materiais reduzidos, especialmente o efeito do agente precipitante nesta característica.

No anexo 7, são exibidos, à guisa de exemplo, os perfis de quimissorção de CO₂ por pulso para os óxidos reduzidos *in-situ* e cujos precursores foram preparados por impregnação e por co-precipitação usando amônia ($x = 0,19$). Em ambos os casos verifica-se que 10 pulsos são suficientes para completa saturação da superfície destes materiais com CO₂. Os perfis para os demais materiais com maiores teores de alumínio e o catalisador preparado por impregnação, são mostrados no anexo 7.

Na Tabela 6.6 são exibidos os resultados de consumo total de CO₂, pelo método de pulsos, em $\mu\text{mol g}^{-1}$. Observam-se diferenças consideráveis entre os materiais, em termos de basicidade por unidade de massa. Todos os materiais desta série caracterizados por quimissorção por pulso de CO₂ foram obtidos com agentes precipitantes isentos de sódio. No entanto, estas basicidades foram consideravelmente inferiores à do catalisador CCSM, que contém sódio em sua composição, conforme apresentado no capítulo anterior.

Na série de materiais com maior teor de alumínio pode-se observar claramente o efeito da presença ou não de sódio no agente precipitante. O uso de precipitante contendo sódio conduziu a aumento significativo na densidade de sítios básicos. O catalisador CuO-ZnO/Al, preparado por impregnação, empregando matérias-primas livres de sódio, apresentou densidade de sítios básicos semelhante às dos catalisadores obtidos a partir de hidrotalcitas livres de sódio com $x > 0,19$.

Tabela 6.6: Consumo de CO₂ dos catalisadores reduzidos *in-situ*

Catalisadores	Cons. de CO ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
CZA19NH ₄ Red	12,6
CMA19NH ₄ Red	39,4
NZA19NH ₄ Red	43,0
CZA50NH ₄ Red	25,9
CZA50NaRed	35,2
CZA80NH ₄ Red	88,1
CZA80NaRed	148
CuO-ZnO/AlRed	36,6

6.2.8 Resultados de dessorção termoprogramada (TPD) de NH₃

Na Tabela 6.7 são apresentados os dados de TPD de NH₃ para os catalisadores provenientes de hidrotalcita e para o material obtido por impregnação. Os catalisadores contendo maior quantidade de alumínio exibiram uma acidez maior. Os preparados a partir de precursores livres de sódio tiveram acidez ligeiramente maior. Isto corrobora a ideia de que o sódio titula os sítios ácidos provenientes das fases de alumínio presentes nos catalisadores. Os perfis de TPD dos materiais da Tabela 6.7, se encontram no Anexo 8.

Tabela 6.7 – Quantidade de NH₃ dessorvida no TPD

Catalisador	Quantidade de NH ₃ dessorv. no TPD ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
CZA19NH ₄ Red	140
CMA19NH ₄ Red	153
NZA19NH ₄ Red	143
CZA50NH ₄ Red	241
CZA50NaRed	190
CZA80NH ₄ Red	328
CZA80NaRed	316
CuO-ZnO/AlRed	281

6.2.9 Resultados de TPR e área metálica

6.2.9.1 Materiais que contêm cobre na composição

Na Figura 6.21 são exibidos os perfis de TPR até 540 K dos materiais calcinados que contêm cobre. Para o catalisador CMA19NH₄Calc, observa-se que a redução ocorre em uma única etapa, com um máximo de taxa de redução na temperatura final da programação. Isto indica que a redução não foi completa durante a rampa de aumento de temperatura no TPR.

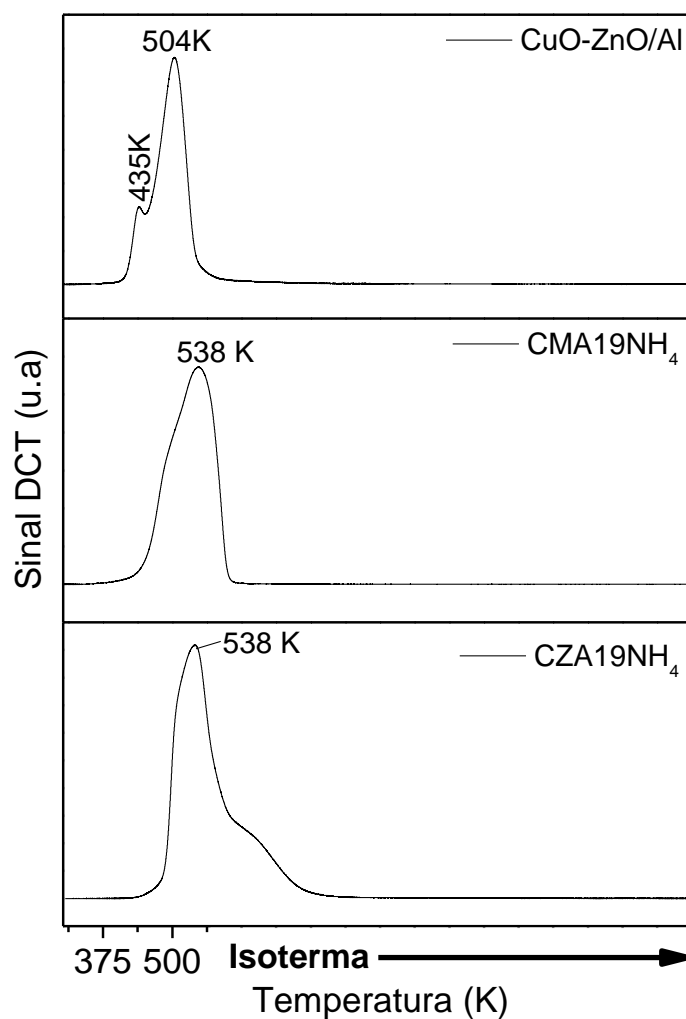


Figura 6.21: Perfis de TPR dos materiais calcinados contendo cobre ($x = 0,19$) e catalisador obtido por impregnação (CuO-ZnO/Al)

No entanto, os dados mostrados na Tabela 6.8 indicam que, neste material, praticamente todo o cobre é reduzido a cobre metálico, quando se compara o consumo experimental obtido pelo TPR com o consumo teórico calculado a partir da composição química determinada por ICP (Tabela 6.1). Portanto, a redução do cobre completou-se durante a etapa isotérmica posterior à rampa de temperatura. Esse perfil de redutibilidade foi semelhante ao de CCSM, apresentado no capítulo anterior (Figura 5.4).

No catalisador CuO-ZnO/AlCalc são observados dois picos de redução. Uma vez que não existe uma relação de 1:1 entre as intensidades dos dois picos, a existência dos dois máximos deve estar relacionada a diferentes graus de interação do CuO com o suporte, ou a diferentes tamanhos de partícula, e não à redução em duas etapas. Segundo a literatura, a redução do CuO ocorre em uma única etapa (GENTRY, HURST, & JONES, 1981; KURR et al., 2008), conforme discutido para CCSM no capítulo anterior. Esse fenômeno foi visto por alguns autores ao realizarem experimentos de redução por temperatura programada em catalisadores do tipo CuO-ZnO-Al₂O₃ (ROBINSON & MOL, 1991; VENUGOPAL et al., 2009). Neste catalisador, a redução do cobre foi de ca. 80%, segundo os dados da Tabela 6.8.

Em CZA19NH₄Calc, o máximo de taxa de redução também ocorreu na temperatura final da rampa de temperatura, porém, segundo os dados da Tabela 6.8, o grau de redução do cobre, ao fim da etapa isotérmica, foi de 90%.

Os TPR's de titulação do oxigênio adsorvido durante o pulso de N₂O foi realizado conforme detalhado no item 4.3.8 da parte experimental. Os perfis para os catalisadores contendo cobre com $x = 0,19$ e o preparado a partir da impregnação são exibidos na Figura 6.22. Em todos os materiais, nota-se um sinal negativo no DCT. Isso foi associado a dessorção de H₂ adsorvido na etapa inicial isotérmica do TPR de titulação, já que inicialmente o sistema permanece sob fluxo de H₂ à temperatura ambiente antes de se iniciar a rampa de temperatura. Durante essa etapa é possível que o H₂ se adsorva fracamente na superfície do Cu₂O ou Cu⁰. Com a evolução da temperatura, este H₂ é dessorvido, gerando um sinal negativo no DCT. Esse fenômeno foi observado em todos os catalisadores nesse experimento.

Também em todos os materiais, há duas regiões de redução, uma abaixo de ca. 450 K e outra acima desta temperatura. Propõe-se que a primeira região, onde ocorre a maior parte da redução, está associada a oxigênio quimissorvido na superfície de partículas metálicas de cobre, enquanto a segunda região pode ter a contribuição de oxigênio quimissorvido sobre espécies de cobre, como Cu⁺, estabilizadas por interação com a matriz de óxido de zinco. Já foi proposto que espécies deste tipo são as responsáveis pela reação de síntese do metanol (KANAI et al., 1996; SPENCER, 1999). Note-se que esta redução a alta temperatura foi

menos importante no catalisador CMA19NH₄Red, que foi o único completamente reduzido durante o primeiro TPR.

O perfil do TPR de titulação na amostra de CuO-ZnO/Al revela-se mais complexo que o das demais amostras (Figura 6.22).

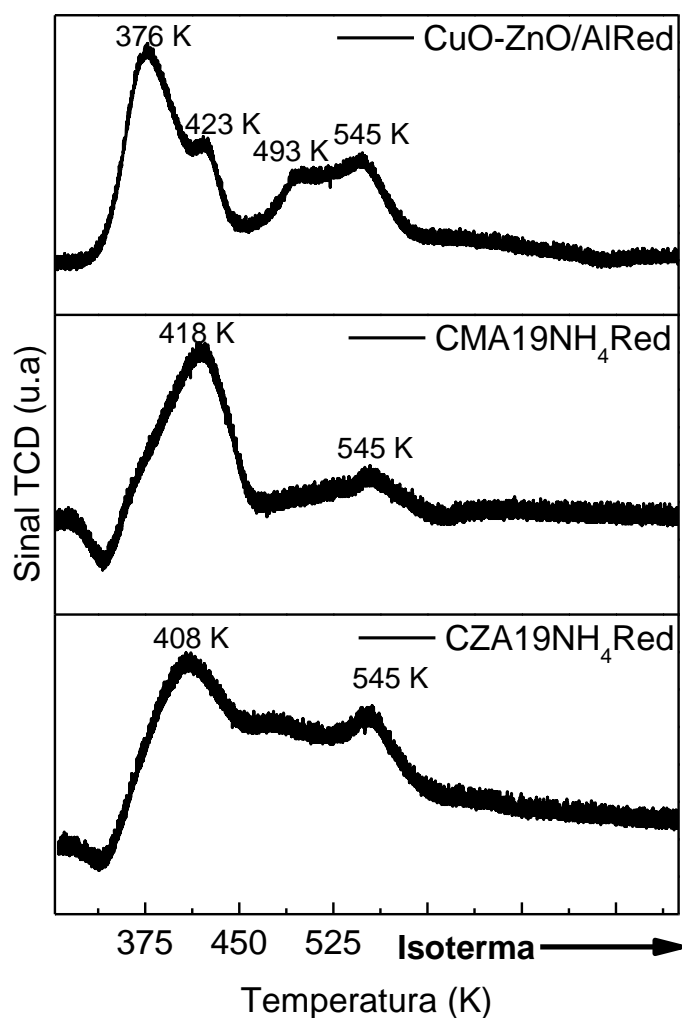


Figura 6.22: Perfis de TPR após um pulso de N₂O dos catalisadores reduzidos *in-situ* contendo cobre ($x = 0,19$), e do catalisador proveniente da impregnação

Observa-se o pico principal de redução a 376 K, junto com outro a 423 K. Isto é coerente com o primeiro TPR para este catalisador, onde se observou a presença de mais de uma espécie de cobre. No entanto, ao se observar a proporção relativa entre os picos, pareceria que a espécie formada no primeiro processo de redução no TPR inicial, é a responsável pelo segundo pico no TPR de titulação, e vice-versa.

Na Figura 6.23 são exibidos os perfis do primeiro TPR para os materiais obtidos a partir de hidrotalcitas com maior teor de alumínio na composição. Nota-se uma redução em

duas etapas na amostra CZA50NH₄Calc. Em CZA80NH₄Calc o pico de redução é bastante estreito, indicando que está sendo reduzida um espécie bem determinada de cobre. O perfil de redução para CZA50Na é similar ao do material correspondente isento de sódio, porém não houve resolução dos eventos de redução.

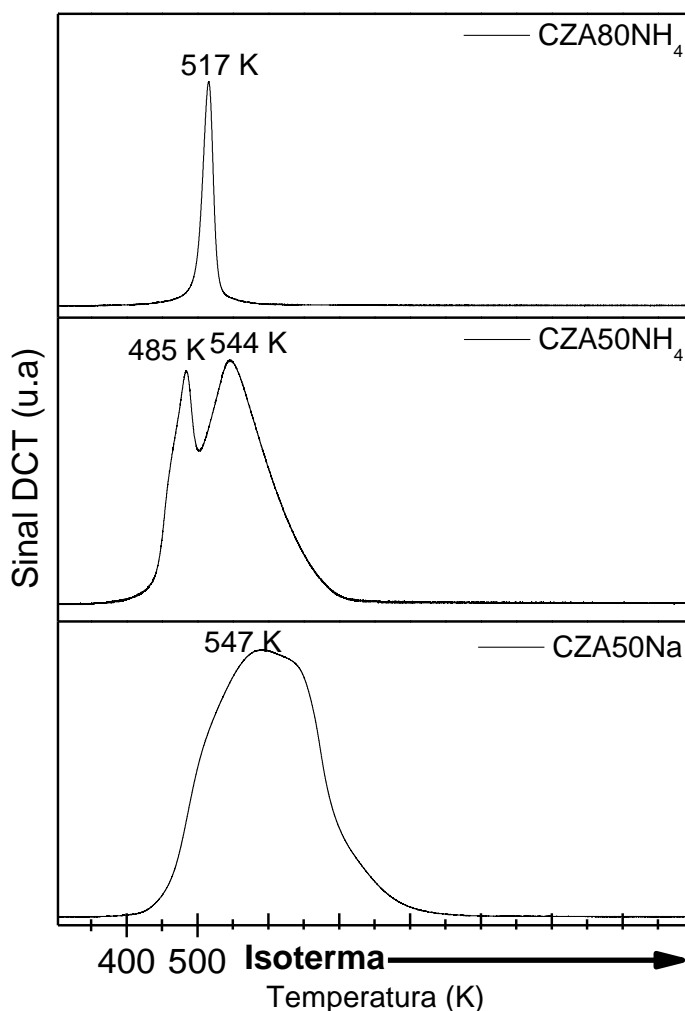


Figura 6.23: Perfis do primeiro TPR dos materiais calcinados contendo cobre e alta razão de alumínio preparados na presença e na ausência de sódio

O consumo de hidrogênio em CZA50NH₄Calc é compatível com a redução completa de CuO a Cu⁰. Para os sistemas CZA50NaCalc e CZA80NH₄Calc, os graus de redução foram de 90% e 75%, respectivamente (Tabela 6.8).

Na figura 6.24 é exibido o perfil do TPR de titulação após o pulso de N₂O para as amostras apresentadas na Figura 6.23. O pico negativo no início dos perfis de TPR é devido

ao mesmo fenômeno de dessorção de H_2 fracamente adsorvido na superfície visto também nas amostras da Figura 6.22.

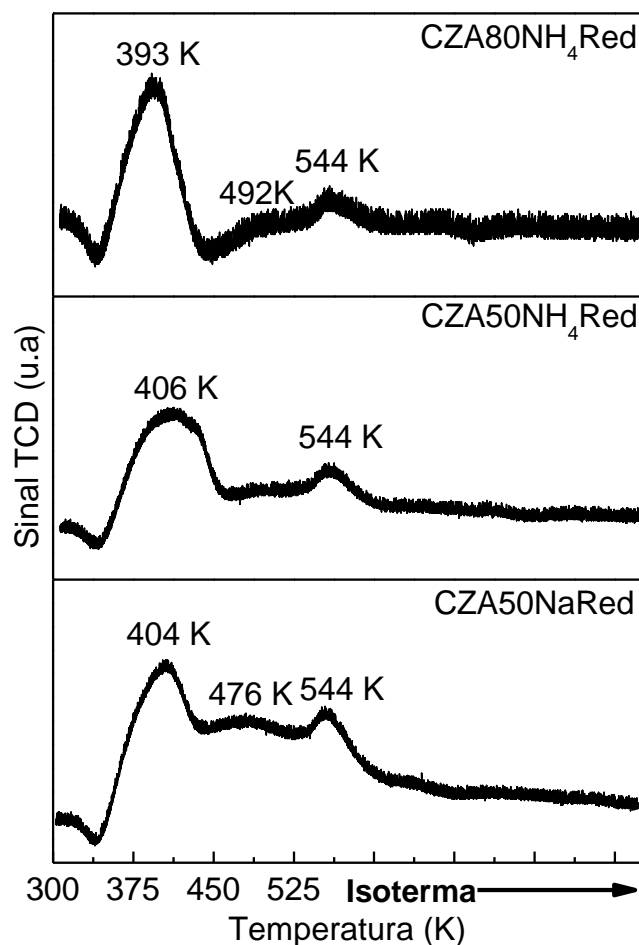


Figura 6.24: Perfis de TPR após um pulso de N_2O dos catalisadores reduzidos *in-situ* contendo cobre e alto teor de alumínio na composição

A partir dos dados da Tabela 6.9, nota-se que as dispersões do cobre reduzido, calculadas a partir da razão de consumos de hidrogênio no primeiro TPR e no TPR de titulação, são semelhantes em todos os catalisadores, exceto para os materiais com maior teor de alumínio, CZA80NH₄Red e CuO-ZnO/AlRed, que foram os materiais com maior dispersão. A mesma observação é verdadeira para as áreas metálica de cobre (Cu^0) por massa de cobre. Quando se analisa as áreas metálicas por grama de catalisador, esses resultados são afetados pelo teor de cobre nos catalisadores, sendo assim, menores para os catalisadores do tipo CZA50 e CZA80, que são os que possuem menor teor de metal.

Não se observou um feito claro da área específica na dispersão do cobre, já que os resultados de dispersão em CZA19NH₄Red, CZA50NH₄Red e CMA19NH₄Red, são similares entre si, apesar da elevada área específica dos dois últimos catalisadores em relação ao primeiro.

É curioso não se ter observado os picos referente à fase de cobre metálico no DRX para a amostra CZA80NH₄Pass, uma vez que a dispersão não foi tão alta (6,5%) e o grau de redução foi considerável (75%). A possível explicação é que esse catalisador tenha sofrido reoxidação durante a manipulação para análise de DRX após a passivação.

Outro fato curioso é com respeito ao tamanho de partícula de cobre determinado por DRX no catalisador obtido por impregnação, CuO-ZnO/Al, que se verificou ser maior de todos os materiais estudados nessa tese. Todavia, os dados de titulação de oxigênio quimissorvido sugerem que este é o catalisador com maior dispersão. A única explicação plausível é que há neste catalisador espécies de cobre altamente dispersas invisíveis ao DRX. Essa hipótese poderia explicar a existência de dois picos de redução no primeiro TPR desta amostra. O primeiro deles pode ser devido à redução de grandes partículas de CuO, dando origem a partículas grandes de Cu⁰. O segundo seria correspondente a espécies de cobre altamente dispersas, que se reduzem a maior temperatura devido à maior interação com o suporte (Al) ou com o ZnO. No segundo TPR, possivelmente o pico a 376 K corresponde à titulação do oxigênio adsorvido no cobre altamente disperso e o pico a 423 K ao oxigênio adsorvido nas partículas maiores de cobre.

Tabela 6.8: Dados de teor de cobre e consumo de H₂ nos catalisadores calcinados contendo cobre

Material	Teor de Cu (%)	Cons. Teórico de H ₂ (μmol g _{cat} ⁻¹)	Cons. Experimental H ₂ 1° TPR (μmol g _{cat} ⁻¹)	Razão Exp/Teórica do Cons. de H ₂
CZA19NH ₄ Calc	45,0	7091	6447	0,90
CMA19NH ₄ Calc	50,5	7960	8124	1,02
CZA50NH ₄ Calc	26,4	4161	4150	0,99
CZA50NaCalc	29,4	4641	4210	0,90
CZA80NH ₄ Calc	10,7	1688	1271	0,75
CuO-ZnO/AlCalc	15,3	2418	1936	0,80

Tabela 6.9: Resultados de dispersão e área metálica

Catalisador	Dispersão (%)	Área Metálica (m ² _{Cu} g _{Cat} ⁻¹)	Área Metálica (m ² _{Cu} g _{Cu} ⁻¹)
CZA19NH ₄ Red	2,8	7,7	18,8
CMA19NH ₄ Red	2,0	7,0	13,6
CZA50NH ₄ Red	2,9	5,1	19,4
CZA50NaRed	2,0	3,7	13,9
CZA80NH ₄ Red	6,5	3,6	44,0
CuO-ZnO/AlRed	8,9	7,5	60,6

6.2.9.2 Área metálica do catalisador que contém níquel

A área metálica e dispersão do catalisador que contém níquel foi determinada a partir dos resultados de quimissorção de H_2 considerando-se a adsorção dissociativa deste gás sobre o metal (SERMON & BOND, 2006). As isotermas de quimissorção de H_2 sobre o catalisador NZA19NH₄Red são exibidas nas Figuras 6.25 e 6.26, para o material reduzido a 773 K e 823 K, respectivamente. A curva negra representa a quantidade total de H_2 adsorvido (adsorção reversível mais irreversível) e a curva cinza é a segunda isoterma, que representa a adsorção do H_2 reversivelmente adsorvido ($H_{rev.}$). A curva em cinza claro é a diferença entre as isotermas que, extrapolada à pressão zero, representa o volume de H_2 quimissorvido de forma irreversível ($H_{irrev.}$), referido à CNTP.

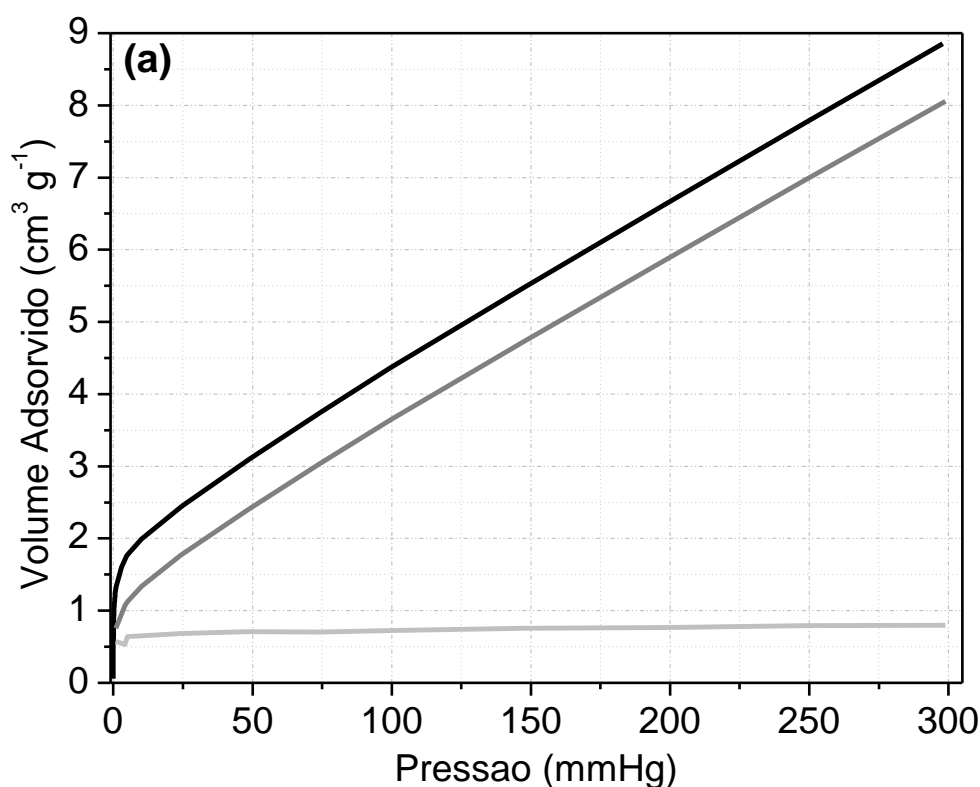


Figura 6.25: Isotermas de quimissorção de H_2 no catalisador NZA19NH₄Red reduzido *in-situ* a 773 K

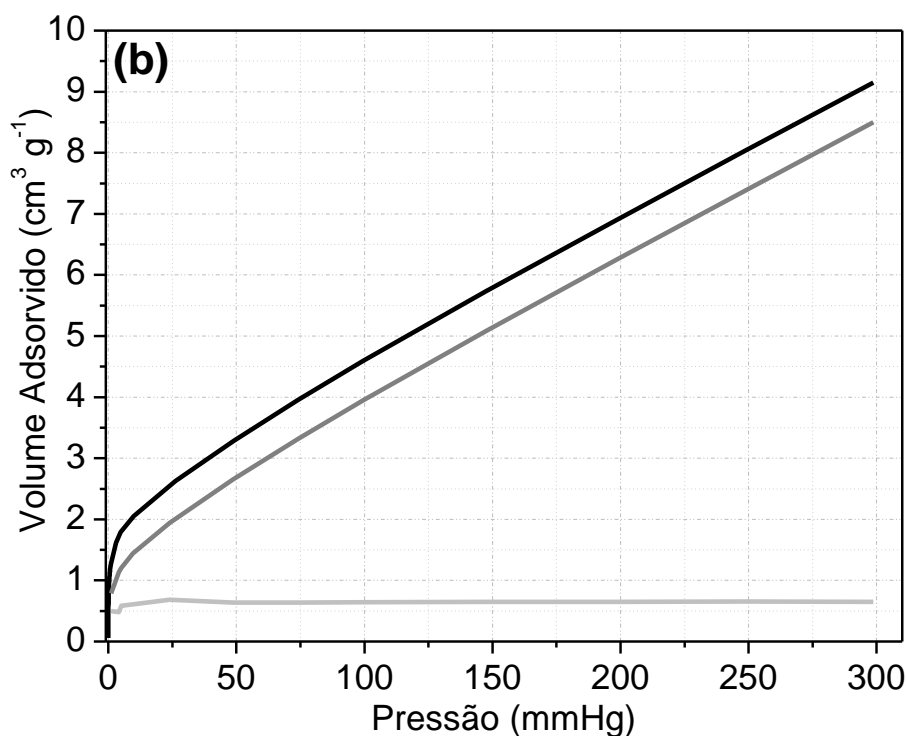


Figura 6.26: Isothermas de quimissorção de H₂ no catalisador NZA19NH₄Red reduzido *in-situ* a 823 K

Considerando a estequiometria de um átomo de H adsorvido irreversivelmente para cada átomo de níquel na superfície ($H_{\text{irrev.}}/Ni_{\text{superf.}}$), pode-se obter dados de dispersão e área metálica, conforme detalhado no item experimental 4.3.9.

