

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos:  
reação de Fischer-Tropsch e Síntese de Metanol via Hidrogenação de CO<sub>2</sub>

**Mariele Iara Soares de Mello**

Tese de Doutorado  
Natal/RN, março de 2017

**Mariele Iara Soares de Mello**

**ESTUDO DE CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS  
ALTERNATIVOS: REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH E SÍNTESE DE METANOL  
VIA HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Dra. Sibeles B. C. Pergher

Co-orientador: Dr. Agustín Martínez Feliu

NATAL, RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo Instituto Química - IQ

Mello, Mariele Iara Soares de.

Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos: reação de Fischer-Tropsh e Síntese de Metanol via Hidrogenação de CO<sub>2</sub> / Mariele Iara Soares de Mello. - Natal, 2017.

191f.: il.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, RN, 2017.

Orientador: PrOf<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sibeles B. C. Pergher.

Coorientador: Prof. Dr. Agustín Martínez Feliu.

1. Síntese Fischer-Tropsch -Tese. 2. Metanol - Tese. 3. Hidrogenação de CO<sub>2</sub> - Tese. 4. Processos catalíticos - Tese. I. Pergher, Sibeles B. C. II. Feliu, Agustín Martínez. III. Título.

RN/UF/BS-IQ

CDU 66.097(043.2)

Mariele Iara Soares de Mello

ESTUDO DE CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS:  
FISCHER-TROPSCH E HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em: 10 de março de 2017.

Comissão Examinadora:



Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher – UFRN (orientadora)



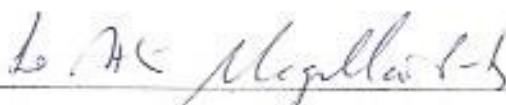
Dr. Tiago Pinheiro Braga – UFRN



Dr. Eledir Vitor Sobrinho – UFRN



Dr. Victor Luis dos Santos Feixeira da Silva – COPPE/UFRJ



Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes – UFBA

Às pessoas mais importantes da minha vida, por tornar tudo possível;

Aos meus amigos pela ajuda e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Deixo aqui um breve, mas sincero, lembrete de agradecimento aquelas pessoas que tornaram possível este trabalho de tese de doutorado de algum modo ou de outro:

“Meu enorme carinho, gratidão, respeito e admiração, a todos que me apoiaram quando decidi seguir a carreira. Incentivaram-me quando muitos não me deram crédito, e apostaram em mim enquanto outros me disseram para deixar assim... aos meus familiares pelo apoio emocional e financeiro.

A minha orientadora, Sibeles B. C. Pergher, pela atenção no decorrer do trabalho; pelo companheirismo nos momentos de trabalho e descontração, por todo apoio e tempo disponível, que rendeu uma grande amizade.

Ao meu co-orientador Agustín Martínez, pela amizade, por seu auxílio e conhecimento durante a realização desta pesquisa.

Aos amigos e colegas de laboratório do LABPEMOL e demais laboratórios, aos demais professores que não somam em quantidade, mas fizeram a diferença com suas particularidades para o meu crescimento pessoal e profissional; que foram presentes nos momentos difíceis, nas horas de lazer e na elaboração deste trabalho.

Ao ITQ (Instituto de Tecnologia Química-UPV-Valencia-ES) pela oportunidade de realizar uma parte deste trabalho. As pessoas e amizades conquistadas neste período, Lina Orozco, Claudia, Raquel Cordova, entre outros. Ao sempre muito solícito Raúl Murciano pelas mil ajudas.

Raquel Cordova, entre outros. Ao sempre muito solícito Raúl Murciano pelas mil ajudas.

Não poderia deixar de agradecer a Lindiane Bieseki, minha amiga e “compañera de piso” (e foram 6 anos) pelos desabafos e ajudas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, e ao Instituto de Química, pela oportunidade.

A Petrobras S/A pela bolsa concedida. ”

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original"

Albert Einstein

## RESUMO

Estudos de catalisadores utilizados em reações para a produção de combustíveis alternativos, como a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e a Síntese do Metanol via Hidrogenação de CO<sub>2</sub> foram realizados. O efeito da natureza química do óxido do suporte sobre o desempenho de catalisadores de cobalto para a reação de Fischer-Tropsch foi investigado e uma série de suportes foram sintetizados por meio de uma cobertura em monocamada da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com vários óxidos representativos de uma ampla gama de caráter ácido-básico de Lewis, os quais foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis acoplado com adsorção de alizarina. Foi possível preparar catalisadores modelos com tamanho de partículas de Co e porosidades semelhantes, possibilitando o estudo do efeito do suporte, sem sobreposição de fatores de difusão ou tamanho de partícula. A seletividade de hidrocarbonetos C<sub>13+</sub> mostrou dependência do tipo Volcano, com um máximo em um caráter ácido-base intermediário. A localização das nanopartículas (NPs) das fases ativas no interior dos canais mesoporosos e o efeito de promoção do ZrO<sub>2</sub> nas propriedades e no desempenho catalítico dos catalisadores na Síntese de Metanol via Hidrogenação de CO<sub>2</sub> foi estudado. Três métodos de co-precipitação foram empregados para estudar a inserção das NPs no interior dos mesoporos do suporte. Os métodos utilizados, ao contrário do método de impregnação a volume de poro convencional, se mostraram como uma forma simples e eficaz de localizar as nanopartículas de Cu e dos promotores ZnO e ZrO<sub>2</sub> nos mesoporos do suporte SBA-15, bem como um efeito positivo nos catalisadores com a incorporação do promotor ZrO<sub>2</sub>. De forma geral, a incorporação de ZrO<sub>2</sub> mostrou-se eficaz na melhoria da dispersão e localização das nanopartículas de Cu e, portanto, maior grau de interação do Cu<sup>0</sup> com os promotores ZnO e ZrO<sub>2</sub>. Efeitos de localização e de promoção do ZrO<sub>2</sub> contribuem para a produção de catalisadores mais ativos e seletivos para esta reação.