Nota-se que as isothermas mostradas nas Figuras 6.25 e 6.26 são bastante semelhantes, tanto quanto ao perfil, como quanto à quantidade de H₂ quimissorvido. Os volumes de hidrogênio adsorvido reversivelmente ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) foram muito elevados, em comparação com o irreversivelmente adsorvido. Isto pode ser atribuído à ocorrência de um processo de *spillover* (derramamento) de H₂ (CONNER & FALCONER, 1995; ROZANOV & KRYLOV, 1997). Este fenômeno se caracteriza pela migração do hidrogênio quimissorvido para o suporte, podendo também reduzi-lo. Na Tabela 6.10, são exibidos os dados de área metálica e dispersão para ambos os experimentos das Figuras 6.25 e 6.26.

Observa-se que a área metálica do níquel foi muito baixa, com pouco efeito da temperatura de redução. O padrão de raios X para este catalisador reduzido e passivado, mostrado na Figura 6.15, indica que a redução do níquel foi muito incompleta, o que pode explicar parcialmente este resultado.

Tabela 6.10: Volume de H₂ adsorvido, área metálica e dispersão para o catalisador NZA19NH₄Red

Temperatura de Redução (K)	V _{ads} H ₂ (cm ³ g ⁻¹) ^a	Área metálica (m _{Ni} ² g _{cat} ⁻¹)	Dispersão (%)
773	0,5446	5,1	0,75
823	0,5306	5,0	0,73

^aVolume de H₂ adsorvido obtido a partir da diferença entre as isotermas

Além disso, observa-se na Figura 6.15 que os picos que podem ser atribuídos à presença de metal encontram-se deslocados em relação ao padrão de níquel. É possível que, durante a etapa de redução, além do óxido de níquel, também tenha sido reduzido parcialmente o ZnO. O mesmo fenômeno de *spillover* que possivelmente tenha ocorrido nos experimentos de quimissorção apresentados acima, pode também ter ocorrido durante a etapa de redução do NiO, conduzindo à formação de uma liga NiZn. Note-se que o raio covalente do zinco (131 pm) é maior do que o do níquel (121 pm), o que pode explicar o deslocamento das reflexões do níquel metálico para maiores distâncias interplanares, ou seja, menores valores de 2θ. De qualquer forma, não se verifica nenhum benefício ao elevar a temperatura de redução para este catalisador, sendo observados praticamente os mesmos resultados de área metálica e dispersão quando comparados com o mesmo material reduzido a 773 K.

6.2.10 Resultados de RMN-MAS de ²⁷Al

Os resultados de RMN-MAS de ²⁷Al apresentados nesta sessão fornecerão informações acerca do estado de coordenação do alumínio em cada etapa da obtenção do catalisador final (precursor, óxido misto e reduzido). A obtenção dessas informações não foi possível através da técnica de DRX. Pode-se constatar que as fases de alumínio foram essencialmente invisíveis através da técnica de DRX, devido a sua amorficidade.

6.2.10.1 RMN-MAS de ²⁷Al dos materiais precursores

Na Figura 6.27 são apresentados os espectros de RMN-MAS de ²⁷Al das hidrotalcitas precursoras contendo zinco e cobre, com 0,19 ≤ x ≤ 0,8, preparados com agentes de precipitação contendo amônia ou sódio.

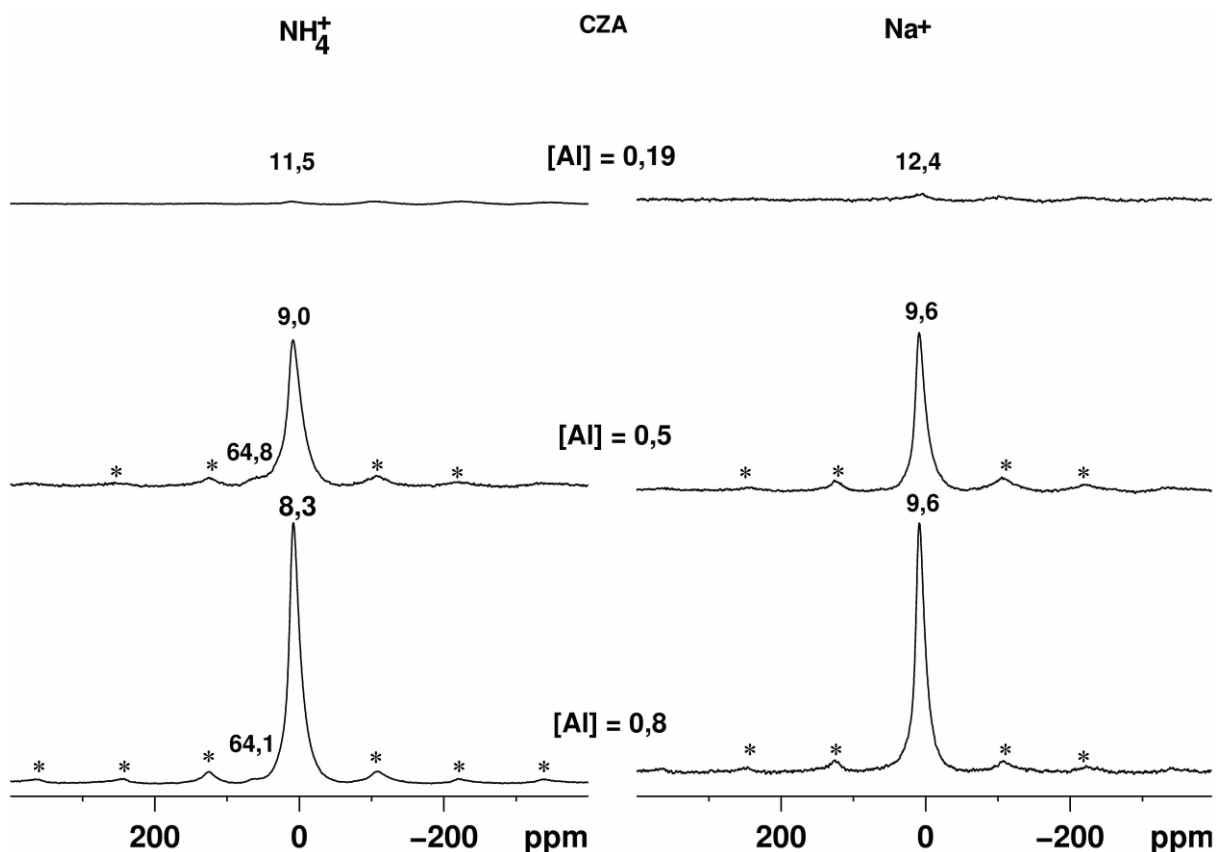


Figura 6.27: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais precursores do tipo hidrotalcitas CZA ($0,19 \leq x \leq 0,8$) preparados com fontes de precipitação contendo amônia ou sódio. A indicação em (*) refere-se a bandas rotacionais

As posições dos sinais nos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al são muito sensíveis ao estado de coordenação do alumínio, sendo possível distinguir os sítios do tipo AlO_6 em deslocamentos químicos (δ) entre 4 e 15 ppm, dos sítios do tipo AlO_4 em deslocamentos químicos entre 60 e 90 ppm (VYALIKH, MASSIOT, & SCHELER, 2009). Foram observados sinais bem resolvidos do alumínio octaédrico em torno de 8 a 12 ppm em quase todas as amostras precursoras do tipo hidrotalcita, o que é compatível com a coordenação do alumínio nas lamelas desse tipo de estrutura. Nas amostras CZA19, que apresentam menor quantidade de alumínio quando comparadas aos demais materiais da Figura 6.27, os sinais observados são de muito baixa intensidade e deslocados para maior frequência. Esse fenômeno ocorreu tanto na amostra preparada com amônio quanto na amostra preparada com sódio. A razão disto é a baixa quantidade de alumínio nessas amostras em relação aos demais materiais da Figura 6.27. Esse alumínio se localiza próximo ao Cu^{+2} (CuO) que é paramagnético ($\text{Cu}^{+2} - 3d^9$). Essa proximidade dificulta a aquisição do sinal do spin do núcleo do ^{27}Al , em razão do tempo de relaxação deste ser influenciado pelo spin dos elétrons desemparelhados do cobre próximos a esses sítios (MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E,

2002). Este mesmo efeito foi também observado por Marichal e colaboradores (1995) ao realizarem estudos de RMN-MAS de ^7Li em materiais do tipo $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$, onde os autores constataram que, à medida em que níquel era incorporado na estrutura do óxido, o sinal do ^7Li era deslocado para maiores frequências em razão do efeito paramagnético dos spin dos elétrons desemparelhados do Ni^{+2} ($3d^8$) próximos ao lítio. Nas demais amostras, o mesmo fenômeno se repete, porém, em menor escala em razão da maior quantidade de alumínio presente. Contudo, é importante ressaltar que os átomos de alumínio observados nessas amostras são aqueles mais distantes destes sítios paramagnéticos e portanto, a interferência é menor. Este efeito também foi observado por Arias e colaboradores (2013) ao realizarem um experimento similar com hidrotalcitas do tipo níquel-alumínio (HT-NiAl) em que o teor de Al na estrutura precursora foi variado e acarretou diferenças nas intensidades dos sinais de ^{27}Al à medida que se aumentava o teor deste metal (Al^{+3}) na HT-NiAl. Como o sinal do alumínio octaédrico somente é observado nos materiais em que x encontra-se acima da faixa de estabilidade normalmente aceita para as hidrotalcitas e nestes materiais não pode haver nas lamelas tipo brucita íons de metais trivalentes distantes de íons de metais divalentes, acredita-se o aparecimento do sinal do $^{27}\text{Al}^{3+}$ à segregação de uma fase de alumínio distinta da fase hidrotalcita. Esse resultado é compatível com os resultados de DRX discutidos na Figura 6.12.

Nas amostras preparadas com amônio com alto teor de alumínio, também aparece um fraco sinal em torno de 64 ppm. Este sinal pode estar relacionado a alguma desordem estrutural na fase segregada de alumínio ou à presença do íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ adsorvido na superfície.

Os sinais identificados com asterisco na Figura 6.27, referem-se às bandas rotacionais das transições satélites e bandas rotacionais da transição central $+1/2 \rightarrow -1/2$ dos sítios de Al presentes, confirmada quando se mede a distância entre elas, onde se verifica que o δ em Hz é compatível com a velocidade do rotor empregada.

Para as amostras NZA19 e CMA19, o efeito paramagnético do níquel ($\text{Ni}^{+2} - 3d^8$) e do cobre-manganês ($\text{Cu}^{+2} - 3d^9$ e $\text{Mn}^{+2} - 3d^5$) em cada um dos sistemas, aliado à baixa concentração de alumínio nessas amostras, dificulta ainda mais aquisição de qualquer sinal referente ao ^{27}Al . Na Figura 6.28 a seguir são mostrados os espectros das amostras precursoras do tipo NZA19 e CMA19 preparadas com agentes precipitantes contendo íon amônio, onde não é observado qualquer sinal para o ^{27}Al na amostra que contém manganês, e um sinal de baixa intensidade referente a AlO_6 , em 10,9 ppm, na amostra que contém níquel.

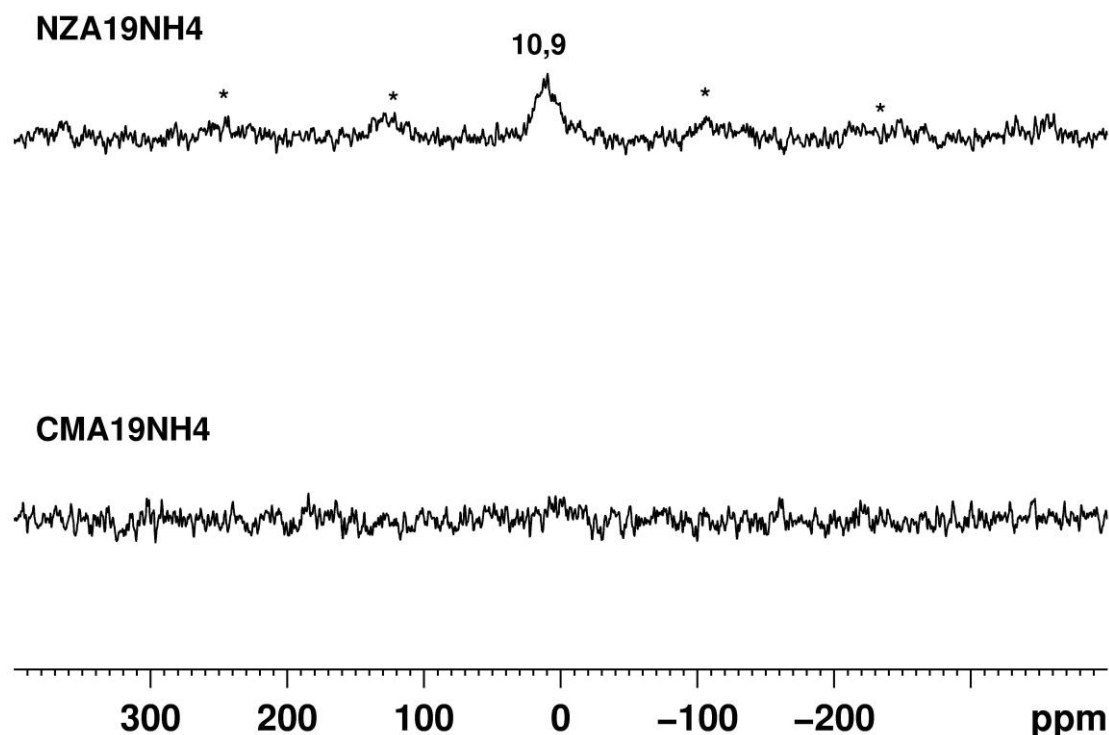


Figura 6.28: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais precursores do tipo hidrotalcitas CMA19 e NZA19 preparados com fontes de precipitação contendo amônia. A indicação em (*) referem-se a bandas rotacionais

6.9.2 RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais calcinados

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al obtidos após calcinação dos precursores do tipo hidrotalcitas CZA ($0,19 \leq x \leq 0,8$) são exibidos na Figura 6.29. É possível distinguir dois tipos de coordenação para o alumínio (AlO_4 entre 57 e 70 ppm e AlO_6 entre 5 e 7 ppm), que é compatível com espécies de alumínio obtidas após calcinação de materiais do tipo hidrotalcitas (PARK, CHOI, & KIM, 2009; VYALIKH et al., 2009). Nota-se que o mesmo fenômeno de dificuldade na aquisição dos sinais dos alumínios próximos aos sítios paramagnéticos, também está presente nas amostras calcinadas. Por essa razão, os sinais visíveis na Figura 6.29 para cada estado de coordenação do alumínio, são para aqueles distantes dos sítios paramagnéticos. Isto indica que, nesta etapa, não houve segregação apreciável entre fases que contêm cobre e as que contêm alumínio. Na amostra CZA19NH₄Calc ainda é possível distinguir os sinais de AlO_6 e AlO_4 .

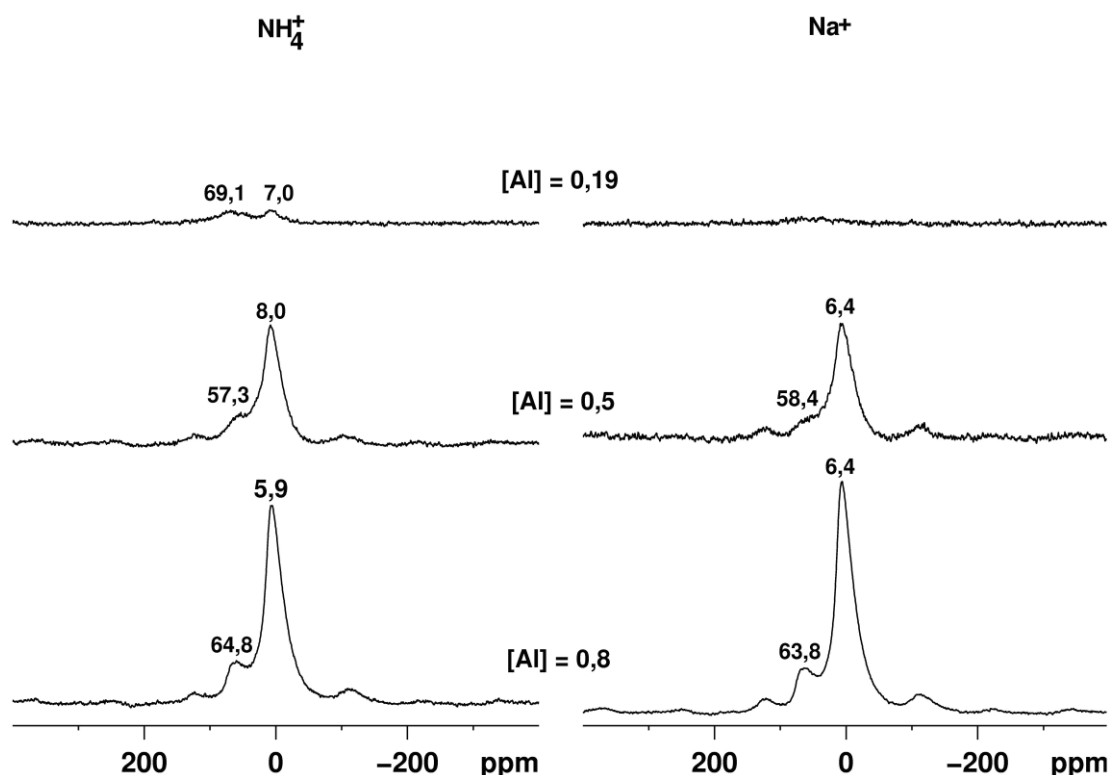


Figura 6.29: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al obtido após calcinação dos precursores do tipo hidrotalcitas CZA ($0,19 \leq x \leq 0,8$), preparados com fontes de precipitação contendo amônia ou sódio

Este fenômeno de interferência provocado pelo Cu^{+2} que ainda permanece nos materiais obtidos após calcinação pode suscitar dúvidas sobre qual é a verdadeira razão entre $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$ nas amostras após calcinação, pois não se sabe quais destes sítios encontram-se mais próximos ou mais distantes dos sítios paramagnéticos, embora o perfil do espectro de RMN exibido na Figura 6.29 seja típico de AlO_6 e AlO_4 proveniente de precursores do tipo HT que contém alumínio como metal tri-valente (PARK, CHOI, & KIM, 2009; VYALIKH et al., 2009). A presença destas duas espécies, com aparente predominância de alumínio octaédricamente coordenado, sugere a presença de uma fase tipo espinélio, como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em que o alumínio está distribuído entre sítios tetraédricos e octaédricos.

Os espectros dos catalisadores $\text{NZA19NH}_4\text{Calc}$ e $\text{CMA19NH}_4\text{Calc}$ preparados com agentes precipitantes contendo íon amônio, são exibidos na Figura 6.30. A intensidade do sinal das espécies AlO_6 no catalisador $\text{NZA19NH}_4\text{Calc}$ é superior à do presente no respectivo precursor tipo hidrotalcita, indicando a formação de uma fase rica em alumínio. Nota-se que, nesta amostra, os sinais dos sítios do tipo AlO_4 , são exibidos com intensidade muito pequena. Não se pode distinguir se esta coordenação do alumínio está mais próximo dos sítios paramagnéticos do Ni^{+2} ou se está presente em menor concentração. Na amostra $\text{CMA19NH}_4\text{Calc}$ não é possível visualizar quaisquer dos sinais do ^{27}Al , em razão do efeito do

Cu^{+2} e Mn^{+2} sobre os sítios AlO_6 e AlO_4 , indicando que não houve segregação de uma fase rica em alumínio durante a calcinação.

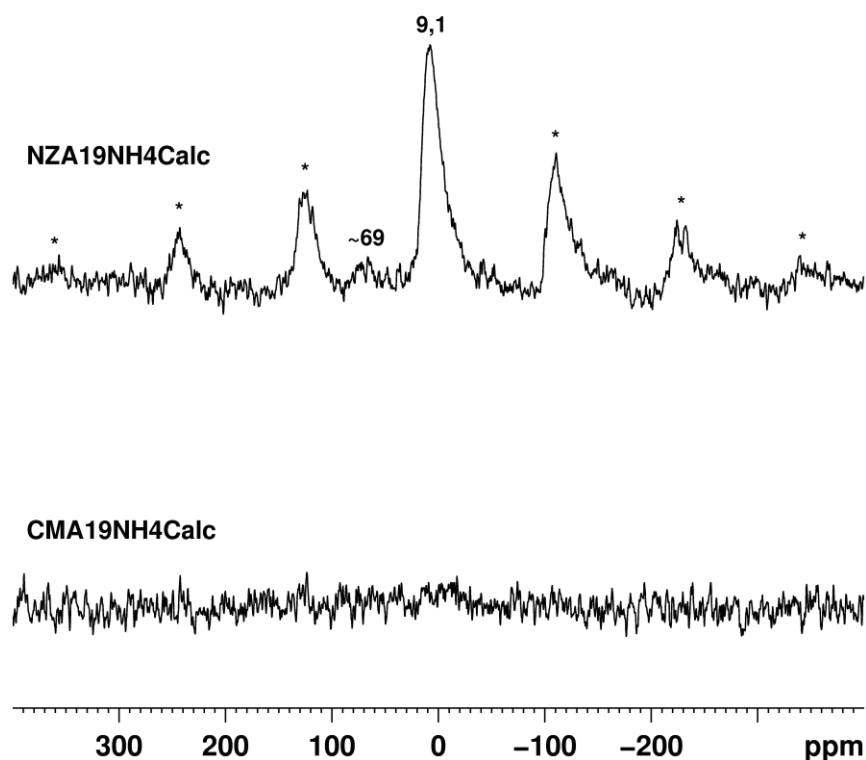


Figura 6.30: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al obtido após calcinação dos precursores do tipo hidrotalcitas CMA19NH_4 e NZA19NH_4 , preparados com fontes de precipitação contendo amônia

6.9.3 RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais reduzidos e passivados

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais reduzidos e passivados CZAPass (Figura 6.31) revelam diferenças significativas de acordo com o método escolhido para obtenção desses materiais. Nesses sistemas não se espera qualquer efeito paramagnético do Cu^{+2} ($3d^9$) nos sinais de ^{27}Al , uma vez que o consumo de H_2 (Tabela 6.8) nesses materiais foi coerente para redução completa do Cu^{+2} em Cu^0 ($3d^{10} 4s^1$). É importante ressaltar que o catalisador com $x = 0,19$ com Na^+ não é o obtido através do precursor tipo hidrotalcita, mas trata-se do catalisador comercial (CCSMPass) apresentado no capítulo anterior. Conforme discutido anteriormente para o CCSM, é possível que este tenha sido oriundo de uma fase do tipo hidrotalcita obtida através de agentes precipitantes que contém sódio na composição, como foi revelado pela análise de fluorescência de raios X e também pelo DRX do material

após algum tempo exposto ao ambiente, onde se constatou o efeito memória característico das estruturas do tipo hidrotalcitas.

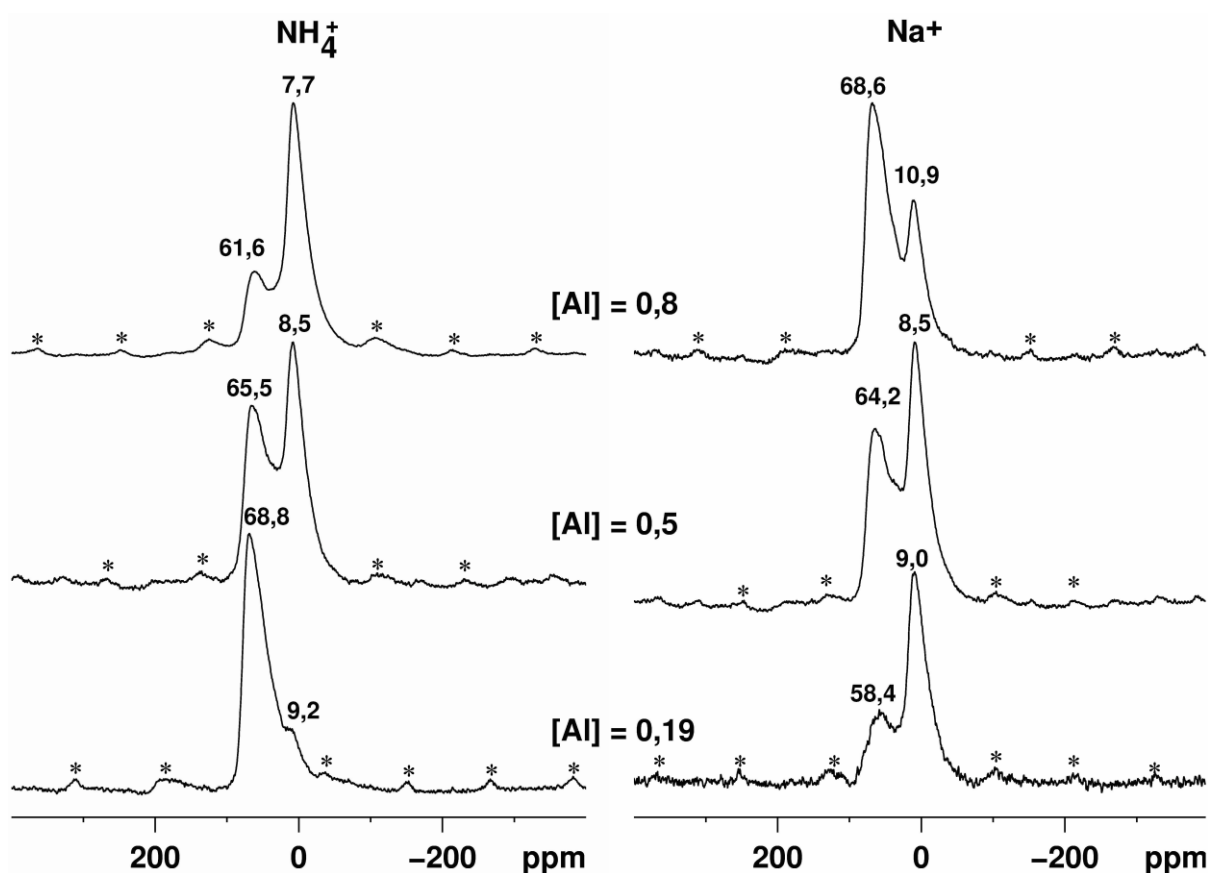


Figura 6.31: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al obtidos após passivação com N_2O dos materiais previamente reduzidos para os catalisadores $0,19 \leq x \leq 0,8$ CZAPass, exceto a amostra $x = 0,19$ preparada com sódio, que se refere ao catalisador CCSMPass

A partir das análises dos espectros da Figura 6.31 foi possível constatar uma diferença na preferência na coordenação do alumínio quando o material é produzido a partir de um agente precipitante contendo amônio ou sódio na composição. Essa preferência na coordenação varia dependendo da quantidade de alumínio no material, de modo que, na amostra CZA19NH₄Pass, a coordenação preferencial é tetraédrica, enquanto que, em CZA19NaPass, foi o oposto, conforme constatado no gráfico de variação da razão $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$ com a quantidade de ^{27}Al presente, em função da natureza do agente precipitante (Figura 6.32). Este fenômeno se mantém à medida que se eleva o teor de alumínio em cada sistema, de modo que ao final, o perfil do espectro da amostra CZA80NH₄Pass é semelhante a um perfil de uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto no espectro de CZA80NaPass predominam as espécies tetraédricas. Na Figura 6.32 são exibidas as razões de $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$ para cada um dos materiais da Figura 6.31.

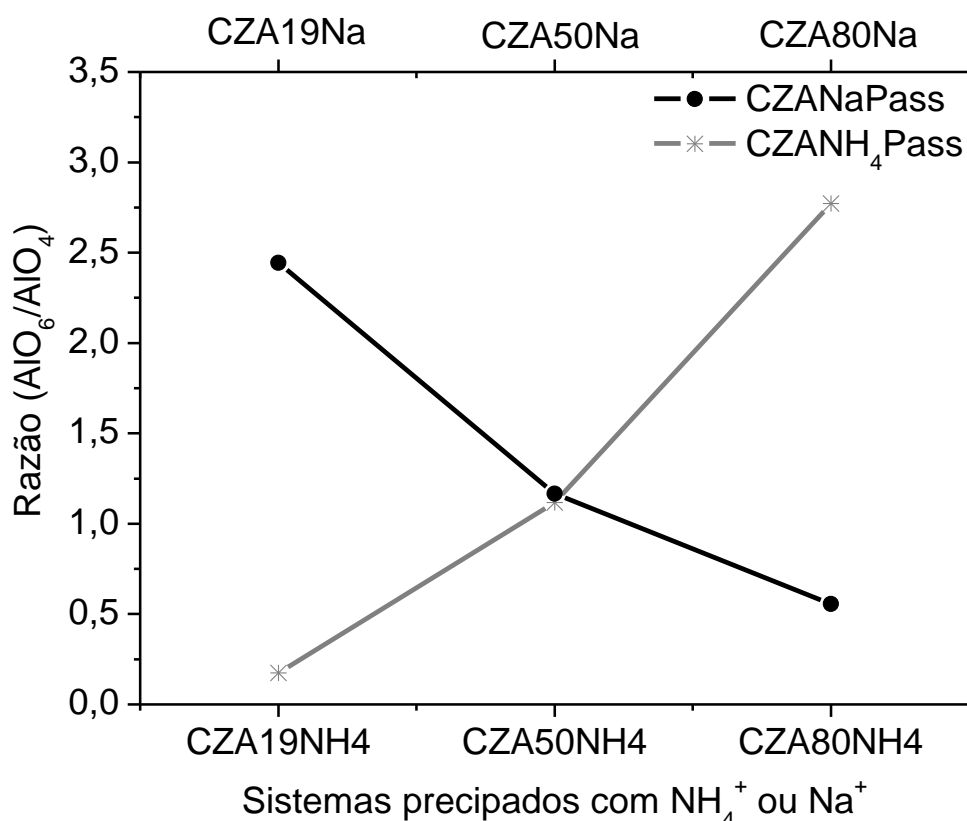


Figura 6.32: Razão $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$ obtida a partir da contagem absoluta dos spins para cada tipo de sítio identificado dos materiais da Figura 6.31

É importante mencionar que esses resultados são de caráter qualitativo, pois não se levou em conta a massa usada em cada experimento, podendo diferir em termos do número de contagem dos spins lidos.

Não se pode facilmente distinguir se os diferentes estados de coordenação do alumínio observados após a redução são produzidos durante a redução ou se já estavam presentes nos materiais calcinados e não eram observados, ou eram observados de forma distorcida, devido a diferentes graus de proximidade com os centros paramagnéticos. No entanto, a grande semelhança entre os espectros dos materiais calcinados preparados na ausência ou na presença de sódio nos agentes precipitantes sugere que ocorreram importantes modificações estruturais durante a redução, de forma diferenciada de acordo com o agente precipitante.

A grande proporção de espécies AlO_4 em diversas amostras é inusitada em óxidos contendo alumínio e outros metais. Este tipo de coordenação é mais comum em aluminossilicatos e aluminofosfatos, por exemplo. Espinélios invertidos poderiam causar o aparecimento de alumínio tetraédrico. Já foi reportado que o Cu^{2+} tem preferência por sítios octaédricos no espinélio CuAl_2O_4 (BOLT, HABRAKEN, & GEUS, 1998), o que poderia

deslocar o alumínio para sítios tetraédricos. No entanto, o grau de redução do cobre é muito alto em CZ19NH₄Red, que é o material onde mais aparece o alumínio tetraédrico. Além disso, se esta espécie fosse devida a um espinélio de cobre, o efeito de paramagnetismo deveria impedir a observação da espécie de alumínio vizinho, como ocorre nos materiais calcinados. A formação de um espinélio de zinco tampouco explica a presença de alumínio tetraédrico, já que o ZnAl₂O₄ é um espinélio normal.

Outra possibilidade é que, durante a redução, há evidentemente formação de água durante os experimentos de TPR. Foi possível verificar a saída de água acima da temperatura de redução, indicando que a água formada não desorve completamente do catalisador na temperatura de redução. Por outro lado, Wachs (1996) verificou, por espectroscopia Raman, que as espécies suportadas presentes na superfície de sólidos hidratados assemelham-se às existentes em soluções aquosas. Já foi verificado que, em pH acima de 6,5, as espécies de alumínio em solução aquosa são íons Al(OH)₄⁻, em que o alumínio encontra-se em coordenação tetraédrica (MERINO, 1989). Embora a presença de espécies Al(OH)₄⁻ adsorvidas na superfície dos materiais devido à água formada no processo de redução possa explicar o excesso de alumínio tetraédrico, o padrão observado, em que o efeito do teor de alumínio é oposto nas séries de catalisadores empregando agentes precipitantes à base de sódio ou de amônio não é fácil de racionalizar e estudos mais aprofundados serão necessários para compreender o fenômeno.

No espectro de RMN-MAS de ²⁷Al do catalisador CMA19NH₄Pass (Figura 6.33), não se visualiza a fase octaédrica, somente a fase tetraédrica com um sinal muito fraco, quando comparado aos demais catalisadores expostos na Figura 6.33. Embora os dados de TPR para o CMA19NH₄Pass sejam consistentes com completa redução do CuO em Cu⁰ nesse sistema, é importante lembrar que o manganês também é paramagnético e não é reduzido nas mesmas condições do cobre, e portanto está presente nesse sistema como Mn⁺² (3d⁵).

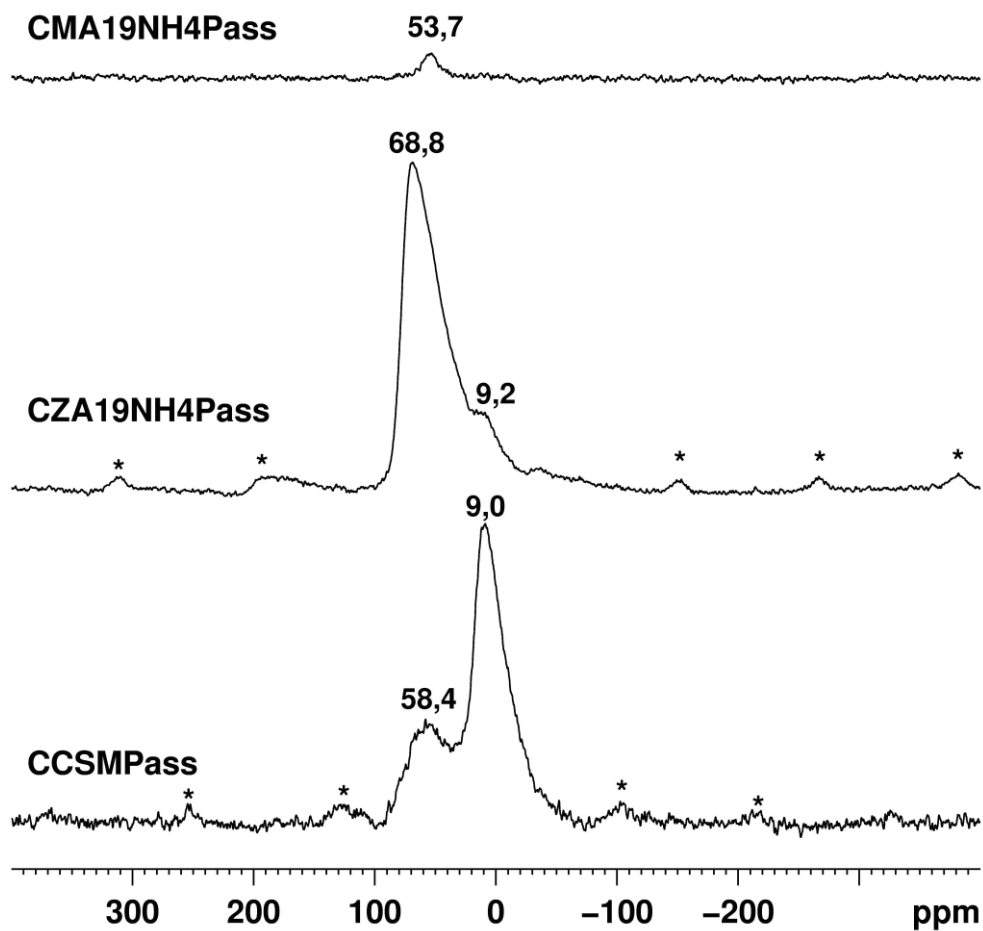


Figura 6.33: Comparação dos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al dos materiais CMA19NH₄Pass, CZA19NH₄Pass e CCSMPass

É importante ressaltar que os sítios tetraédricos nesta amostra também se encontram muito próximos as espécies de Mn^{+2} , e se esse sistema segue o mesmo perfil do CZA19NH₄Pass, a baixa população de ^{27}Al octaédricos é completamente obliterada pelo efeito paramagnético do manganês.

6.2.11 Resultados dos testes catalíticos

Na Figura 6.34 são exibidos os resultados dos testes catalíticos para a reação de produção de metanol e síntese de dimetil éter a partir de gás de síntese, usando os materiais tipo hidrotalcita preparados com $x = 0,19$. Os resultados para o sistema misto, adicionando γ - Al_2O_3 (Al) e o catalisador comercial (CCSMRed) também são mostrados. A finalidade destes experimentos foi verificar o efeito de modificação dos elementos constituintes do catalisador sobre o desempenho e também comparar o impacto do efeito do uso de agente precipitante livre de sódio sobre a atividade. Os resultados referentes ao catalisador que contém níquel, são apresentados em separado, devido a sua baixa atividade.

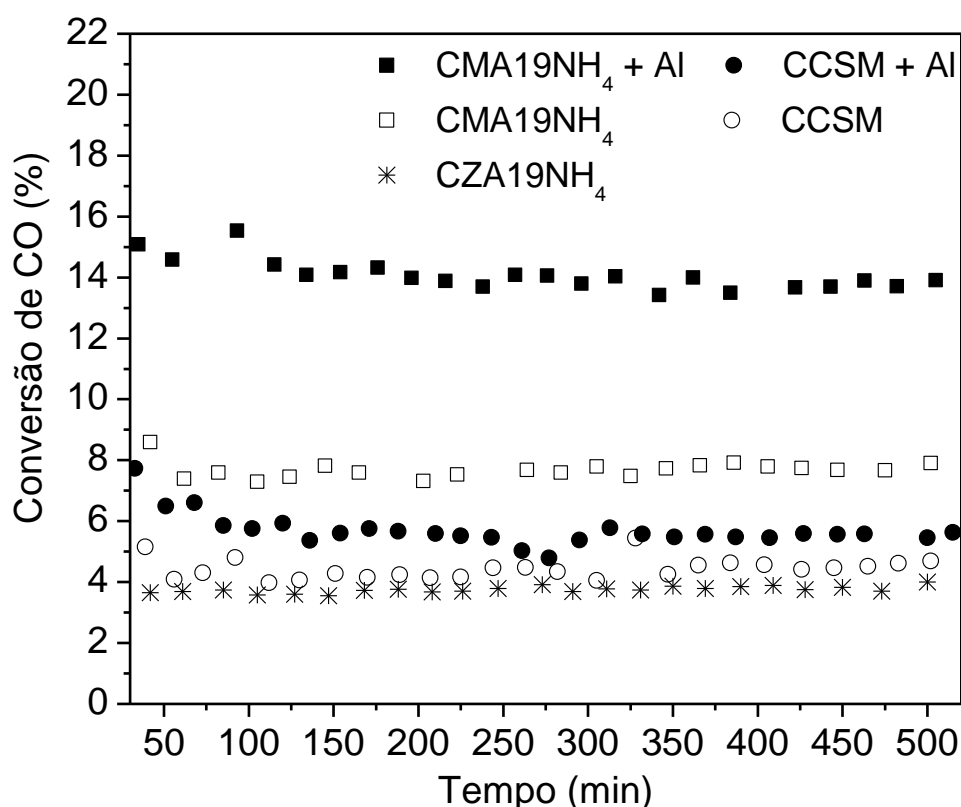


Figura 6.34: Conversão de CO em função do tempo de campanha com os catalisadores CZA19NH₄Red, CCSMRed e CMA19NH₄Red com ou sem mistura física de γ - Al_2O_3 . Testes realizados a 538 K, 5 MPa e 500 rpm

Verifica-se uma boa estabilidade do sistema mesmo com longos períodos de campanha, que comprova o fato de que não há qualquer interferência do ferro pentacarbonila nos resultados de atividade. Nota-se que, na ausência de alumina, a conversão do catalisador CZA19NH₄Red é muito similar à do comercial (CCSMRed). Já o catalisador contendo

manganês (CMA19NH₄Red) revelou-se muito mais ativo que os demais na ausência de alumina, com um aumento de cerca de 75% na conversão quando comparado com CCSMRed. Para a reação no sistema misto, o catalisador contendo manganês misturado fisicamente com a γ -Al₂O₃ (CMA19NH₄Red + Al), também teve sua conversão acrescida em torno de 166%, quando comparado com o catalisador CCSMRed + Al. Os resultados obtidos com o catalisador misto CMA19NH₄Red+Al foram melhores do que com CCSMRed + 5,9%Nb/Al, o melhor obtido com sistemas mistos de CCSM com aluminas modificadas com nióbio, tendo sido verificado um aumento 86% na conversão de CO (%) quando comparado com sistema CCSM + 5,9%Nb/Al apresentado no capítulo anterior.

Os resultados de taxa de inicial de reação (r_{A_0}') e TOF apresentados na Tabela 6.11 foram obtidos a partir das médias estes dados entre 2h e 8h de reação, já que, como foi dito anteriormente, nesse intervalo de tempo, verifica-se a estabilidade do sistema.

Tabela 6.11: Taxa de reação para os catalisadores com $x = 0,19$ e o catalisador comercial

Catalisador	Taxa Inicial de Reação ^a	TOF(Cu _s ⁰)	Taxa Inicial de Reação
	r_{A_0}' (mol de CO g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹)	(s ⁻¹)	$10^4 r_{A_0}'$ (mol de CO m ⁻² h ⁻¹)
CCSMRed	0,064	0,044	4,1
CCSMRed+Al	0,086	0,060	5,6
CZA19NH ₄ Red	0,061	0,044	7,4
CMA19NH ₄ Red	0,116	0,108	5,3
CMA19NH ₄ Red+Al	0,226	0,195	9,6

^aPara o catalisador CMA19NH₄Red + Al a taxa de reação foi obtido conforme discutida em 4.3.12.2.

Os resultados, com ou sem adição de alumina ao sistema catalítico revelam que o desempenho do catalisador contendo manganês não está diretamente relacionado com a área metálica do cobre, pois ela foi muito similar para todos os catalisadores no sistema com $x = 0,19$ (CCSMRed, CZA19NH₄Red e CMA19NH₄Red), segundo a Tabela 5.5 e 6.9. A diferença é mais notável quando correlacionados os dados de atividade por unidade de área específica (Tabela 6.5), conforme apresentado na Tabela 6.11. Por exemplo, nos materiais CMA19NH₄Red e CCSMRed a área do CMA19NH₄Red é 57% superior ao comercial. Calculando a taxa inicial de reação para esses dois catalisadores por unidade de área obtém-se 5,3 e 4,1 mol de CO m⁻² h⁻¹ para o CMA19NH₄Red e CCSMRed, respectivamente. Isto revela um efeito importante da área do suporte das partículas de cobre na atividade, ressaltando novamente sua importância para a atividade catalítica, como discutido no capítulo anterior.

Ao mesmo tempo, o efeito da adição de alumina para produzir o sistema catalítico misto foi maior no catalisador contendo manganês do que no catalisador comercial. A aceleração do consumo de CO pela presença do componente desidratante deve-se, fundamentalmente, ao aumento de velocidade da reação de *shift* (WGS), devido à maior concentração de água no meio, e conseqüente aumento da concentração de CO₂, como já discutido anteriormente no capítulo 5. Foi visto, também, que a diminuição da basicidade e aumento da acidez devido a adição de nióbia a CCSMRed causa decréscimo de atividade, provavelmente devido à inibição da adsorção de CO₂ no catalisador de síntese de metanol. No caso de CMA19NH₄Red, os dados de quimissorção de CO₂ e TPD de amônia (conforme Tabelas 6.6 e 6.7) indicam que, tanto a densidade de sítios básicos, como a de sítios ácidos é menor neste catalisador do que em CCSMRed, portanto a maior atividade de CMA19NH₄Red não deve estar relacionada a diferenças em propriedades ácido-base da superfície dos materiais, mas talvez a um efeito específico da substituição de zinco por manganês, principalmente sobre a reação WGS.

Na Figura 6.35 são apresentados os resultados de seletividade para os diferentes catalisadores, em termos da fração de CO convertida em cada produto observado (metano, dióxido de carbono, metanol e dimetil éter). Como era de se esperar, nos sistemas constituídos somente do catalisador de síntese de metanol, a seletividade a este composto é elevada em todos os casos (ca. 90%). A seletividade para metanação foi pequena em todos os casos, especialmente para o catalisador que contém manganês. A seletividade para DME é consideravelmente maior para os catalisadores preparados com matéria-prima livre de sódio do que para CCSMRed. No entanto, como em termos absolutos a seletividade a este composto é pequena em todos os casos, não há grandes diferenças em relação à seletividade a metanol.

Também conforme esperado, a adição do componente de desidratação do metanol mudou completamente a seletividade, que passou a ser de 94-95% para a reação que produz DME e CO₂ numa proporção essencialmente de 1:1 (2:1 em termos de CO consumido). Os resultados para o sistema misto confirmam a menor seletividade para metanação do catalisador CMA19NH₄Red.

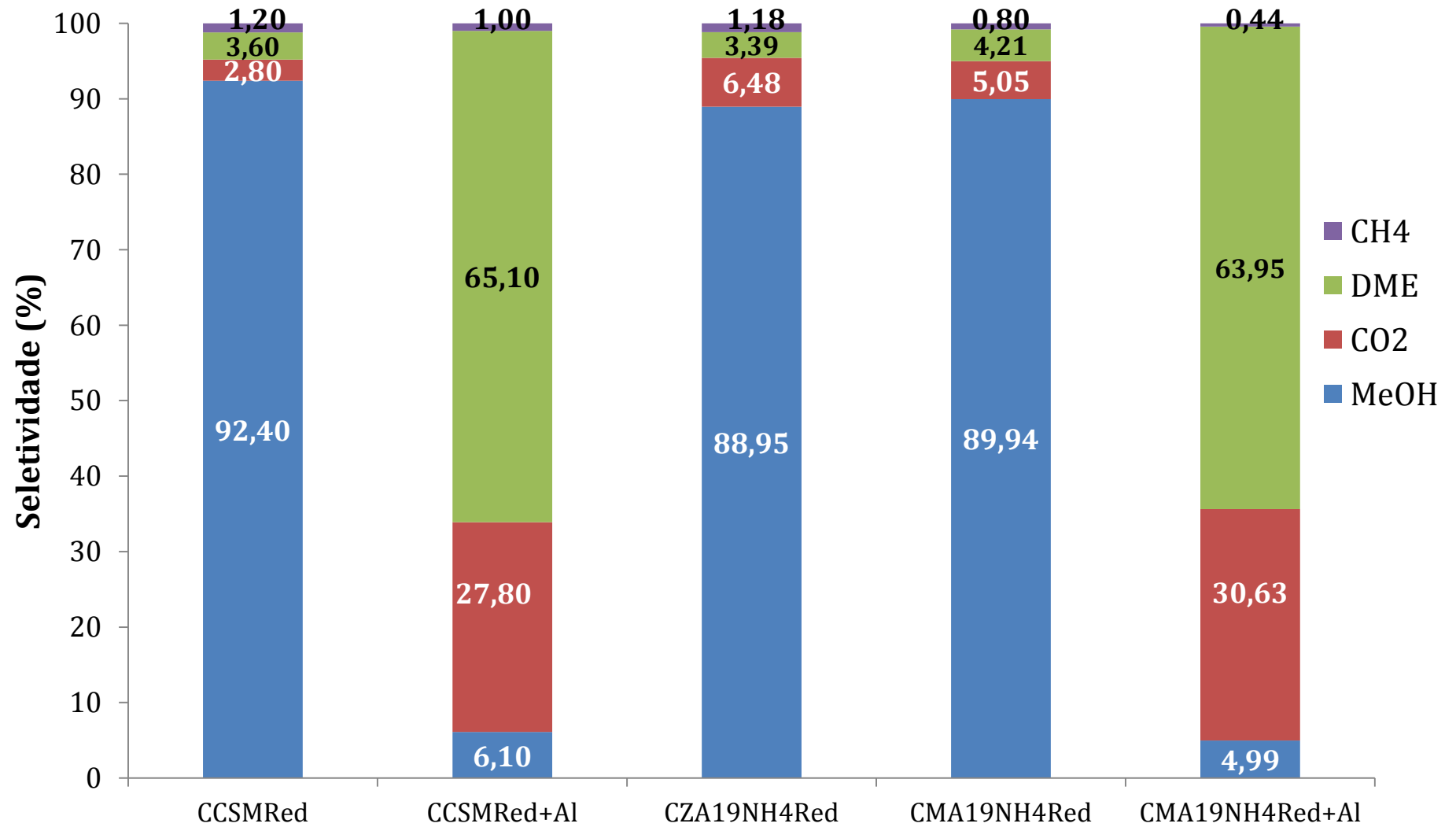


Figura 6.35: Seletividade dos catalisadores CZA19NH₄Red, CCSMRed e CMA19NH₄Red com ou sem mistura física de γ -Al₂O₃.

No sistema NZA19NH₄Red reduzido a 773 K e 823 K apresentado na Figura 6.36 abaixo, verifica-se que as conversões foram muito inferiores quando comparadas com os sistemas da Figura 6.34, embora praticamente idênticas entre si quanto a conversão de CO (%), independentemente da temperatura de redução.

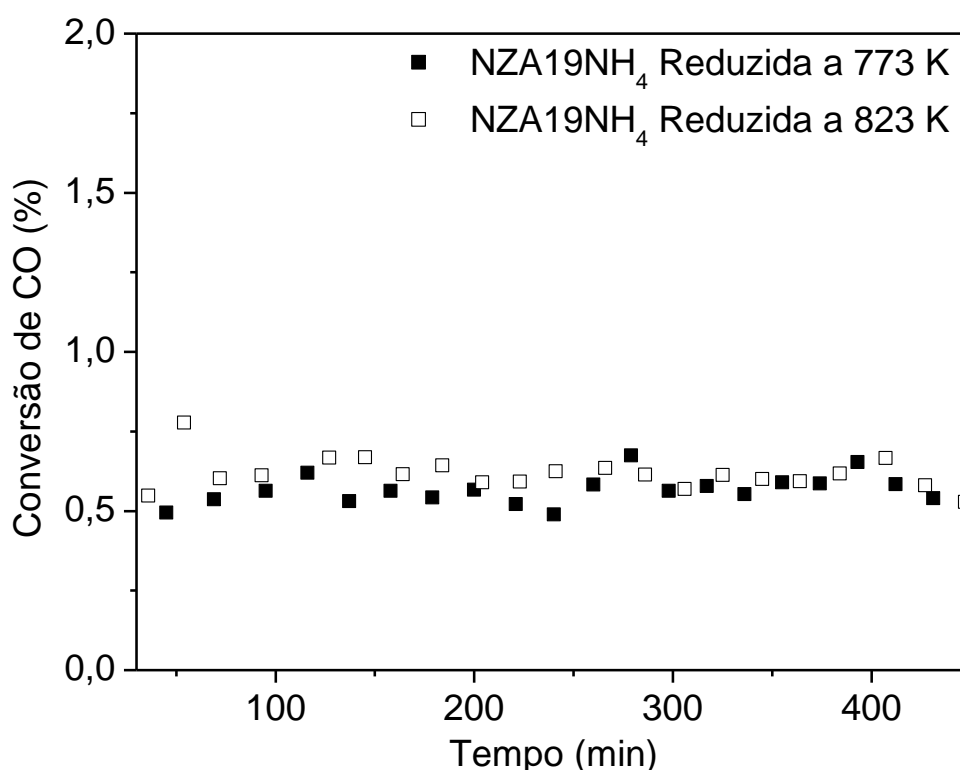


Figura 6.36: Conversão de CO (%) em função do tempo de campanha para os catalisadores NZA19NH₄Red +Al reduzido *in-situ* a 773 K e 823 K (5 MPa e 500 rpm)

A baixa atividade nesse sistema pode estar relacionada com a redução incompleta do NiO em Ni⁰ ou com a formação de uma possível liga entre níquel e zinco durante o processo de redução. Todavia, em outros trabalhos na literatura, verifica-se que essa temperatura de redução é suficiente para se obter espécies de Ni⁰ ativa para reações de hidrogenação de CO (FUENTES et al., 2014). Na Figura 6.37 são exibidos os dados de seletividades aos produtos para o NZA19NH₄Red reduzido a 773 K e 823 K.

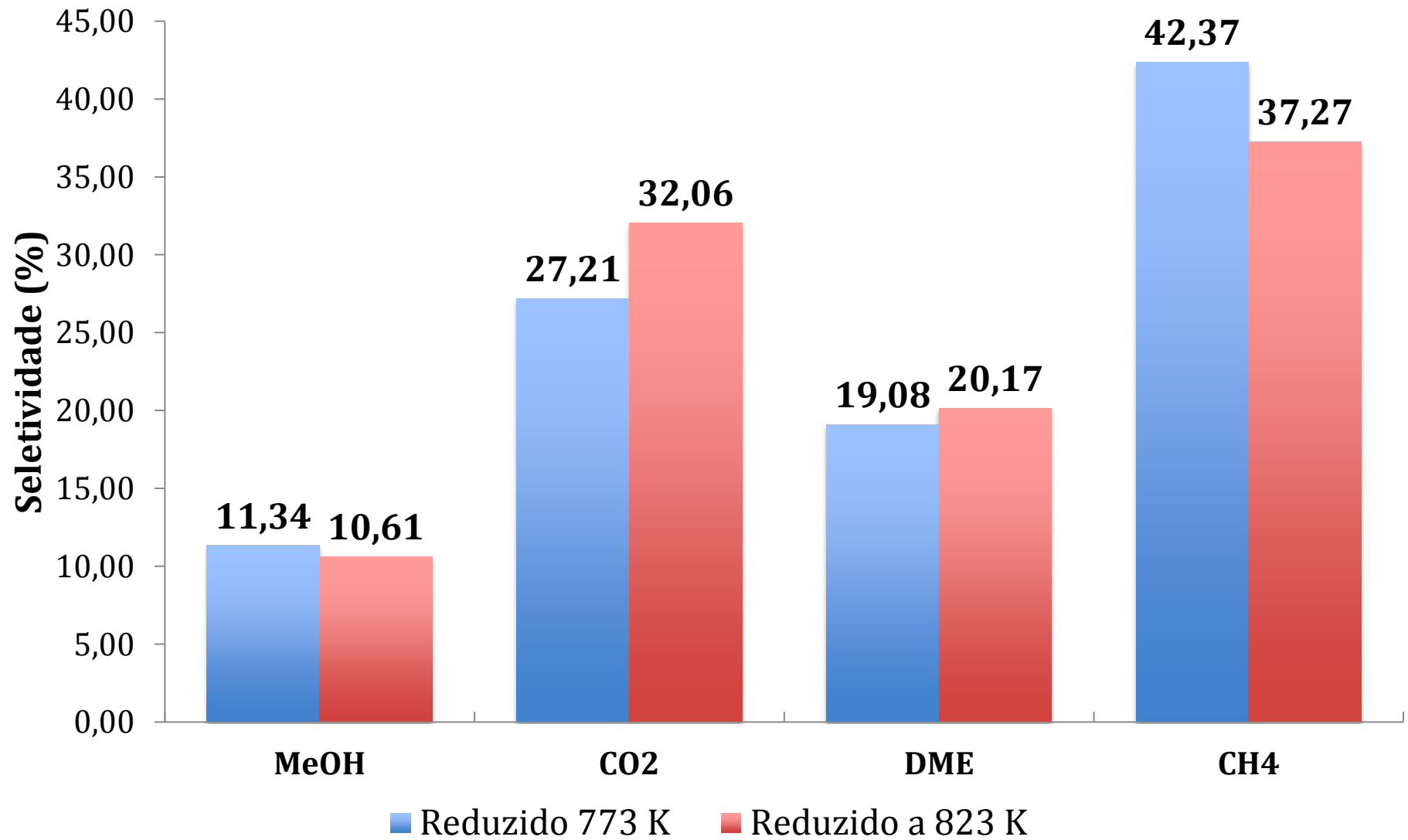


Figura 6.37: Seletividade do catalisador NZANH₄Red+Al a diferentes temperaturas de redução

Não se verificam diferenças significativas de seletividade em função da temperatura de redução. Em ambas as condições de redução, produziu-se preferencialmente metano, seguido de dióxido de carbono, DME e metanol.

Na Figura 6.38 são exibidos os resultados de conversão de CO para os materiais com maior teor de alumínio na composição, e adicionalmente, o resultado obtido para o catalisador impregnado de mesma composição que a mistura física CCSMRed+Al, denominado CuO-ZnO/AlRed. O objetivo destes experimentos foi verificar até que ponto é possível empregar um catalisador bifuncional ao invés de um sistema catalítico misto na reação direta de gás de síntese a DME.

Como nos casos anteriores, obtiveram-se conversões estáveis durante o tempo dos experimentos. Os catalisadores da série CZA50Red forneceram conversões maiores do que, tanto CZA80NH₄Red, como CZA19NH₄Red (conforme Figuras 6.38 e 6.34). Na realidade, a maior conversão obtida neste trabalho foi com o catalisador CZA50NH₄Red. No entanto, deve-se observar que, como foi empregada nos experimentos sempre a mesma massa total de catalisador, ou seja, a mesma massa total empregada nos testes com os sistemas mistos, no experimento com os catalisadores CZA50Red a massa de cobre e zinco no reator era quase o dobro da empregada com os demais catalisadores. Portanto a comparação correta a ser feita entre os catalisadores é em termos de atividade por massa de cobre.

Os resultados comparativos de atividade são mostrados na Tabela 6.12. Verifica-se então que, mesmo por massa de cobre, a atividade dos catalisadores CZA50Red é maior do que a dos demais catalisadores bifuncionais e a de todos os catalisadores estudados no presente capítulo, com exceção da combinação CMA19NH₄Red com alumina.

Os catalisadores bifuncionais CuO-ZnO/AlRed e CZA80NH₄Red apresentaram atividade por massa de cobre inferior apenas às dos catalisadores CZA50Red e CMA19NH₄Red (conforme Tabelas 6.12 e 6.11). No entanto, os valores de TOF foram os menores entre os catalisadores à base de cobre estudados no presente trabalho. Estes catalisadores foram os que, de longe, apresentaram as maiores áreas metálicas por grama de cobre entre todos os catalisadores e CZA80NH₄Red foi o material de mais alta área específica entre todos os estudados neste trabalho (conforme Tabela 6.5). Por outro lado, estes foram aqueles em que o precursor não foi uma fase tipo hidrotalcita e no qual os componentes Cu e Zn dos catalisadores encontram-se em contato mais estreito com uma fase de alumina. Note-se que os resultados de RMN de ²⁷Al para os materiais reduzidos e passivados mostram um ambiente químico para o alumínio em CZA80NH₄Pass semelhante ao encontrado em γ -alumina e bastante diferente do que prevalece nos materiais oriundos de hidrotalcitas e com

menor proporção de alumínio. Portanto, interações entre cobre, zinco e alumina nestes catalisadores, diferentes das que ocorrem em catalisadores com menor teor de alumina poderiam explicar suas menores TOF e atividade por unidade de área.

Já CZA50NH₄Red foi o que apresentou maior área metálica por grama de cobre quando comparado aos materiais com $x_{Al^{+3}} = 0,19$ e CZA50NaRed. Seu precursor foi uma fase tipo hidrotalcita e o RMN de ²⁷Al mostra um ambiente químico intermediário entre o dos materiais com menor e maior teor de alumínio. É possível, portanto, que neste material as interações entre cobre, zinco e alumina sejam semelhantes às que existem nos catalisadores de síntese de metanol, com baixo conteúdo de alumínio.

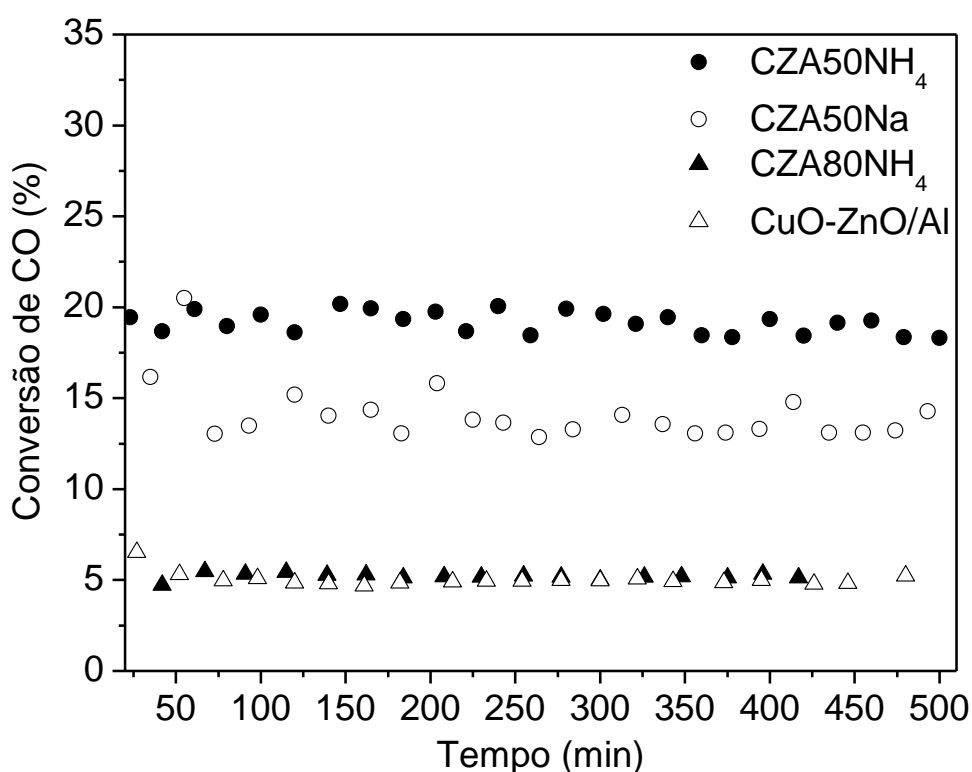


Figura 6.38: Conversão de CO em função do tempo de campanha para os catalisadores CZA50NH₄Red, CZA50NaRed, CZA80NH₄Red e CuO-ZnO/AlRed. Testes realizados a 538 K, 5 MPa e 500 rpm

A Figura 6.39 mostra os resultados de seletividade para estes catalisadores. Observa-se primeiramente que, com os catalisadores CZA50Red, a seletividade para a reação que produz DME e CO₂ é muito menor do que no caso dos sistemas mistos de catalisador de síntese e de desidratação do metanol. Por outro lado, com CZA80NH₄Red e com o catalisador impregnado, a seletividade é semelhante, porém ligeiramente menor, em relação à observada

com os sistemas mistos. Isto ocorre em razão do fato de que a relação em massa de alumina para cobre em CZA50NH₄Red (1,2-1,4:1) é muito menor do que a empregada no sistema catalítico misto de CCSMRed e alumina (4,7:1), enquanto em CZA80NH₄Red (6,0:1) e no catalisador impregnado (9,7:1) esta relação é maior. Não há, portanto, em CZA50NH₄Red, quantidade de alumina suficiente para adequada transformação do metanol em DME. O fato de que a seletividade para DME e CO₂ é ligeiramente menor nos catalisadores com alto teor de alumínio pode ser devido ao efeito do cobre e do zinco sobre a atividade de desidratação de metanol da alumina.

Comparando os catalisadores do tipo CZA50Red entre si, nota-se que a seletividade ao DME é maior na amostra preparada com precipitante livre de sódio. Esses resultados são consistentes com os dados de TPD de amônia para essas amostras, onde verificou-se que a acidez foi superior quando comparada com a da amostra preparada com sódio. A partir desta evidência, pode-se inferir que a presença de sódio no catalisador afeta o desempenho da reação por titular os sítios ácidos do material, prejudicando sua atividade (r_{A_0}) e também sua seletividade de desidratação (Tabela 6.12 e Figura 6.39).

Tabela 6.12: Taxa de reação para os catalisadores contendo Cu e Zn

Catalisador	m_{Cu} (g)	Taxa Inicial de Reação ^a r_{A_0} (mol de CO g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹)	TOF (Cu _s ⁰) (s ⁻¹)	Taxa Inicial de Reação $10^4 r_{A_0}$ (mol de CO m ⁻² h ⁻¹)
CZA50NH ₄ Red	0,190	0,196	0,121	3,2
CZA50NaRed	0,185	0,142	0,135	2,2
CZA80NH ₄ Red	0,076	0,118	0,026	0,41
CuO-ZnO/AlRed	0,106	0,081	0,019	0,83

É interessante comparar o desempenho dos diversos sistema catalíticos estudados neste trabalho, em termos da produtividade de DME, ou seja, a taxa inicial de conversão de CO a DME por unidade de massa de cobre, por unidade de tempo. Estes resultados são mostrados na Tabela 6.13, na qual estão incluídos também os resultados com as aluminas modificadas com nióbia.

Observa-se que o melhor sistema de todos os estudados foi o constituído pelo catalisador de cobre-manganês e γ -alumina, seguido de CCSMRed com alumina modificada com 5,9% p/p de nióbia. Em geral os sistemas catalíticos mistos com aluminas modificadas com nióbio como componente desidratante apresentaram bons resultados. Dos catalisadores bifuncionais, ou seja, dos que funcionaram sem adição de um componente desidratante

separado, o que apresentou melhor desempenho foi CZA80NH₄Red. Em todos estes catalisadores que apresentaram alta produtividade a DME, a seletividade à reação que produz DME e CO₂ numa proporção molar de 1:1 foi superior a 90%. Em nenhum dos sistemas estudados foi possível aumentar significativamente a seletividade a DME, sem aumentar simultaneamente a seletividade a CO₂, devido ao acoplamento entre as reações de *shift* e desidratação de metanol.

Tabela 6.13 – Produtividade a DME^a

Sistema catalítico	10 ² Produtividade (mol g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹)
CCSMRed + Al	5,7
CMA19NH ₄ Red + Al	14,5
CZA50NH ₄ Red	6,0
CZA50NaRed	3,0
CZA80NH ₄ Red	6,8
CuO-ZnO/AlRed	4,6
CCSMRed+5,9%Nb-Al	8,5
CCSMRed+11,1%Nb-Al	6,1
CCSMRed+15,9%Nb-Al	6,1
CCSMRed+20,0%Nb-Al	6,9

^aTaxa inicial de conversão de CO a DME por unidade de massa de cobre por unidade de tempo

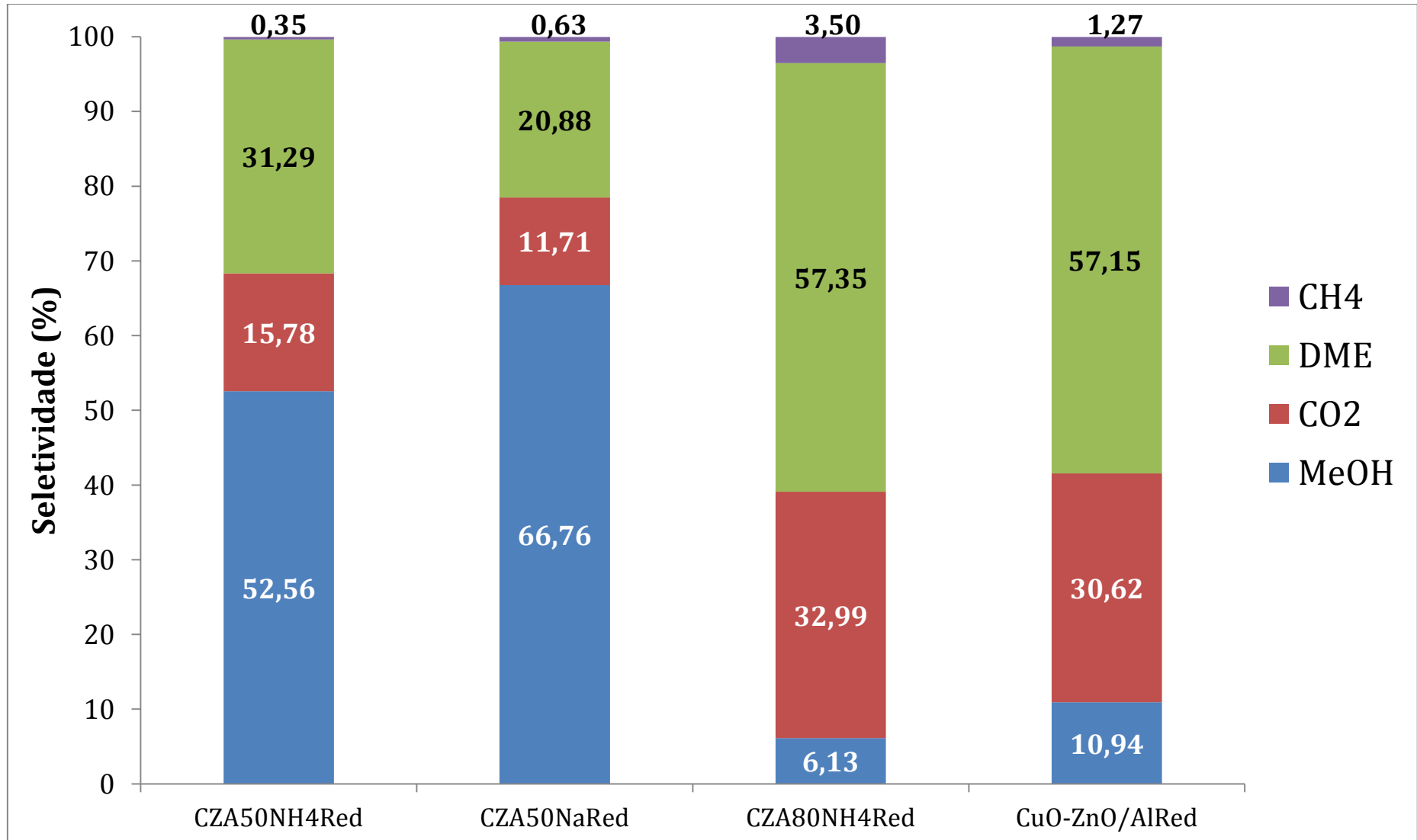


Figura 6.39: Seletividade para os catalisadores CZA50NH₄Red, CZA50NaRed, CZA80NH₄Red e CuO-ZnO/AlRed

6.11 Conclusões

- ✓ Foram sintetizados com êxito materiais tipo hidrotalcita, com fórmula geral $[(MI_aMII_b)_{(1-x)}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ ($MI = Cu^{+2}$ ou Ni^{+2} e $MII = Zn^{+2}$ ou Mn^{+2}), em que a razão $a/b = 2$ e $x = 0,19$, empregando matérias-primas (agentes precipitantes), contendo ou não sódio em sua composição. Também com êxito, foram preparados materiais deste tipo no sistema $CuZnAl-CO_3^{2-}$ com $a/b = 2$ e $x = 0,5$, com agentes precipitantes contendo ou não sódio. Note-se que a síntese de materiais tipo hidrotalcita com agentes precipitantes sem sódio não é relatada na literatura, até onde vão nossos conhecimentos.
- ✓ Os materiais que continham manganês em sua composição foram os que apresentaram menor cristalinidade, principalmente o material que empregou como agentes precipitantes o carbonato e o hidróxido de sódio. Verificou-se que a natureza do precipitante, e não o pH do meio, foi o fator fundamental determinante da cristalinidade destes materiais, tendo-se encontrado cristalinidade substancialmente maior quando se usaram o carbonato e o hidróxido de amônio como precipitantes;
- ✓ Já no preparo dos materiais do sistema $CuZnAl-CO_3^{2-}$, com valor de $x = 0,5$, foi obtida cristalinidade muito maior para o material que empregou os precipitantes com sódio. Nos materiais com $x = 0,8$, precipitou um material com reflexões na DRX características do hidróxido de alumínio tipo gibbsita, no caso do precipitante amoniacal, ou amorfo (com traços de uma hidrotalcita cristalina) no caso do precipitante contendo sódio;
- ✓ A calcinação a 673 K dos materiais do sistema $CuZnAl-CO_3^{2-}$ com $x = 0,19$, com ou sem sódio como agente precipitante, produziu uma mistura de óxidos de zinco e cobre pouco cristalinos, com grande predominância do segundo no material preparado usando precipitante amoniacal. Os materiais deste sistema com maiores valores de x produziram óxidos essencialmente amorfos. Já os materiais do sistema $CuMnAl-CO_3^{2-}$ com $x = 0,19$ produziram um óxido com as reflexões características do MnO após calcinação, exceto o preparado com precipitante amoniacal a pH 6,5 que foi essencialmente amorfo.
- ✓ As áreas específicas dos óxidos calcinados situaram-se na faixa de 38 a 290 $m^2 g^{-1}$. Nos materiais com $x = 0,19$, elas foram menores para o sistema $CuZnAl$, enquanto, neste sistema, as áreas em geral aumentaram com o teor de alumínio.

- ✓ A basicidade dos catalisadores medida pela quimissorção de CO_2 foi sempre maior nos materiais oriundos de hidrotalcitas obtidas com precipitante contendo sódio. Já a acidez, medida por TPD de amônia foi maior nos catalisadores oriundos de hidrotalcitas preparadas com precipitante amoniacal;
- ✓ A dispersão das partículas de cobre reduzido é muito semelhante em todos os catalisadores, exceto nos que contêm o teor mais alto de alumina, CZA80NH_4 e CuO-ZnO/Al , em que a dispersão é maior. Não há um efeito claro da área específica dos materiais na dispersão do cobre, já que as dispersões em CZA19NH_4 , CZA50NH_4 e CMA19NH_4 são similares entre si, apesar da muito maior área específica dos dois últimos em relação ao primeiro.
- ✓ Os resultados de RMN de ^{27}Al mostraram que há segregação de uma fase contendo alumínio octaédrico no sistema CuZnAl-CO_3^{2-} para valores de $x \geq 0,5$. Após a calcinação, o principal efeito foi o aparecimento de pequena quantidade de uma espécie de alumínio tetraédrico, sugerindo a transformação da fase segregada em uma estrutura tipo γ -alumina. Após a redução e passivação dos catalisadores há um grande aumento do sinal do Al, devido à redução do cobre, que deixa então de ser paramagnético. Ao mesmo tempo, aparecem grandes quantidades de uma espécie de alumínio tetraédrico, que muitas vezes ultrapassa a concentração de alumínio octaédrico. Um comportamento peculiar e de difícil entendimento é observado, na medida em que o efeito do teor de alumínio sobre a proporção de alumínio tetraédrico para octaédrico é simetricamente oposto ao se comparar as séries oriundas de hidrotalcitas preparadas com precipitantes contendo ou não sódio. Atribui-se tentativamente estas espécies de alumínio tetraédrico a íons Al(OH)_4^- adsorvidos na superfície dos materiais.
- ✓ Na série de catalisadores com $x = 0,19$, o catalisador mais ativo para conversão do monóxido de carbono foi o de CuMnAl , principalmente devido a sua maior área específica total em relação às dos demais materiais da série. Já o catalisador de níquel foi muito menos ativo do que os demais, principalmente em função da baixa área metálica do níquel neste catalisador, motivada talvez pelo baixo grau de redução do metal nas condições empregadas.
- ✓ Os catalisadores do sistema CuZnAl com teores de alumínio maiores que 0,19, inclusive o catalisador preparado por impregnação sobre alumina, tiveram atividades por massa de cobre maiores do que os com $x = 0,19$. No entanto, os valores de valores de TOF para os catalisadores com maior teor de alumínio ($x = 0,80$ e impregnado)

foram muito inferiores aos dos demais catalisadores. Isto deve estar ligado ao tipo de interação das fases de cobre e de zinco com a alumina.

- ✓ As seletividades para os catalisadores com $x = 0,19$ foram bastante semelhantes, tanto quando usados sozinhos, onde a seletividade foi de ca. 90% para produção de metanol, como quando em conjunto com a alumina, onde a seletividade foi de ca. 90% para produção de DME e CO_2 numa proporção molar 1:1, incluindo o catalisador de CuMnAl.
- ✓ Os catalisadores de CuZnAl com $x > 0,19$ foram empregados apenas no modo bifuncional. Nos catalisadores com $x = 0,5$, a seletividade para produção de DME + CO_2 foi de 33-48%, mostrando que neste catalisador não há alumina suficiente para desidratar o metanol a DME. Neste caso, o efeito da natureza do agente precipitante foi bem marcado, sendo maior a seletividade a DME + CO_2 com o material oriundo de hidrotalcita preparada com precipitante livre de sódio. Com o catalisador com $x = 0,80$ e com o impregnado, a seletividade foi semelhante à obtida com os sistemas catalíticos mistos de catalisador de síntese e de desidratação de metanol, com 90% de seletividade a DME + CO_2 .

7 – Conclusões Gerais

7 – Conclusões Gerais

Os principais aspectos propostos no escopo inicial desta tese, puderam ser investigadas com sucesso. Dentre eles pode-se destacar:

- Que há um efeito direto na atividade catalítica e seletividade a DME, quando a síntese dos materiais precursores é feita em um meio livre de matérias primas que contêm sódio na composição. Esse efeito se mostrou mais evidente nos sistemas do tipo CZA50.
- Nos sistemas que contêm Mn na composição, ficou demonstrado que o grau de cristalinidade e a pureza da fase precursora do tipo HT, HT-CuMnAl ($x = 0,19$) é dependente da escolha dos agentes precipitantes, como também da faixa de pH de precipitação.
- Definindo-se uma produtividade dos catalisadores como a taxa inicial de formação de DME por massa de cobre, o sistema catalítico mais eficiente dos estudados neste trabalho foi o sistema misto de catalisador de CuMnAl + alumina, seguido do sistema misto de catalisador de CuZnAl + alumina modificada com 5,9% p/p de nióbia. Dos catalisadores bifuncionais, o mais eficiente foi o de CuZnAl com $x = 0,80$, porém com eficiência algo inferior à dos melhores sistemas catalíticos mistos.
- É possível prever que um sistema de catalisador de CuMnAl associado a alumina modificada com nióbia forneça um sistema mais eficiente dos que os estudados até o momento.

8 – Trabalhos Futuros

8. Trabalhos Futuros

Na presente tese houve diversos aspectos que necessitam de estudo mais aprofundado. Dentre os aspectos interessantes que requerem uma maior investigação seriam:

- Sintetizar fases do tipo HT-CuMnAl seguindo a metodologia com matérias primas isenta de sódio e $\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$, porém, com $0,5 \leq x \leq 0,8$ e também variando a proporção Cu/Mn.
- Caracterizar os materiais por EXAFS, especialmente o catalisador CMA19NH₄pH6, que foi o material mais amorfo.
- Realizar testes catalíticos com os materiais CMA19 preparados nesta tese com sódio e em diferentes faixas de pH, e também com o catalisador CZA80Na.
- Caracterizar os materiais por MET e espectroscopia Ramam;
- Investigar melhor o fenômeno observado pela técnica de RMN-MAS de ²⁷Al nos materiais isentos ou não de sódio.
- Realizar um estudo cinético da reação, variando os parâmetros operacionais a fim de entender melhor os mecanismos envolvidos.

9. Referências Bibliográficas

9. Referências Bibliográficas

- ASBERG-PETERSEN, K., DYBKJÆR, I., OVESEN, C. V., SCHJØDT, N. C., SEHESTED, J., & THOMSEN, S. G. (2011). Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3(2), 423–459. doi:10.1016/j.jngse.2011.03.004
- AASBERG-PETERSEN, K., NIELSEN, D. C. S. & PERREGAARD, J. (2013). *Large Scale Methanol Production from Natural Gas* (pp. 1–14). Denmark. Disponível em <http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/%7E/media/PDF_files/Methanol/Topsoe_large_scale_methanol_prod_paper.ashx>. Acesso em 25 de agosto de 2014.
- ABDEL-REHIM, M., SANTOS, C. A., CAMORIM, V. L. L., FARO JR, A. C. (2006). Acid–base reactions on alumina-supported niobia. *Applied Catalysis A: General*, 305(2), 211–218. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.023
- AIR PRODUCTS AND CHEMICAL. (1999). *Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) Process* (pg. 3–24). Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/FileLibrary/research/coal/energysystems/gasification/gasifiedia/lpmeoh-april1999.pdf>>. Acesso em 15 de julho de 2014.
- AISAWA, S., HIRAHARA, H., UCHIYAMA, H., TAKAHASHI, S., & NARITA, E. (2002). Synthesis and Thermal Decomposition of Mn–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 152–159. doi:10.1006/jssc.2002.9637
- ALEJANDRE, A., MEDINA, F., SALAGRE, P., CORREIG, X., & SUEIRAS, J. E. (1999). Preparation and Study of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. *Chemistry of Materials*, 11(4), 939–948. doi:10.1021/cm980500f
- ÁLVAREZ, M. G., CHIMENTÃO, R. J., BARRABÉS, N., FÖTTINGER, K., GISPERT-GUIRADO, F., KLEYMENOV, E., MEDINA, F. (2013). Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction. *Applied Clay Science*, 83–84, 1–11. doi:10.1016/j.clay.2013.08.006
- ARCOUMANIS, C., BAE, C., CROOKES, R., & KINOSHITA, E. (2008). The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: *Fuel*, 87(7), 1014–1030. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.007
- ARIAS, S., EON, J. G., SAN GIL, R. A S., LICEA, Y. E., PALACIO, L. A., & FARO JR., A. C. (2013). Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, 42(6), 2084–93. doi:10.1039/c2dt31502e
- ARINAN, A., & ORMAN, S. (2011). Future Fossil Fuel Alternative: Di-methyl Ether (DME) A review. *International Journal of Renewable Energy Research-IJRER*, 1(4), 252–258. Disponível em: <<http://www.ijrer.org/index.php/ijrer/article/view/78>> . Acesso em 08 de agosto de 2014.

- ASKGAARD, T. (1995). A Kinetic Model of Methanol Synthesis. *Journal of Catalysis*, 156(2), 229–242. doi:10.1006/jcat.1995.1250
- BALTES, C., VUKOJEVIC, S., & SCHUTH, F. (2008). Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 258(2), 334–344. doi:10.1016/j.jcat.2008.07.004
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., & HALENDA, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. doi:10.1021/ja01145a126
- BART, J. C. J., & SNEEDEN, R. P. A. (1987). Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited. *Catalysis Today*, 2(1), 1–124. doi:10.1016/0920-5861(87)80001-9
- BAYOT, D., TINANT, B., & DEVILLERS, M. (2003). Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. *Catalysis Today*, 78(1-4), 439–447. doi:10.1016/S0920-5861(02)00325-5
- BEHRENS, M., KASATKIN, I., KÜHL, S., & WEINBERG, G. (2010). Phase-Pure Cu,Zn,Al Hydrotalcite-like Materials as Precursors for Copper rich Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. *Chemistry of Materials*, 22(2), 386–397. doi:10.1021/cm9029165
- BEHRENS, M., KNIEP, B., KURR, P., SCHLÖGL, R. & Hieke, M. (2013). Methanol synthesis catalyst on the basis of copper, zinc and aluminum. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2013072197A1&KC=A1&FT=D>>. Acesso em 19 de março de 2014. Patente número: WO2013072197 A1.
- BELLOTTO, M., REBOURS, B., CLAUSE, O., LYNCH, J., BAZIN, D., & ELKAÏM, E. (1996). A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(20), 8527–8534. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp960039j>
- BEMS, B., SCHUR, M., DASSENOY, A., JUNKES, H., HEREIN, D., & SCHLÖGL, R. (2003). Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 9(9), 2039–52. doi:10.1002/chem.200204122
- BHIDE, S., MORRIS, D., LEROUX, J., WAIN, K. S., PEREZ, J. M., & BOEHMAN, A. L. (2003). Characterization of the Viscosity of Blends of Dimethyl Ether with Various Fuels and Additives. *Energy & Fuels*, 17(5), 1126–1132. doi:10.1021/ef030055x
- BLASIAK, E. (1950). Sposób wytwarzania wysokoalcywnego katalizatora do syntezy metanolu. Disponível em: <http://pubserv.uprp.pl/PublicationServer/generuj_dokument.php?plik=PL_000000000034000_B1_PDF>. Número: PL 34000. Acesso em 4 de junho de 2014.

- BOLT, P. H., HABRAKEN, F. H. P. M., & GEUS, J. W. (1998). Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from α - and γ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study. *Journal of Solid State Chemistry*, 135(1), 59–69. doi:10.1006/jssc.1997.7590
- BOND, G. (1989). An improved procedure for estimating the metal surface area of supported copper catalysts. *Journal of Catalysis*, 118(2), 507–510. doi:10.1016/0021-9517(89)90339-4
- BONNELL, L. W., PERKA, A. T., ROBERTS, G. W. (1988). Liquid phase methanol reactor staging process for the production of methanol. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4766154A&KC=A&FT=D>> . Acesso em 27 de julho de 2014. Patente número: US4766154 A.
- BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JUNE 2014. (2014). Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>>. Acesso em 20 de setembro de 2014.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., & TELLER, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. doi:10.1021/ja01269a023
- BROECKER, F. J., DUENBGEN, G., PIES, W., SCHLICHTHAERLE, G. (1986). Preparation of methanol. Disponível em:<<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4623668A&KC=A&FT=D>>. Acesso em 22 de março de 2014. Patente número: US4623668
- BROECKER, F. J., GRUENDLER, KARL-HEIN, MAROSI, L., SCHWARZMANN, M., TRIEBSKORN, B. (1984). Preparation of methanol synthesis catalyst comprising zinc, copper and aluminum. Disponível em:<<http://www.google.com/patents/US4436833?hl=pt-BR>> Acesso em 22 de março de 2014. Patente número: US4,436,833
- BROWN, D. M., LEWNARD, J. J.; RAO, P., WEIMER, R. F.. (1990). High volumetric production of methanol in a liquid phase reactor. Disponível em:<<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4910227A&KC=A&FT=D>>. Acesso em 18 de maio de 2014. Patente número: US 4,910,227.
- BROWN, D. M., HSIUNG, T. H., RAO, P., ROBERTS, G. W. (1989). In-situ activation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase. Disponível em:<<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4801574A&KC=A&FT=D>> Acesso em 18 de maio de 2014. Patente número: US4801574 A
- BURCHAM, L. J., DATKA, J., & WACHS, I. E. (1999). In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(29), 6015–6024. doi:10.1021/jp990289a
- CAMPBELL, C. (1987). A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu(111). *Journal of Catalysis*, 104(1), 109–119. doi:10.1016/0021-9517(87)90341-1

- CARR, N. L. (1995). Process for Reducing the Content of Metal Carbonyls in Gas Streams. Den Norske Stats Oljeselskap A.S. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5451384A&KC=A&FT=D>>. Acesso em 12 de janeiro de 2011. Número da Patente: 5,451,384
- CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., & VACCARI, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
- CHILUKOTI, S., GAO, F., ANDERSON, B. G., NIEMANTSVERDIET, J. W. H., & GARLAND, M. (2008). Pure component spectral analysis of surface adsorbed species measured under real conditions. BTEM-DRIFTS study of CO and NO reaction over a Pd/gamma-Al₂O₃ catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 10(36), 5510–20. doi:10.1039/b806890a
- CHINCHEN, G. C., DENNY, P. J., PARKER, D. G., SPENCER, M. S., & WHAN, D. A. (1987). Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants. *Applied Catalysis*, 30(2), 333–338. doi:10.1016/S0166-9834(00)84123-8
- CHINCHEN, G. C., SPENCER, M. S., WAUGH, K. C., & WHAN, D. A. (1987). Promotion of methanol synthesis and the water-gas shift reactions by adsorbed oxygen on supported copper catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(7), 2193. doi:10.1039/f19878302193
- CHINCHEN, G. C., WAUGH, K. C., & WHAN, D. A. (1986). The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1-2), 101–107. doi:10.1016/S0166-9834(00)81226-9
- CHRISTIAN, H., YVES, T., JEAN, T. C., & ROBERT, B. (1982). AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES. Procède d'activation des catalyseurs métalliques. Disponível em: <<http://www.directorypatent.com/FR/2529098-a1.html#citation>>. Acesso em 05 de março de 2014. Patente número: FR19820010943
- CLAUSEN, B. S., & TOPSØE, H. (1991). In Situ high pressure, high temperature XAFS studies of Cu-based catalysts during methanol synthesis. *Catalysis Today*, 9(1-2), 189–196. doi:10.1016/0920-5861(91)85023-2
- CONNER, W. C., & FALCONER, J. L. (1995). Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 759–788. doi:10.1021/cr00035a014
- COTERON, A., HAYHURST, A. N. (1994). Kinetics of the synthesis of methanol from CO + H₂ and CO + CO₂ + H₂ over copper-based amorphous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 49(2), 209–221. doi:10.1016/0009-2509(94)80039-1
- DELK, F. (1984). Anomalous metal-support interactions in Cu/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 85(2), 380–388. doi:10.1016/0021-9517(84)90227-6
- DELL, R. M., STONE, F. S., TILEY, P. F. (1953). The adsorption of oxygen and other gases on copper. *Transactions of the Faraday Society*, 49, 195.

- doi:10.1039/tf9534900195DULA, R., JANIK, R., MACHEJ, T., STOCH, J., GRABOWSKI, R., SERWICKA, E. M. (2007). Mn-containing catalytic materials for the total combustion of toluene: The role of Mn localisation in the structure of LDH precursor. *Catalysis Today*, 119(1-4), 327–331. doi:10.1016/j.cattod.2006.08.060
- EKSTRAND, J., JØRGENSEN, S. L. (2007). *Cost Effective Topsøe DME Production Technology Gasochem 2007 (COST EFFECTIVE)*. **Technology** (pp. 1–8).
- FERNANDEZ, J. M., BARRIGA, C., ULIBARRI, M., LABAJOS, F. M., & RIVES, V. (1994). Preparation and thermal stability of manganese-containing hydrotalcite, $[\text{Mg}_{0,75}\text{MnII}_{0,04}\text{MnIII}_{0,21}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Materials Chemistry*, 4(7), 1117. doi:10.1039/jm9940401117
- FLEISCH, T. (1984). Studies on the chemical state of Cu during methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 90(1), 165–172. doi:10.1016/0021-9517(84)90099-X
- FONSECA, Y. E. L. *Sulfetos Mássicos para Hidrotratamento obtidos a partir de Óxidos Mistos Bimetálicos e Trimetálicos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2011).
- FORANO, C., HIBINO, T., LEROUX, F. (2006). Layered Double Hydroxides. *Science*, 1(Ii), 1021–1095. doi:10.1016/S1572-4352(05)01039-1
- FORRESTER, A. M. D. S. *Efeito das propriedades ácido-base da alumina modificada com nióbio sobre o desempenho na produção de dimetil éter a partir de metanol*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- FORRESTER, A. M. D. S. *Uso de Nb_2O_5 como aditivo em catalisadores de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para produção de dimetil éter*, Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- FRUNZA, L., GHEORGHE, N., IOVA, F., GANEA, P., NEATU, F., & PARVULESCU, V. I. (2011). Spectroscopic Analysis of the Interstitial Anions in Some Layered Double Hydroxide Materials. *Revista de Chimie*, 62(8), 766–772. Disponível em <<https://getinfo.de/app/Spectroscopic-Analysis-of-the-Interstitial-Anions/id/BLSE%3ARN296390627>> Acesso em 17 de julho de 2014.
- FU, Y., HONG, T., CHEN, J., AUROUX, A., & SHEN, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 22–26. doi:10.1016/j.tca.2004.12.023
- FUENTES, E. M. (2009). *Desenvolvimento de Catalisadores de Níquel e de Cobre Obtidos Através de Hidrotalcitas para a Purificação de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2009.
- FUENTES, E. M., AIRES, F. J. C. S., PRAKASH, S., FARO JR, A. C, SILVA, T. F. ; ASSAF, J. M. & RANGEL, M. C. (2014). The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2), 815–828. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.114

- FUENTES, E. M., FARO JR, A. C., SILVA, T. F., ASSAF, J. M. & RANGEL, M. D. C. (2011). A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. *Catalysis Today*, 171(1), 290–296. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.082
- FUJITANI, T., SAITO, M., KANAI, Y., KAKUMOTO, T., WATANABE, T., NAKAMURA, J., & UCHIJIMA, T. (1994). The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis. *Catalysis Letters*, 25(3-4), 271–276. doi:10.1007/BF00816307
- GARCIA MARTINEZ, O., ROJAS, R., VILA, E., & DEVIDALES, J. (1993). Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. *Solid State Ionics*, 63-65, 442–449. doi:10.1016/0167-2738(93)90142-P
- GARCÍA-TRENCO, A., & MARTÍNEZ, A. (2012). Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. *Applied Catalysis A: General*, 411-412, 170–179. doi:10.1016/j.apcata.2011.10.036
- GE, Q., HUANG, Y., QIU, F., & LI, S. (1998). Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 167(1), 23–30. doi:10.1016/S0926-860X(97)00290-1
- GENTRY, S. J., HURST, N. W., & JONES, A. (1981). Study of the promoting influence of transition metals on the reduction of cupric oxide by temperature programmed reduction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(3), 603. doi:10.1039/f19817700603
- GHAVIPOUR, M., & BEHBAHANI, R. M. (2014). Fixed-bed reactor modeling for methanol to dimethyl ether (DME) reaction over γ -Alumina using a new practical reaction rate model. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1942–1951. doi:10.1016/j.jiec.2013.09.015
- GOOD, D. A., FRANCISCO, J. S., JAIN, A. K., WUEBBLES, D. J. (1998). Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH₃OCF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCF₃ (E125). *Journal of Geophysical Research*, 103(D21), 28181. doi:10.1029/98JD01880
- GOOD, D. A., HANSON, J., FRANCISCO, J. S., LI, Z., JEONG, G. (1999). Kinetics and Reaction Mechanism of Hydroxyl Radical Reaction with Methyl Formate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(50), 10893–10898. doi:10.1021/jp991960e
- GOPAL, P. (1987). Evidence for production of surface formate upon direct reaction of CO with alumina and magnesia. *Journal of Catalysis*, 105(2), 366–372. doi:10.1016/0021-9517(87)90066-2
- GUERREIRO, E., GORRIZ, O., LARSEN, G., ARRÚA, L. (2000). Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 204(1), 33–48. doi:10.1016/S0926-860X(00)00507-X

- GUTIÉRREZ, G., TAGA, A., JOHANSSON, B. (2001). Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃. *Physical Review B*, 65(1), 012101. doi:10.1103/PhysRevB.65.012101
- HABER, J. (1991). Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991). *Pure and Applied Chemistry*, 63(9), 1227–1246. doi:10.1351/pac199163091227
- HALDOR TOPSØE A/S. (2008). *High Activity Methanol Synthesis Catalyst - MK 121* (pp. 1–4). Denmark. Disponível em: <http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/~media/PDF/files/Methanol/Topsoe_methanol_mk_121.ashx>. Acesso em 17 de agosto de 2014.
- HALDOR TOPSØE A/S. (2009). *MK-151 FENCE™ New methanol synthesis catalyst MK-151 FENCE™ New methanol synthesis catalyst*. Disponível em: <http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/~media/PDF/files/Methanol/topsoe_methanol_mk_151_fence.ashx>. Acesso em 17 de agosto de 2014.
- HALDOR TOPSØE A/S. (2011). *Topsøe Methanol Technology*. Disponível em: <http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/~media/PDF/files/Methanol/topsoe_methanol_technology_nov2011.ashx> Acesso em 17 de agosto de 2014.
- HE, J., WEI, M., LI, B., KANG, Y., EVANS, D. G., DUAN, X. (2006). *Layered Double Hydroxides*. (Vol. 119, pp. 89–119). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. doi:10.1007/b100426
- HERMAN, R. (1979). Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: Part I - Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 56(3), 407–429. doi:10.1016/0021-9517(79)90132-5
- HOLZWARTH, U., GIBSON, N. (2011). The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. *Nature Nanotechnology*, 6(9), 534. doi:10.1038/nnano.2011.145
- INOKOSHI, O., OHNO, Y., OGAWA, T., INOUE, N., TOKOEDA, N. (2005). A New DME Production Technology 100tons/day DME Direct Synthesis Demonstration Plant Project. In C. 95015-0189 Union International Society Offshore & Polar Engineers, po box 189, cupertino (ed.), *Proceedings of the Fifteenth (2005) International Offshore and Polar Engineering Conference* (Vol. 1, pp. 49–53). Seoul, Korea. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/download/conference-paper/ISOPE-I-05-008?id=conference-paper%2FISOPE-I-05-008>>. Acesso em 19 de agosto de 2014.
- IORDAN, A., ZAKI, M. I., KAPPENSTEIN, C. (2004). Formation of carboxy species at CO/Al₂O₃ interfaces. Impacts of surface hydroxylation, potassium alkalization and hydrogenation as assessed by in situ FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(9), 2502. doi:10.1039/b401367k
- ISOBE, T., WATANABE, T., D’ESPINOSE DE LA CAILLERIE, J. B., LEGRAND, A P., MASSIOT, D. (2003). Solid-state ¹H and ²⁷Al NMR studies of amorphous aluminum hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2), 320–4. doi:10.1016/S0021-9797(03)00144-9

- JIANG, C. J., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S., CANT, N. W. (1993). Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 97(2), 145–158. doi:10.1016/0926-860X(93)80081-Z
- JU, F., CHEN, H., DING, X., YANG, H., WANG, X., ZHANG, S., DAI, Z. (2009). Process simulation of single-step dimethyl ether production via biomass gasification. *Biotechnology Advances*, 27(5), 599–605. doi:10.1016/j.biotechadv.2009.04.015
- KANAI, Y., WATANABE, T., FUJITANI, T., UCHIJIMA, T., NAKAMURA, J. (1996). The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis Letters*, 38(3-4), 157–163. doi:10.1007/BF00806562
- KANTSCHWA, M., ALBANO, E. V., ETRTL, G., & KNÖZINGER, H. (1983). Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study of K₂CO₃/γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis*, 8(1), 71–84. doi:10.1016/0166-9834(83)80054-2
- KASATKIN, I., KURR, P., KNIEP, B., TRUNSCHKE, A., SCHLÖGL, R., AG, S. (2007). Role of Lattice Strain and Defects in Copper Particles on the Activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7324–7327. doi:10.1002/anie.200702600
- KHANDAN, N., KAZEMEINI, M., AGHAZIARATI, M. (2008). Synthesis of Dimethyl Ether over Modified H-Mordenite Zeolites and Bifunctional Catalysts Composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and Modified H-Mordenite Zeolite in Slurry Phase. *Catalysis Letters*, 129(1-2), 111–118. doi:10.1007/s10562-008-9779-8
- KIM, J.-H., PARK, M. J., KIM, S. J., JOO, O.-S., JUNG, K.-D. (2004). DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 264(1), 37–41. doi:10.1016/j.apcata.2003.12.058
- KINGTON, G. L., HOLMES, J. M. (1953). Adsorption by evaporated copper films at 78K. Part 1. Krypton and hydrogen. *Transactions of the Faraday Society*, 49(2969), 417–425. doi:10.1039/tf9534900417
- KLIER, K. (1982a). Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: Part IV - The effects of carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 74(2), 343–360. doi:10.1016/0021-9517(82)90040-9
- KLIER, K. (1982b). Methanol Synthesis. *Advances in Catalysis*, 31, 243–313. doi:10.1016/S0360-0564(08)60455-1
- KLOPROGGE, J. THEO, KRISOFF, JANOS, FROST, R. L. (2001). Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ or ClO₄⁻. In *A Clay Odyssey. Proceedings of the 12th International Clay Conference Bahai-Blanca* (Vol. 94, pp. 593–600). Argentina. Disponível em: <http://eprints.qut.edu.au/924/> . Acesso em 13 de junho de 2014.
- KLOPROGGE, J. THEO, WHARTON, DAVID, HICKEY, LEISEL, FROST, R. L. (2002). Infrared and Raman study of interlayer anions CO₂⁻³, NO₃⁻, SO₄⁻², and ClO₄⁻ in Mg/Al hydrotalcite. *American Mineralogist*, 87(5-6), 623–629. doi:0003-004X/02/0506

- KSENOFONTOV, D. A., KABALOV, Y. K. (2012). Structure refinement and thermal stability of gibbsite. *Inorganic Materials*, 48(2), 142–144. doi:10.1134/S0020168512020136
- KUECHEN, C., HOFFMANN, U. (1993). Investigation of simultaneous reaction of carbon monoxide and carbon dioxide with hydrogen on a commercial copper/zinc oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, 48(22), 3767–3776. doi:10.1016/0009-2509(93)80219-G
- KUNG, H. H. (1992). Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review. *Catalysis Today*, 11(4), 443–453. doi:10.1016/0920-5861(92)80037-N
- KUNG, H. H. (1994). *Methanol Production and Use*. (H. H. Cheng, H-W; Kung, Ed.). New York - Hong Kong: MARCEL DEKKER, INC. 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.
- KURR, P., KASATKIN, I., GIRGSDIES, F., TRUNSCHKE, A., SCHLÖGL, R., RESSLER, T. (2008). Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming—A comparative study. *Applied Catalysis A: General*, 348(2), 153–164. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.020
- LADEBECK, J., KOY, J. REGULA, T.. (2010). Copper oxide and zinc oxide and aluminium oxide as catalytically active and thermostable catalyst; catalyst selectivity; catalysis the reaction of CO, CO₂ and H₂. Disponível em <<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=7754651B2&KC=B2&FT=D>> . Acesso em 23 de agosto de 2014. Patente número: US7,754,651,B2
- LEDAKOWICZ, S., STELMACHOWSKI, M., CHACUK, A., DECKWER, W. D. (1992). Methanol synthesis in bubble column slurry reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 31(4), 213–219. doi:10.1016/0255-2701(92)87013-7
- LEE, J. (1993). A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Catalysis*, 144(2), 414–424. doi:10.1006/jcat.1993.1342
- LEE, S., SARDESAI, A. (2005). Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas. *Topics in Catalysis*, 32(3-4), 197–207. doi:10.1007/s11244-005-2891-8
- LEE, S., SAWANT, A., RODRIGUES, K., KULIK, C. J. (1989). Effects of carbon dioxide and water on the methanol synthesis catalyst. *Energy & Fuels*, 3(1), 2–7. doi:10.1021/ef00013a001
- LEE, S., SPEIGHT, J. G., LOYALKA, S. K. (2014). *Handbook of Alternative Fuel Technologies. Physical chemistry chemical physics: PCCP* (Second Edi., Vol. 9, pp. 1–671). Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742: Taylor & Francis Group.
- LEE, S., PARAMESWARAN, V., SAWANT, A., K. M. (1988). Potential improvements in methanol synthesis. In *Proceedings: Twelfth Annual EPRI Contractors Conference on*

Fuel Science and Conversion (pp. 1–78). Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. Disponível em: <http://www.fischer-tropsch.org/DOE/_conf_proc/Electric Power Research/5460-sr/ap-5460-sr_B.pdf>. Acesso em 7 de agosto de 2014.

- LEVY, D., PAVESE, A., SANI, A., PISCHEDDA, V. (2001). Structure and compressibility of synthetic ZnAl_2O_4 (gahnite) under high-pressure conditions, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(9), 612–618. doi:10.1007/s002690100194
- LI, J.-L., INUI, T. (1996). Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 137(1), 105–117. doi:10.1016/0926-860X(95)00284-7
- LIU, D., YAO, C., ZHANG, J., FANG, D., CHEN, D. (2011). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified γ - Al_2O_3 catalyst. *Fuel*, 90(5), 1738–1742. doi:10.1016/j.fuel.2011.01.038
- LIU, G. (1984). The rate of methanol production on a copper-zinc oxide catalyst: The dependence on the feed composition. *Journal of Catalysis*, 90(1), 139–146. doi:10.1016/0021-9517(84)90094-0
- LIU, G. (1985). The role of CO_2 in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: An isotope labeling study. *Journal of Catalysis*, 96(1), 251–260. doi:10.1016/0021-9517(85)90378-1
- LIU, H., YIN, C., LIU, B., LI, X., LI, Y., CHAI, Y., LIU, C. (2014). Effect of Calcination Temperature of Unsupported NiMo Catalysts on the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Energy & Fuels*, 28(4), 2429–2436. doi:10.1021/ef500097u
- LIU, L., HUANG, W., GAO, Z., YIN, L. (2010). The Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over a Novel Slurry Catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(15), 1379–1387. doi:10.1080/15567030903030724
- LIU, X.-M., LU, G. Q., YAN, Z.-F., BELTRAMINI, J. (2003). Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO_2 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(25), 6518–6530. doi:10.1021/ie020979s
- LADEBECK, J.; JUERGEN, K.; REGULA, T. Copper-zinc-aluminium catalyst for use in methanol synthesis has a relatively low copper to zinc atom ratio and contains the aluminum oxide component in the form of an aluminum hydroxide sol. Disponível em: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=DE&NR=10160486A1&KC=A1&FT=D&ND=&date=20030612&DB=&&locale=en_EP>. Acesso em 13 de maio de 2014. Patente número: DE10160486 (A1)
- LIU, Z.-W., LI, X., ASAMI, K., FUJIMOTO, K. (2007). Syngas to iso-paraffins over Co/SiO_2 combined with metal/zeolite catalysts. *Fuel Processing Technology*, 88(2), 165–170. doi:10.1016/j.fuproc.2006.02.009
- LLOYD, L. (2011). *Handbook of Industrial Catalysts* (pp. 1–490). Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-0-387-49962-8

- MAO, D., YANG, W., XIA, J., ZHANG, B., LU, G. (2006). The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250(1-2), 138–144. doi:10.1016/j.molcata.2006.01.053
- MAO, D., YANG, W., XIA, J., ZHANG, B., SONG, Q., CHEN, Q. (2005). Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. *Journal of Catalysis*, 230(1), 140–149. doi:10.1016/j.jcat.2004.12.007
- MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, 2002. MARICHAL, C., HIRSCHINGER, J., GRANGER, P., MENETRIER, M., ROUGIER, A., DELMAS, C. (1995). ^6Li and ^7Li NMR in the $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ Solid Solution ($0 < x < 1$). *Inorganic Chemistry*, 34(7), 1773–1778. doi:10.1021/ic00111a026
- MEENA MARAFI, ANTONY STANISLAUS, E. F. (2010). *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysis. Library* (First edit., pp. 1–348). Amsterdam, The Netherlands Linacre House: Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/B978-0-444-53556-6.00002-1
- MELIÁN-CABRERA, I., LÓPEZ GRANADOS, M., FIERRO, J. L. G. (2002). Thermal decomposition of a hydrotalcite-containing Cu–Zn–Al precursor: thermal methods combined with an in situ DRIFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(13), 3122–3127. doi:10.1039/b201996e
- MERINO, E. (1989). Aqueous-Chemical Control of the Tetrahedral-Aluminum Content of Quartz, Halloysite, and other Low-Temperature Silicates. *Clays and Clay Minerals*, 37(2), 135–142. doi:10.1346/CCMN.1989.0370204
- MESSNER, A. E., ROSIE, D. M., & ARGABRIGHT, P. A. (1959). Correlation of Thermal Conductivity Cell Response with Molecular Weight and Structure. *Analytical Chemistry*, 31(2), 230–233. doi:10.1021/ac60146a022
- MILLAR, G. J., HOLM, I. H., UWINS, P. J. R., DRENNAN, J. (1998a). Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(4), 593–600. doi:10.1039/a703954i
- MILLAR, G. J., HOLM, I. H., UWINS, P. J. R., DRENNAN, J. (1998b). Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(4), 593–600. doi:10.1039/a703954i
- MITTASCH, A., PIER, M. (1926). Synthetic Manufacture of Methanol. Disponível em: <<http://www.archpatent.com/patents/1569775>> . Acesso em 11 de maio de 2014. Patente número: US 1,569,775.
- MORADI, G., AHMADPOUR, J., NAZARI, M., YARIPOUR, F. (2008). Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(20), 7672–7679. doi:10.1021/ie800888z

- MORADI, G. R., AHMADPOUR, J., YARIPOUR, F., WANG, J. (2011). Equilibrium calculations for direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(1), 108–115. doi:10.1002/cjce.20373
- MUHLER, M., TÖRNQVIST, E., NIELSEN, L. P., CLAUSEN, B. S., TOPSØE, H. (1994). On the role of adsorbed atomic oxygen and CO₂ in copper based methanol synthesis catalysts. *Catalysis Letters*, 25(1-2), 1–10. doi:10.1007/BF00815409
- NAIK, S. P., DU, H., WAN, H., BUI, V., MILLER, J. D., ZMIERCZAK, W. W. (2008). A Comparative Study of ZnO–CuO–Al₂O₃/SiO₂–Al₂O₃ Composite and Hybrid Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9791–9794. doi:10.1021/ie801437c
- NAKAMURA, J., CAMPBELL, J. M., CAMPBELL, C. T. (1990). Kinetics and mechanism of the water-gas shift reaction catalysed by the clean and Cs-promoted Cu(110) surface: a comparison with Cu(111). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(15), 2725. doi:10.1039/ft9908602725
- NAKAMURA, J., RODRIGUEZ, J. A., & CAMPBELL, C. T. (1989). Does CO₂ dissociatively adsorb on Cu surfaces? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(SB), SB149–SB160. doi:10.1088/0953-8984/1/SB/026
- O'NEILL, H. S. C., JAMES, M., DOLLASE, W. A., REDFERN, S. A. T. (2005). Temperature dependence of the cation distribution in CuAl₂O₄ spinel. *European Journal of Mineralogy*, 17(4), 581–586. doi:10.1127/0935-1221/2005/0017-0581
- OGAWA, T., INOUE, N., SHIKADA, T., OHNO, Y. (2003). Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12(4), 219–227. Disponível em: <<http://www.jngc.org/EN/Y2003/V12/I4/219>> . Acesso em 18 de fevereiro de 2014.
- OHNO, Y., YAGI, H., INOUE, N., OKUYAMA, K., AOKI, S. (2006). *Slurry Phase DME Direct Synthesis Technology -100 tons/day Demonstration Plant Operation and Scale up Study* (pp. 1–12). Disponível em: <<http://www.renfud.com/pdf/REF6.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2014.
- OKAMOTO, Y., FUKINO, K., IMANAKA, T., TERANISHI, S. (1983). Surface characterization of copper(II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. 2. Reduced catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(19), 3747–3754. doi:10.1021/j100242a035
- OLAH, G. A., GOEPPERT, A., PRAKASH, G. K. S. (2009). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (Second Ed., pp. 1–334). Loker Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1661: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- OTTE, H. M. (1961). Lattice Parameter Determinations with an X-Ray Spectrogoniometer by the Debye-Scherrer Method and the Effect of Specimen Condition. *Journal of Applied Physics*, 32(8), 1536. doi:10.1063/1.1728392

- PAPARI, S., KAZEMEINI, M., FATTAHI, M. (2012). Mathematical modeling of a slurry reactor for DME direct synthesis from syngas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(2), 148–157. doi:10.1016/S1003-9953(11)60347-2
- PARK, S. H., LEE, C. S. (2013). Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(1), 147–168. doi:10.1016/j.peccs.2012.10.002
- PARK, T., CHOI, S., KIM, Y. (2009). Al Solid-state NMR Structural Studies of Hydrotalcite Compounds Calcined at Different Temperatures. *Bulletin Of The Korean Chemical Society*, 30(1), 149–152. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21840372>>. Acesso em 13 de março de 2014.
- PHINEAS, D., FORSTER, S. F., BRIDGER, GEORGE, W. H., DAVID, O., WILLIAM, Y. P. (1965). Water-gas conversion and catalysts therefor. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=GB&NR=1010871>> Acesso em 14 de abril de 2014. Patente número: GB1010871 (A) (London).
- PONTES, M. DE, ESPINOZA, R. L., NICOLAIDES, C. P., SCHOLZ, J. H. (1997). *Natural Gas Conversion IV - About the mechanism of methanol synthesis* (Vol. 107, pp. 35–40). Elsevier. doi:10.1016/S0167-2991(97)80313-8
- QING-LI, X. U., TING-CHEN, L. I., YONG-JIE, Y. A. N. (2008). Effects of CaO-modified zeolite on one-step synthesis of dimethyl ether. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 36(2), 176–180. doi:10.1016/S1872-5813(08)60018-3
- RAMOS, F. S., FARIAS, A. M. D. DE, BORGES, L. E. P., MONTEIRO, J. L., FRAGA, M. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., APPEL, L. G. (2005). Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catalysis Today*, 101(1), 39–44. doi:10.1016/j.cattod.2004.12.007
- RISTOVSKI, Z. D., JAYARATNE, E. R., LIM, M., AYOKO, G. A., MORAWSKA, L. (2006). Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses. *Environmental Science & Technology*, 40(4), 1314–20. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16572791>> . Acesso em 15 de abril de 2014.
- ROBBINS, J. L., IGLESIA, E., KELKAR, C. P., & DERITES, B. (1991). Methanol synthesis over Cu/SiO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 10(1-2), 1–10. doi:10.1007/BF00764730
- ROBINSON, W. R. A. M., MOL, J. C. (1991). Support effects in methanol synthesis over copper-containing catalysts. *Applied Catalysis*, 76(1), 117–129. doi:10.1016/0166-9834(91)80008-K
- ROCHA, A. S., DA S. FORRESTER, A. M., LACHTER, E. R., SOUSA-AGUIAR, E. F., FARO JR., A. C. (2012). Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. *Catalysis Today*, 192(1), 104–111. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.062

- ROCHA, J., DEL ARCO, M., RIVES, V., ULIBARRI, M. A. (1999). Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 9(10), 2499–2503. doi:10.1039/a903231b
- RODRIGUES, V. DE O. *Estudo das Reações de Aromatização do Propano em Catalisadores de Gálio Suportados em Zeólitas HZSM5*. Tese de doutorado, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- ROZOVSKII, A. YA. & LIN, G. I. (2003). Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition. *Topics in Catalysis*, 22(3-4), 137–150. doi:10.1023/A:1023555415577
- ROZANOV, V. V, KRYLOV, O. V. (1997). Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis. *Russian Chemical Reviews*, 66(2), 107–119. doi:10.1070/RC1997v066n02ABEH000308
- ROZOVSKII, A. Y. (1989). Modern problems in the synthesis of methanol. *Russian Chemical Reviews*, 58(1), 41–56. doi:10.1070/RC1989v058n01ABEH003425
- RUBASINGHEGE, G., OGDEN, S., BALTRUSAITIS, J., GRASSIAN, V. H. (2013). Heterogeneous uptake and adsorption of gas-phase formic acid on oxide and clay particle surfaces: the roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in formic acid adsorption and the impact of formic acid adsorption on water uptake. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 117(44), 11316–27. doi:10.1021/jp408169w
- SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$; *Zeitschrift Fur Kristallographie*; (1974) 129-135, v1135. Disponível em:<http://rruff.info/doclib/zk/vol139/ZK139_129.pdf> doi: 10.1524/zkri>. Acesso em 17 de agosto de 2014.
- SABOUR, B., PEYROVI, M. H., HAMOULE, T., RASHIDZADEH, M. (2014). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 222–227. doi:10.1016/j.jiec.2013.03.044
- SAI PRASAD, P. S., BAE, J. W., KANG, S.-H., LEE, Y.-J., JUN, K.-W. (2008). Single-step synthesis of DME from syngas on Cu–ZnO– Al_2O_3 /zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1281–1286. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.014
- SAIYASITPANICH, P., LU, M., KEENER, T. C., LIANG, F., KHANG, S.-J. (2005). The effect of diesel fuel sulfur content on particulate matter emissions for a nonroad diesel generator. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 55(7), 993–8. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16111139>> . Acesso em 19 de abril de 2014.
- SANG, K., KIM, J., PARK, M., KIM, S., JOO, O., JUNG, K. (2007). Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/ Al_2O_3 and various SAPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 330(10), 57–62. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.007

- SAUSSEY, J., LAVALLEY, J. C. (1989). An in situ FT-IR study of adsorbed species on a Cu-ZnAl₂O₄ methanol catalyst under 1 MPa pressure and at 525 K: effect of the H₂/CO/CO₂ feed stream composition. *Journal of Molecular Catalysis*, 50(3), 343–353. doi:10.1016/0304-5102(89)80290-1
- SCHÄFER, H., GRUEHN, R., SCHULTE, F. (1966). The Modifications of Niobium Pentoxide. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(1), 40–52. doi:10.1002/anie.196600401
- SCHIFFINO, R. S., MERRILL, R. P. (1993). A mechanistic study of the methanol dehydration reaction on γ -alumina catalyst. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(24), 6425–6435. doi:10.1021/j100126a017
- SCHNEIDER, M., KOCHLOEFL, K., LADEBECK, J. (1985). Catalyst for methanol synthesis and method of preparing the catalyst. Süd Chemie Aktiengesellschaft (Munich, DE). Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4535071.html>>. Acesso em 11 de fevereiro de 2011. Patente número US 4535071.
- SCHOLTEN, J. J. F., KONVALINKA, J. A. (1969). Reaction of nitrous oxide with copper surfaces. Application to the determination of free-copper surface areas. *Transactions of the Faraday Society*, 65(0), 2465–2473. doi:10.1039/TF9696502465
- SCHOLTEN, J. J. F., PIJPERS, A. P., HUSTINGS, A. M. L. (1985). Surface Characterization of Supported and Nonsupported Hydrogenation Catalysts. *Catalysis Reviews*, 27(1), 151–206. doi:10.1080/01614948509342359
- SEJRBO, C., & NIELSEN. (2009). *Topsøe Methanol Technology for Coal Based Plants* (pp. 1–7). Disponível em:<http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/~media/PDF_files/Methanol/Topsoe_methanol_coal_based_plants.ashx>. Acesso em 18 de agosto de 2010
- SEMELSBERGER, T. A., BORUP, R. L., GREENE, H. L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156(2), 497–511. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.082
- SERMON, P. A., BOND, G. C. (2006). Hydrogen Spillover. *Catalysis Reviews*, 8(1), 211–239. doi:10.1080/01614947408071861
- SHEFFER, G. (1989). Differences in the promotional effect of the group IA elements on unsupported copper catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 116(2), 488–497. doi:10.1016/0021-9517(89)90115-2
- SHIM, H. M., LEE, S. J., YOO, Y. D., YUN, Y. S., KIM, H. T. (2009). Simulation of DME synthesis from coal syngas by kinetics model. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 641–648. doi:10.1007/s11814-009-0107-9
- SHIMIZU, K., KAWABATA, H., SATSUMA, A., HATTORI, T. (1999). Role of Acetate and Nitrates in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5240–5245. doi:10.1021/jp984770x

- SING, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. doi:10.1351/pac198557040603
- SIZGEK, G. D., CURRY-HYDE, H. E., WAINWRIGHT, M. S. (1994). Methanol synthesis over copper and ZnO promoted copper surfaces. *Applied Catalysis A: General*, 115(1), 15–28. doi:10.1016/0926-860X(94)80375-7
- SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. T. AND, MILLER, H. L. (2007). *IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (p. 996). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp. Disponível em:<http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg1_report_the_physical_science_basis.htm>. Acesso em 4 de agosto de 2014.
- SPENCER, M. S. (1999). The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, 8, 259–266. doi:10.1023/A:1019181715731
- SPENCER, M. S. (2000). Precursors of copper/zinc oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 66(4), 255–257. doi:10.1023/A:1019076329319
- STANISLAUS, A., MARAFI, A., RANA, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1-2), 1–68. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.011
- STUDER, D. W., SCHAUB, E. S. (1994). Liquid phase methanol process with co-rich recycle. Disponível em:<<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5284878A&KC=A&FT=D>>. Acesso em 03 de agosto de 2014. Patente número: DE69303631D1, DE69303631T2, EP0555060A2, EP0555060A3, EP0555060B1.
- SUK-HWAN KANG, JONG WOOK BAE, K. W. J. (2008). Dimethyl ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu–ZnO–Al₂O₃/Zr-modified zeolites. *Catalysis Communications*, 9(10), 2035–2039. doi:10.1016/j.catcom.2008.03.046
- SUN, J., YANG, G., YONEYAMA, Y., TSUBAKI, N. (2014). Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis. *ACS Catalysis*, 4, 3346–3356. doi:10.1021/cs500967j
- SWAIN, P. K., DAS, L. M., NAIK, S. N. (2011). Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4917–4933. doi:10.1016/j.rser.2011.07.061
- T.H. FLEISCH, A. BASU, M.J. GRADASSI, J. G. M. (1997). Dimethyl ether: A fuel for the 21st century. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 107, 117–125. doi:10.1016/S0167-2991(97)80323-0

- TAKASHI OGAWA, NORIO INOUE, TUTOMU SHIKADA, OSAMU INOKOSHI, Y. O. (2004). Direct Dimethyl Ether (DME) synthesis from natural gas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147, 379–384. doi:10.1016/S0167-2991(04)80081-8
- TAKEISHI, K. (2010). Dimethyl ether and catalyst development for production from syngas. *Biofuels*, 1(1), 217–226. doi:10.4155/bfs.09.16
- TANABE, K. (1990). Application of niobium oxides as catalysts. *Catalysis Today*, 8(1), 1–11. doi:10.1016/0920-5861(90)87003-L
- TANABE, K. (2003). Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, 78(1-4), 65–77. doi:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
- THOMAS, G. J., KIDD, J. M. (1969). Methanol synthesis. United Kingdom. Disponível em <<http://www.directorypatent.com/GB/1159035-a.html>> . Acesso em 12 de setembro de 2014. Patente número: 1159035-A. United Kingdom.
- TOPSOE, H. F. A., HANSEN, J. B.. (1991). Method of Preparing Methanol. Disponível em:<<http://www.freepatentsonline.com/EP0448019A2.html>> Acesso em 17 abril de 2014. Haldor Topsoe AS. (DK). Patente número EP0448019.
- U. S. Department of Energy. (2004). *Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) Process A DOE Assessment* (pg. 1–34). E.U.A. Disponível em:<http://www.netl.doe.gov/FileLibrary/Research/Coal/majordemonstrations/cctdp/Round3/LPMEOH/LPMEOH_PPA.pdf>. Acesso em 11 de abril de 2014.
- USHIKUBO, T. (2000). Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. *Catalysis Today*, 57(3-4), 331–338. doi:10.1016/S0920-5861(99)00344-2
- VAN BENNEKOM, J. G., VENDERBOSCH, R. H., WINKELMAN, J. G. M., WILBERS, E., ASSINK, D., LEMMENS, K. P. J., HEERES, H. J. (2013). Methanol synthesis beyond chemical equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 87, 204–208. doi:10.1016/j.ces.2012.10.013
- VAN DER GRIFT, C. J. G. (1991). Effect of the reduction treatment on the structure and reactivity of silica-supported copper particles. *Journal of Catalysis*, 131(1), 178–189. doi:10.1016/0021-9517(91)90334-Z
- VENUGOPAL, A., PALGUNADI, J., DEOG, J. K., JOO, O. S., SHIN, C. H. (2009). Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: The role of modifier. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 302(1-2), 20–27. doi:10.1016/j.molcata.2008.11.038
- VYALIKH, A., MASSIOT, D., SCHELER, U. (2009). Structural characterisation of aluminium layered double hydroxides by (27)Al solid-state NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 36(1), 19–23. doi:10.1016/j.ssnmr.2009.04.002

- WACHS, I. E. (1996). Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 27(3-4), 437–455. doi:10.1016/0920-5861(95)00203-0
- WALENDZIEWSKI, J., TRAWCZYŃSKI, J. (1994). Influence of the forming method on the pore structure of alumina supports. *Applied Catalysis A: General*, 119(1), 45–58. doi:10.1016/0926-860X(94)85023-2
- WALLER, D., STIRLING, D., STONE, F. S., SPENCER, M. S. (1989). Copper-zinc oxide catalysts. Activity in relation to precursor structure and morphology. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 87, 107. doi:10.1039/dc9898700107
- WANG, Z., WANG, J., DIAO, J., JIN, Y. (2001). The Synergy Effect of Process Coupling for Dimethyl Ether Synthesis in Slurry Reactors. *Chemical Engineering & Technology*, 24(5), 507. doi:10.1002/1521-4125(200105)24:5<507::AID-CEAT507>3.0.CO;2-0
- WAUGH, K. C. (1992). Methanol Synthesis. *Catalysis Today*, 15(1), 51–75. doi:10.1016/0920-5861(92)80122-4
- WAUGH, K. C. (2012). Methanol Synthesis. *Catalysis Letters*, 142(10), 1153–1166. doi:10.1007/s10562-012-0905-2
- WENDER, I. (1996). Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology*, 48(3), 189–297. doi:10.1016/S0378-3820(96)01048-X
- WOOD, D. A., NWAHA, C., TOWLER, B. F. (2012). Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 9, 196–208. doi:10.1016/j.jngse.2012.07.001
- XINLING, L., ZHEN, H. (2009). Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine. *The Science of the Total Environment*, 407(7), 2234–44. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.11.043
- XU, M., LUNSFORD, J. H., GOODMAN, D. W., BHATTACHARYYA, A. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 149(2), 289–301. doi:10.1016/S0926-860X(96)00275-X
- YAGI, H., OHNO, Y., INOUE, N., OKUYAMA, K., AOKI, S. (2010). Slurry Phase Reactor Technology for DME Direct Synthesis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). doi:10.2202/1542-6580.2267
- YARIPOUR, F., BAGHAEI, F., SCHMIDT, I., PERREGAARD, J. (2005). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 6(2), 147–152. doi:10.1016/j.catcom.2004.11.012

10 – ANEXOS

ANEXO 1 – Monitoramento da Redução

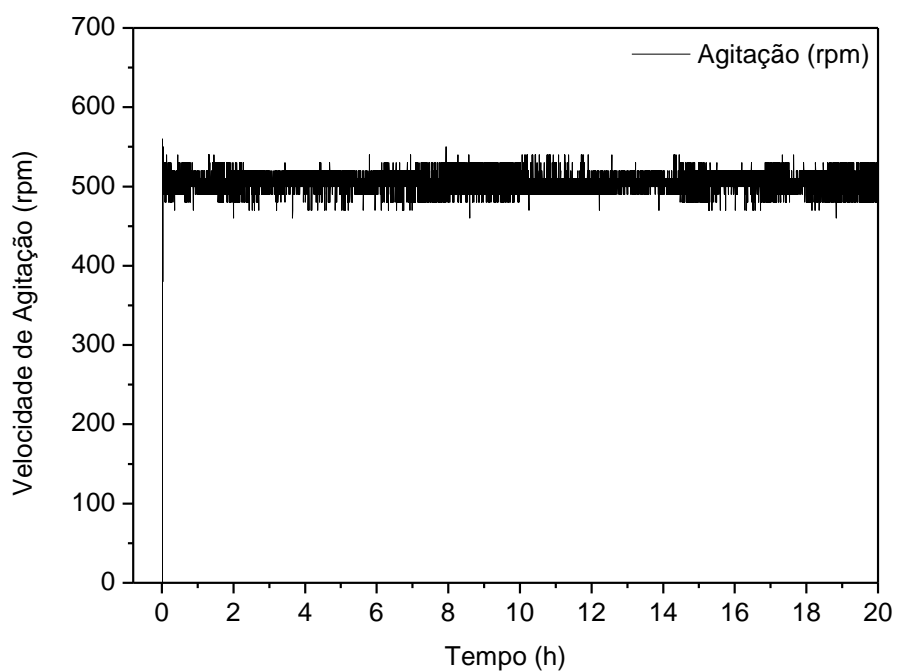


Figura 1.1: Monitoramento da Redução – Agitação.

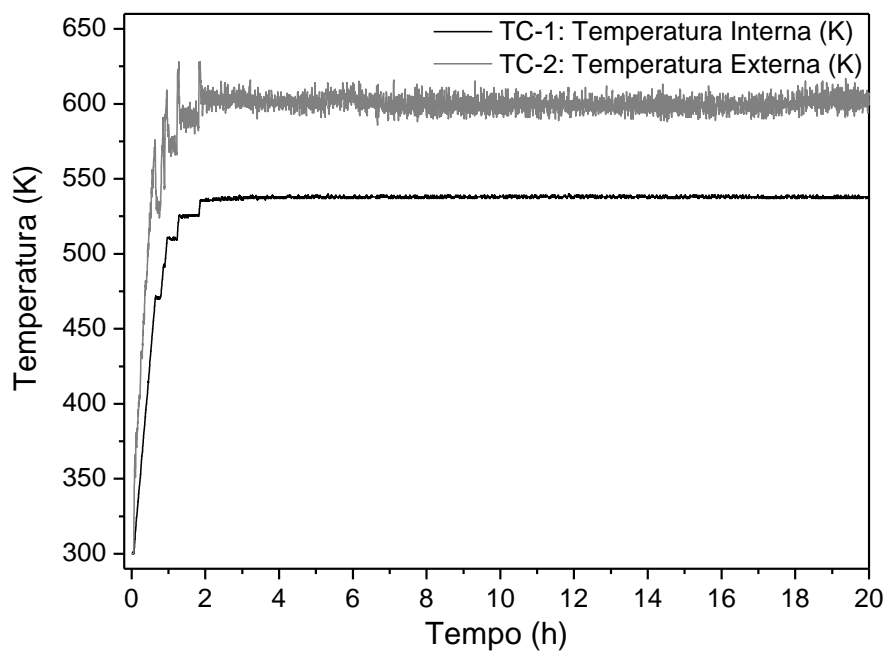


Figura 1.2: Monitoramento da Redução – Temperatura (K).

ANEXO 1 – Monitoramento da Redução

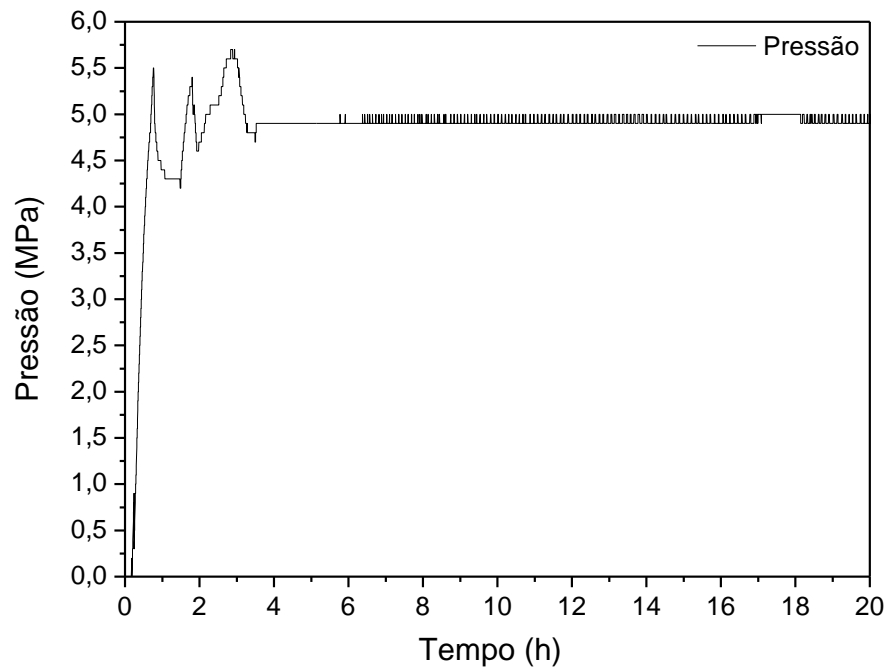


Figura 1.3: Monitoramento da Redução

ANEXO 2 – Curvas de Fator de Resposta dos Controladores de Fluxo Mássico

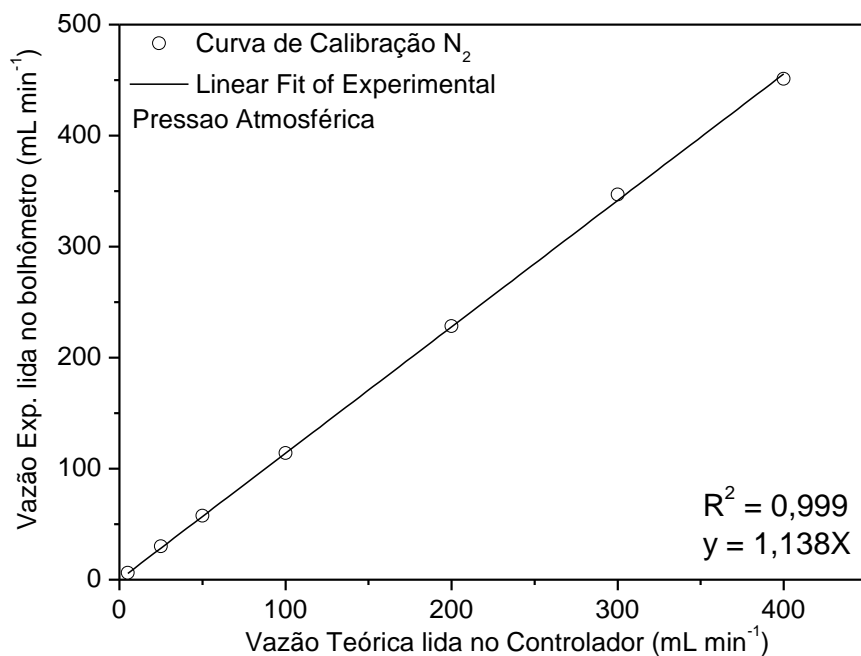


Figura 2.1: Curva de Calibração do Controlador de Fluxo de N₂

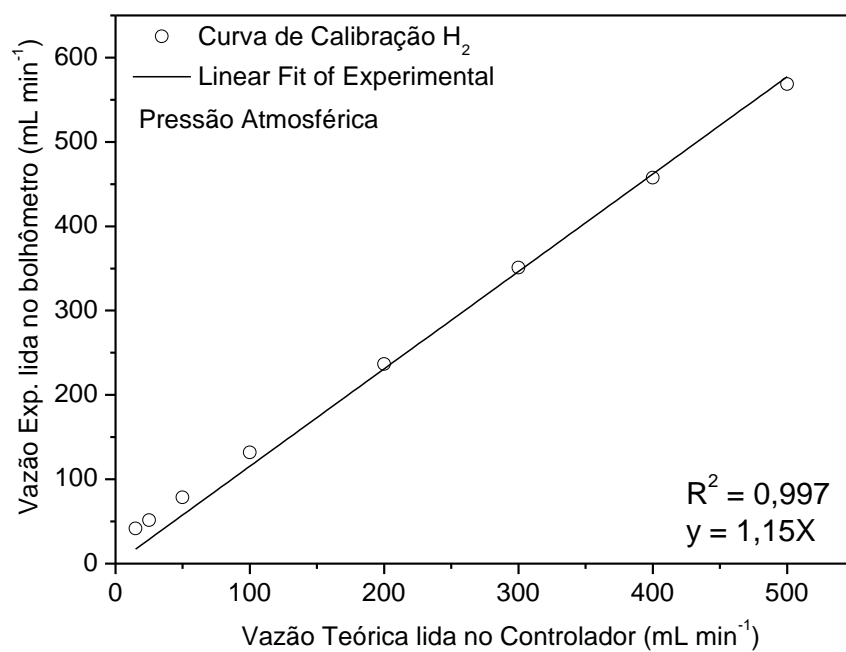


Figura 2.2: Curva de Calibração do Controlador de Fluxo de H₂

ANEXO 2 – Curvas de Fator de Resposta dos Controladores de Fluxo Mássico

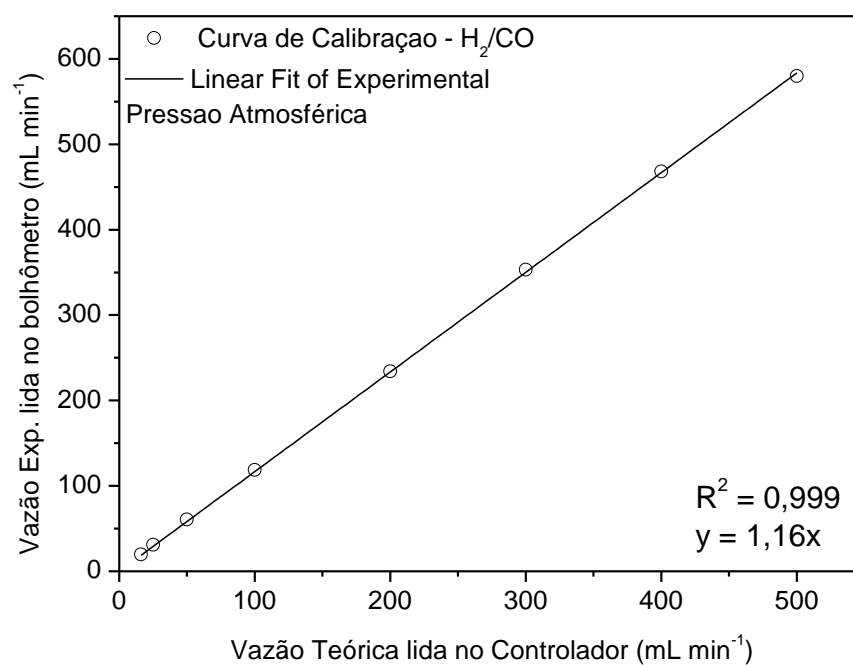


Figura 2.3: Curva de Calibração do Controlador de Fluxo de H₂/CO = 2

ANEXO 3 – Purificação da Mistura CO/H₂

Nos testes iniciais, observou-se uma rápida desativação do sistema catalítico em razão da presença de carbonila de ferro [Fe(CO)₅] na mistura CO/H₂, mesmo com uma trapa de óxido de chumbo na saída do cilindro com revestimento de aço carbono. A troca do cilindro com um dotado de revestimento interno de alumínio não foi suficiente para resolver o problema de desativação, conforme mostrado na Figura 3.1. Além da desativação, observava-se a formação de produtos anormais para reação estudada, tais como hidrocarbonetos e álcoois mais pesados do que o metanol. O problema somente foi resolvido após a instalação de trapas de óxido de chumbo suportado em alumina na saída do cilindro da mistura e na entrada do reator (conforme Figura 3.1). A curva de conversão de CO exibida na Figura 3.1, compara as estabilidades dos sistemas e cada caso, com uma e/ou duas trapas. Na figura 3.2 é exibida a coloração do recheio de PbO/γ-Al₂O₃, que inicialmente é branco, após repetidos testes catalíticos e exposição prolongada ao ar. Imediatamente após sua retirada da trapa, o recheio tinha coloração negra.

A partir de vários experimentos, foi possível avaliar que esse sistema de trapas possibilita entre 5 a 6 corridas sem problemas de contaminação. Após esse número de testes, é necessário trocar todo o recheio em ambas as trapas a fim de manter a qualidade e confiança nos resultados.

ANEXO 3 – Purificação da Mistura CO/H₂

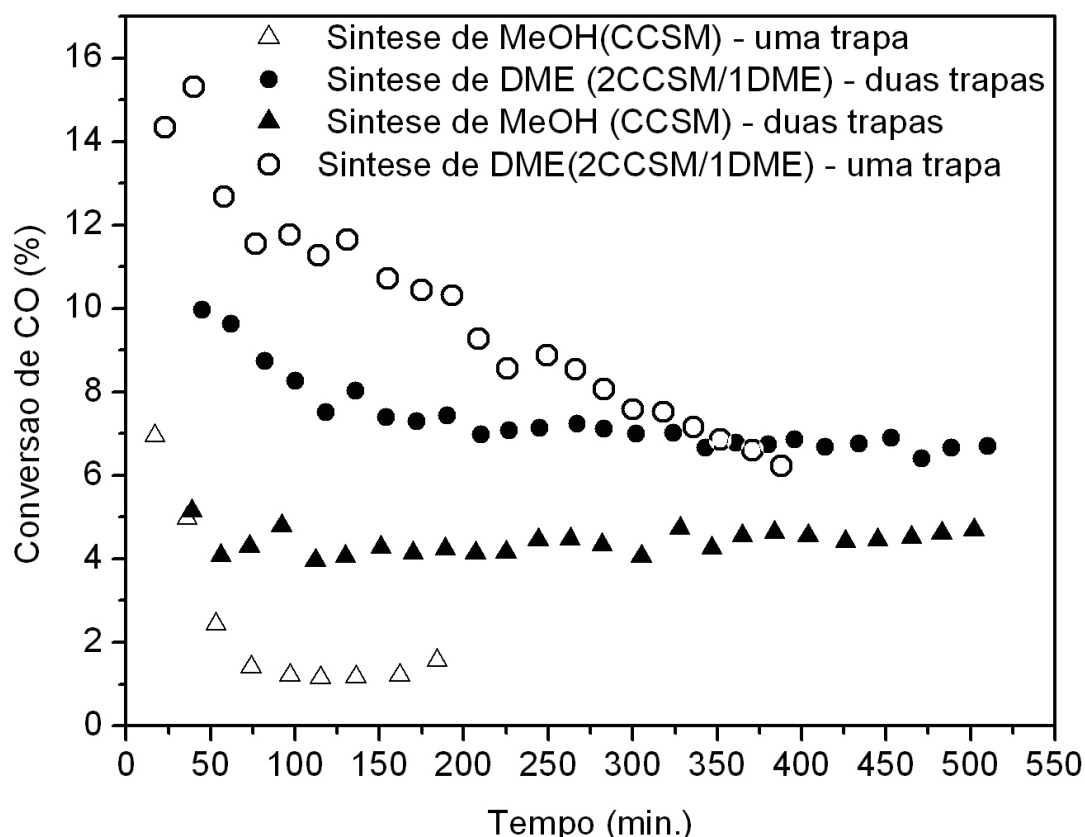


Figura 3.1: Curvas de conversão de CO para sistemas composto somente por catalisador de síntese de metanol (CCSM), e para sistema misto composto por CCSM + γ -Al₂O₃, utilizando uma (75 mL) e/ou duas trapas (300 mL + 75 mL) de PbO/ γ -Al₂O₃

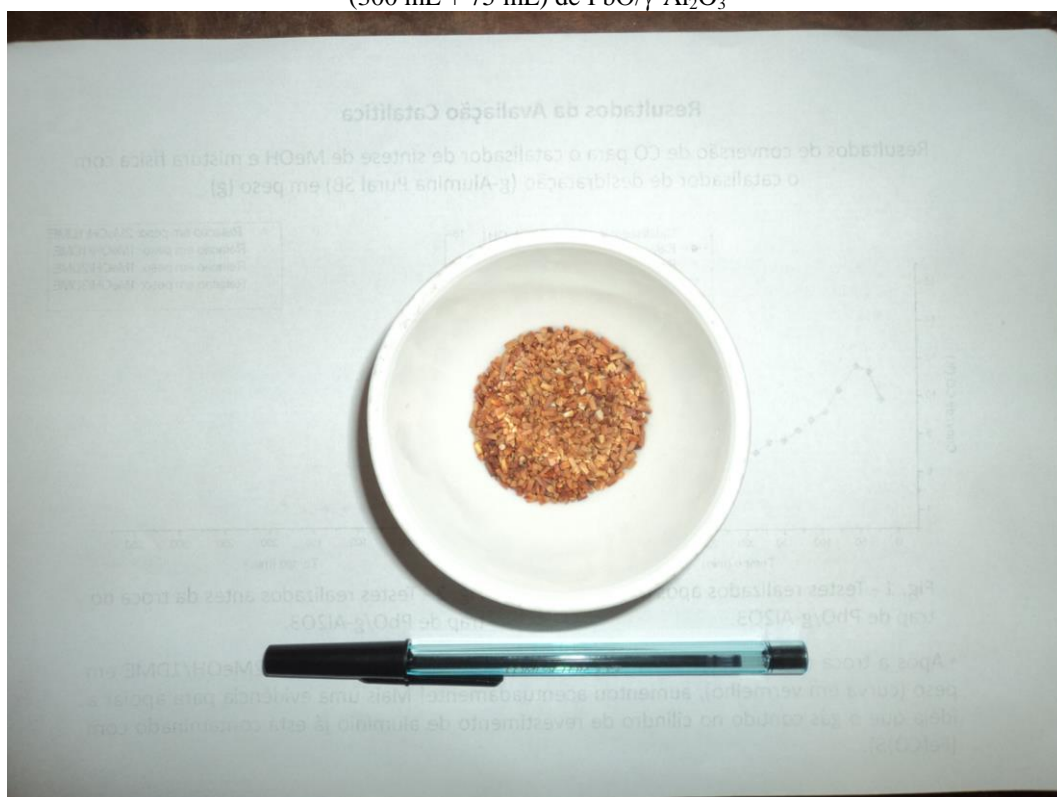


Figura 3.2: Recheio de PbO/ γ -Al₂O₃ instalado na saída do cilindro após vários testes. Inicialmente a coloração é negra, mas quando exposto ao ar, logo adquire a cor de ferrugem

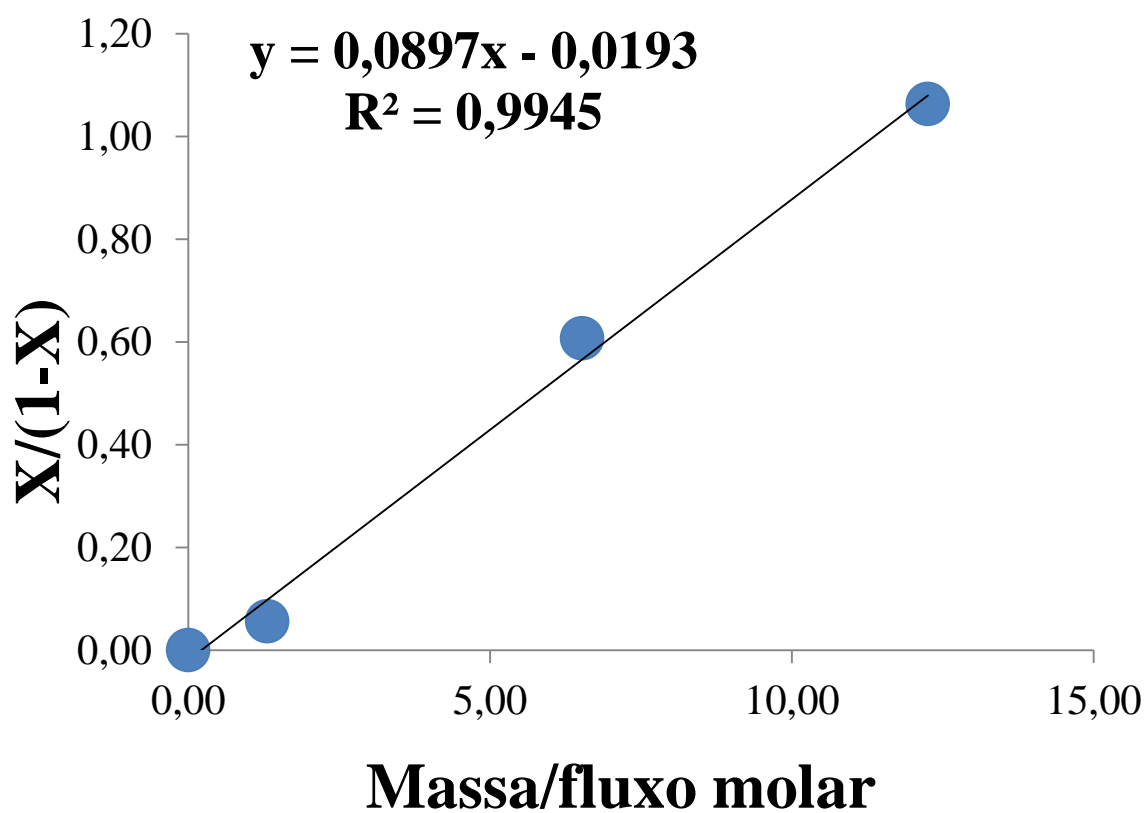
ANEXO 4 – Testes Catalíticos – Lei Cinética de Primeira Ordem

Figura 4.1: Gráfico de lei de primeira ordem em relação ao reagente.

ANEXO 5 – Curvas de Fator de Resposta dos produtos efluente do reator

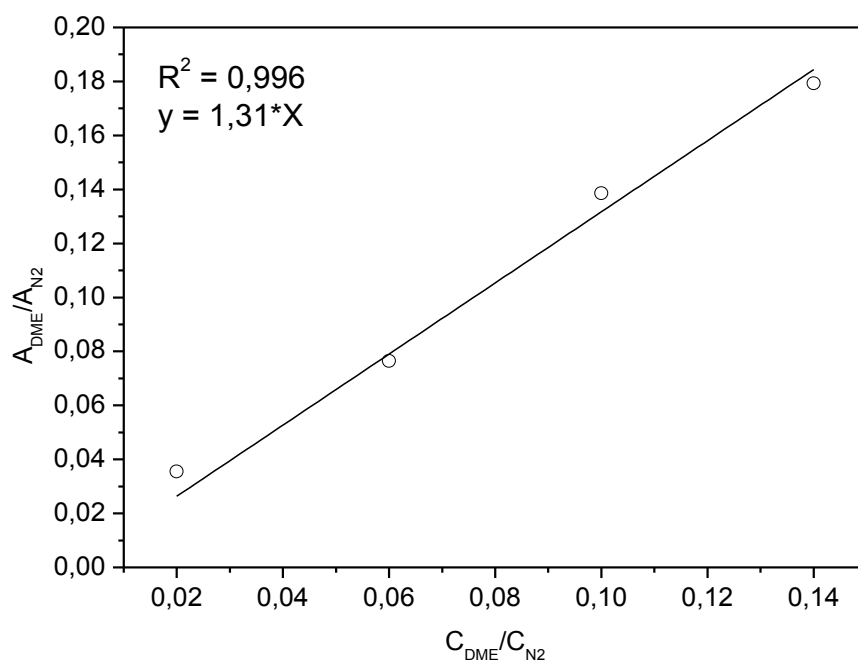


Figura 5.1: Curva de Fator de resposta para o DME relativa ao do N_2

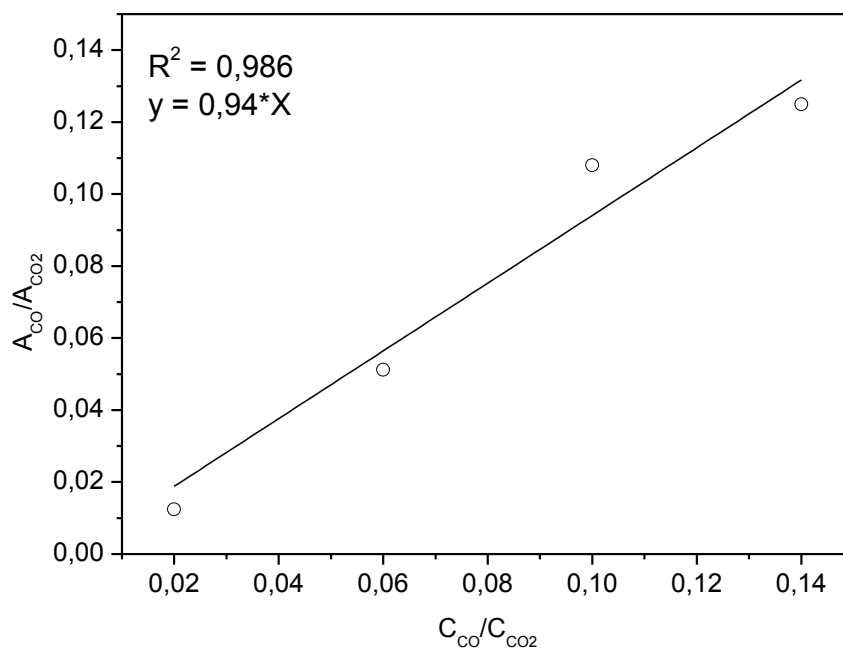


Figura 5.2: Curva de Fator de resposta para o CO relativa ao CO_2

ANEXO 5 – Curvas de Fator de Resposta dos produtos efluente do reator

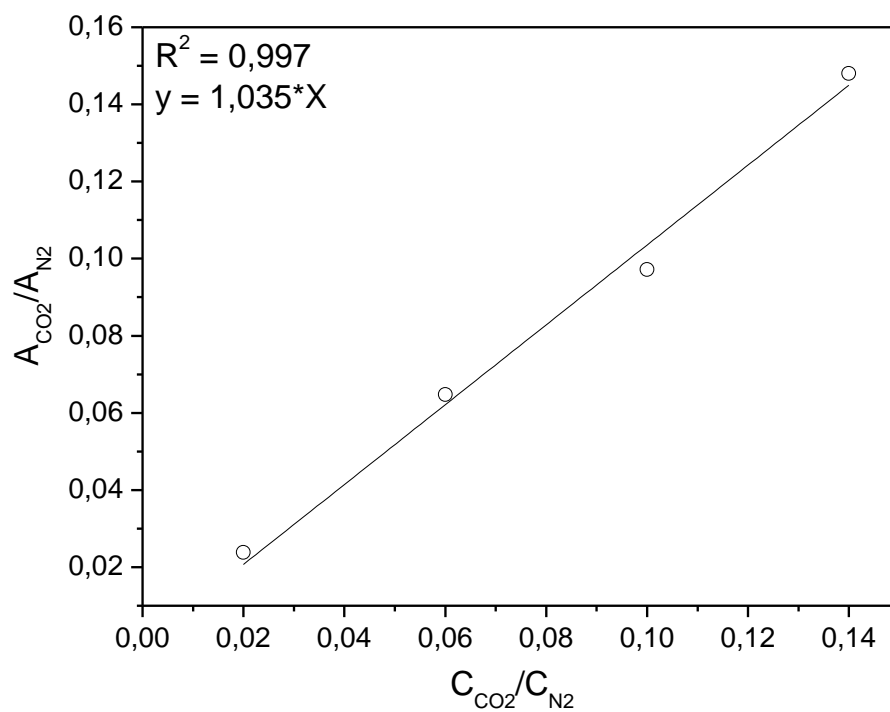


Figura 5.3: Curva de Fator de resposta para o CO₂ relativa ao N₂

ANEXO 6 – Perfis de isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de tamanho de poros do CCSMCalc

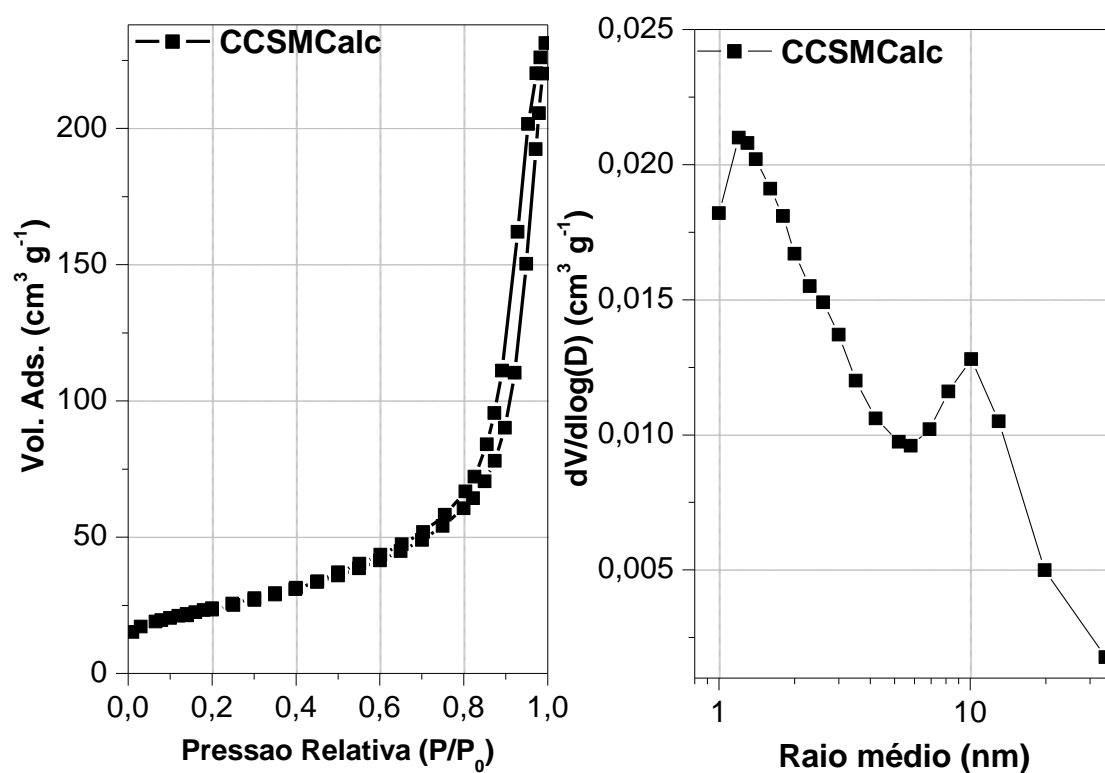


Figura 6.1: Perfis de isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de tamanho de poros do CCSM

ANEXO 7 – Perfis de Quimissorção por Pulso de CO₂

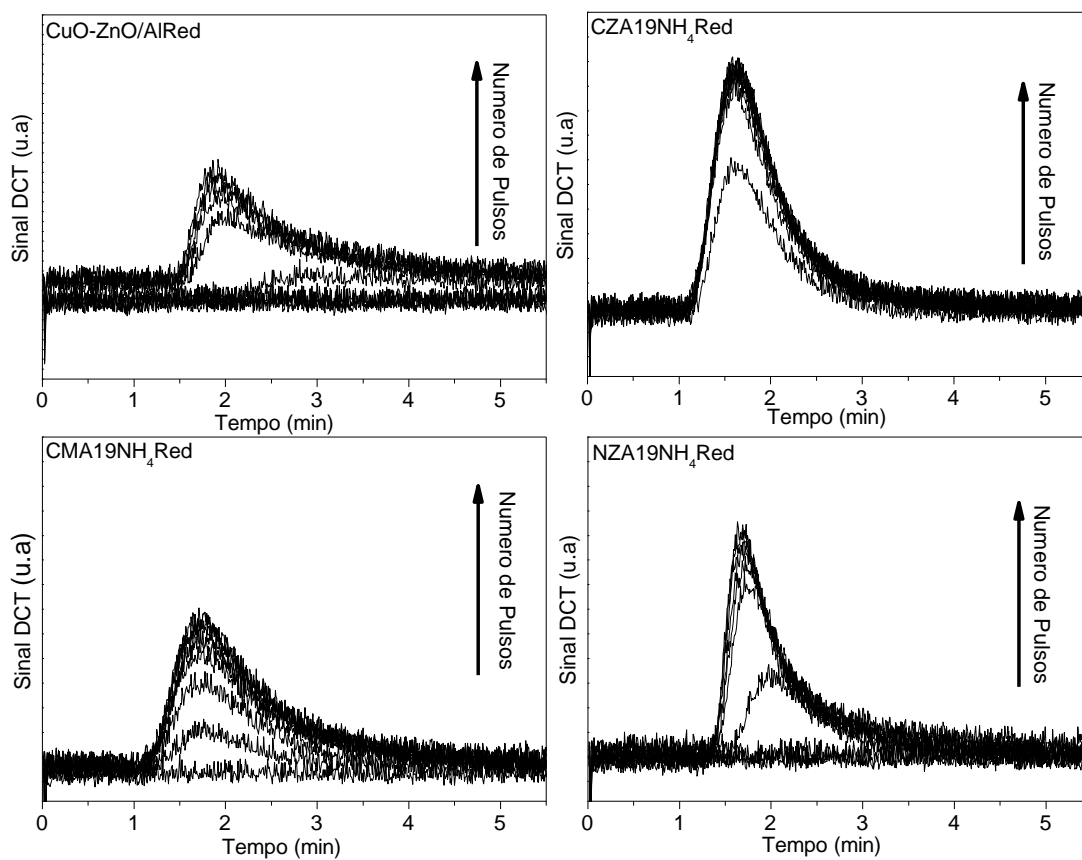


Figura 7.1: Perfis de quimissorção de CO₂ por pulsos para os catalisadores de composição $x = 0,19$ e material impregnado

ANEXO 7 – Perfis de Quimissorção por Pulso de CO_2

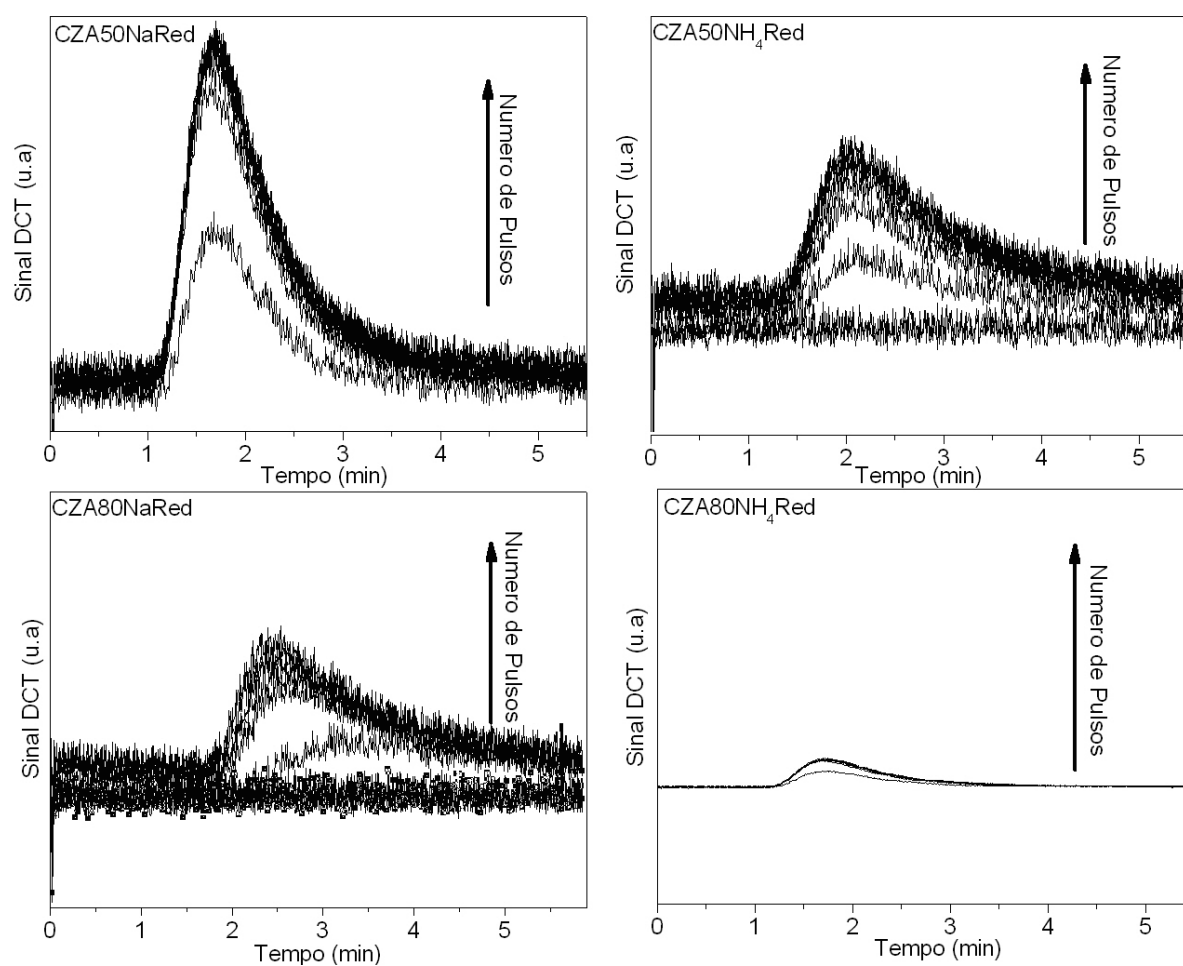


Figura 7.2: Perfis de consumo de CO_2 por pulsos dos materiais do tipo CZA com maior teor de alumínio preparados com fontes de precipitação com sódio ou amônia

ANEXO 8 – Perfis de TPD-NH₃

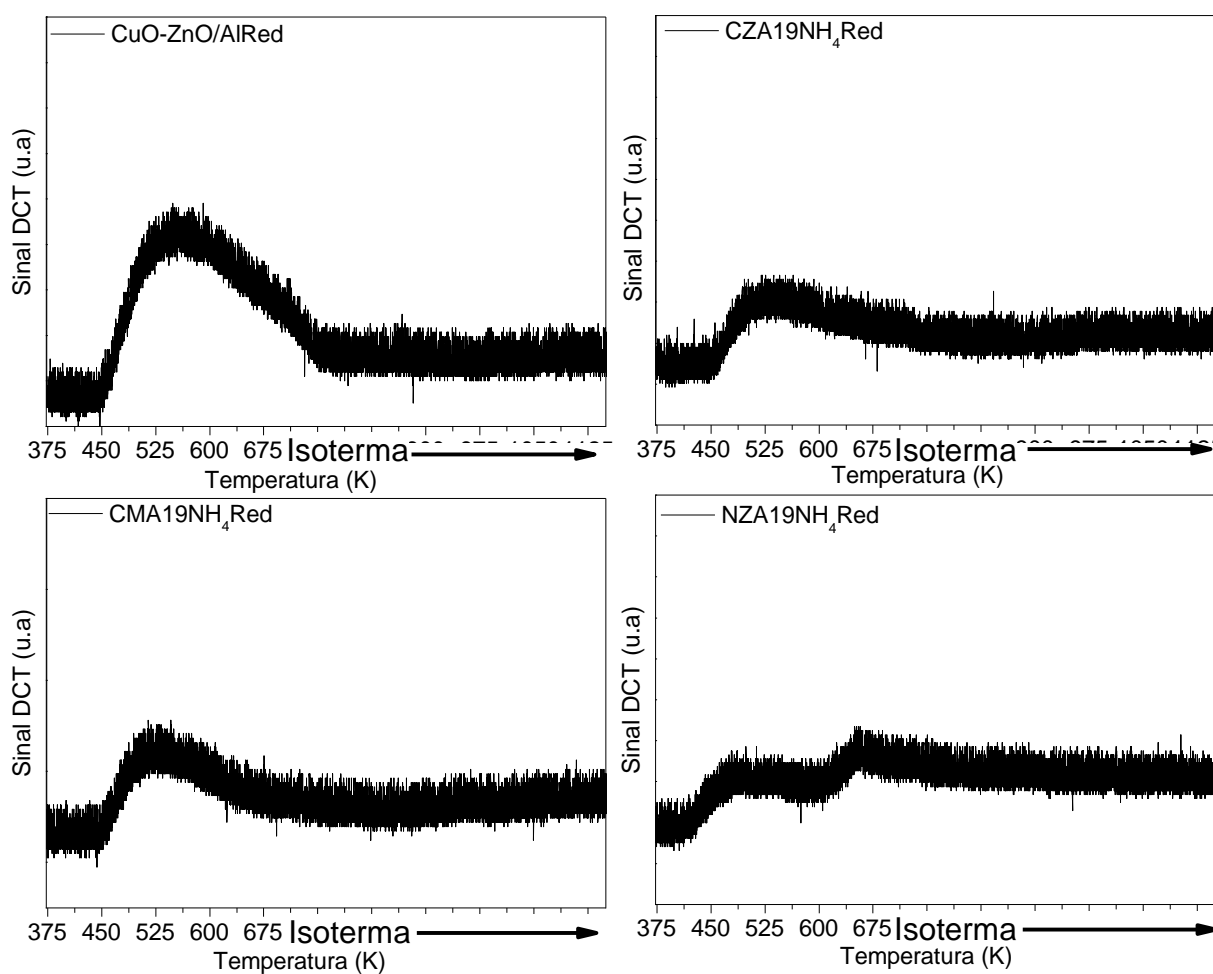


Figura 8.1: Perfis de TPD de NH₃ para os catalisadores com composição similar ao CCSM ($x = 0,19$) e do catalisador obtido por impregnação

ANEXO 8 – Perfis de TPD-NH₃

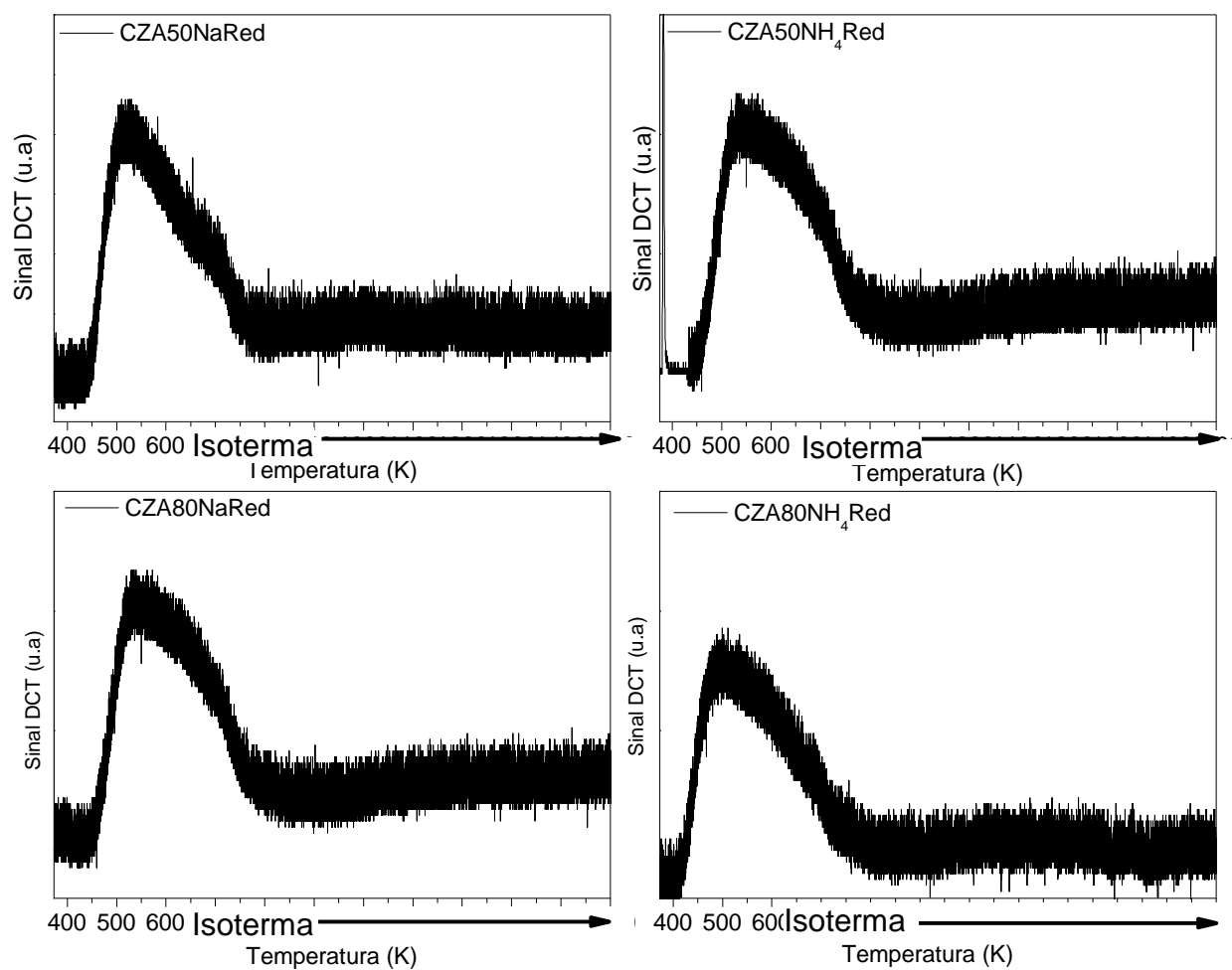


Figura 8.2: Perfis de TPD de NH₃ para os catalisadores com maior teor de alumínio na composição preparados com fontes de precipitação contendo sódio ou amônia