Palavras chave: Síntese de Fischer – Tropsch, Hidrogenação de CO<sub>2</sub>, metanol, ZrO<sub>2</sub>, Co, caráter ácido-básico

## ABSTRACT

Several studies of catalysts used in reactions for the production of energy fuels, such as Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> were done. The chemical nature effect of the oxide support on the performance of Cobalt Fischer-Tropsch catalysts was investigated. A series of supports were synthesized via monolayer coverage of porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various representative oxides from a wide range of Lewis acid-base character, which were characterized by UV-VIS spectroscopy coupled to alizarin adsorption. It was possible to obtain model catalysts with Co particle size and porosity alike, allowing to study the effect of the support without overlapping diffusion factors or particle size. C<sub>13+</sub> hydrocarbon selectivity showed volcano-type dependence, with a maximum of intermediate acid-base character. The the nanoparticles of Cu/ZnO/ZnO<sub>2</sub> confinement and the promoter effect on the properties and ZrO<sub>2</sub> was studied in the context of the catalysts performance in Methanol synthesis via Hydrogenation of CO<sub>2</sub>. Three co-precipitation methods were chosen to study the nanoparticles confinement in the mesopores. The methods used, unlike the conventional pore volume impregnation method, showed a simple and effective way to confine the Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> NPs in the mesopores of the supporting SBA-15, as well as a positive effect in catalytic converters with the ZrO<sub>2</sub> promoter incorporation. In general, the ZrO<sub>2</sub> incorporation was effective in improving the dispersion and confinement of Cu NPs and, therefore, a greater Cu<sup>0</sup> interaction with ZnO and ZrO<sub>2</sub> promoters. Effects of confinement and promotion contributed to the production of more active and selective catalysts for this reaction.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, CO<sub>2</sub> hydrogenation, methanol, acid-base character, zirconia, cobalt

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Previsão da demanda de combustíveis gasosos e líquidos durante o presente século. ....	23
<b>Figura 2:</b> Produtos químicos obtidos a partir do gás de síntese. ....	25
<b>Figura 3:</b> Emissões de gases do efeito estufa causadas pela atividade humana. ....	28
<b>Figura 4:</b> Produtos químicos sintetizados por hidrogenação de CO <sub>2</sub> . ....	30
<b>Figura 5:</b> Mecanismo simplificado da polimerização superficial de monômeros -CH <sub>x</sub> -, formados por hidrogenação de CO adsorvido. ....	33
<b>Figura 6:</b> Distribuições de produtos da síntese de Fischer-Tropsch real (linha contínua) e predita pelo modelo ASF (linha pontilhada). ....	35
<b>Figura 7:</b> Composição de hidrocarbonetos obtidos na SFT em função do parâmetro a. ....	36
<b>Figura 8:</b> Representação esquemática dos fenômenos de difusão intra-partículas. ....	39
<b>Figura 9:</b> Sensibilidade da estrutura em relação a dependência do TOF com o tamanho da nanopartícula. ....	42
<b>Figura 10:</b> Esquema da superfície metálica contendo centros metálicos derivados das irregularidades da superfície. ....	43
<b>Figura 11:</b> Influência do tamanho de partícula de cobalto sobre: a) atividade (TOF) e ....	46
<b>Figura 12:</b> Perfil de desativação para catalisadores de cobalto na SFT. ....	47
<b>Figura 13:</b> Metanol como base química. ....	49
<b>Figura 14:</b> Produção global de metanol. ....	50
<b>Figura 15:</b> Equilíbrio de conversão do CO em metanol*. ....	54
<b>Figura 16:</b> efeito da temperatura e da pressão de reação na conversão de CO <sub>2</sub> e na seletividade ao metanol*. ....	55
<b>Figura 17:</b> Imagens de MET (alta resolução) do catalisador Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : a) agregados porosos; b) Cu metálico e nanopartículas de ZnO; c,d) espaçamento oferecido pelo ZnO. ....	58
<b>Figura 18:</b> Representações esquemáticas das características necessárias para a síntese de um catalisador de metanol de alto desempenho. ....	59
<b>Figura 19:</b> Atividade específica para síntese do metanol em função do teor de ZnO. ....	60
<b>Figura 20:</b> Efeito do tamanho de partícula de cobre na atividade. ....	61
<b>Figura 21:</b> Influência das condições de preparo do catalisador (pH e temperatura de precipitação) na produtividade de metanol medidos a 245 °C e 4,5 MPa. ....	64
<b>Figura 22:</b> Mecanismo de reação da formação de metanol sobre um catalisador a base de Cu. .....	72
<b>Figura 23:</b> Mecanismo de formação de metanol a partir de CO <sub>2</sub> sobre um catalisador Cu/ZrO <sub>2</sub> . .....	73
<b>Figura 24:</b> Esquema representativo da SBA-15 antes e depois da calcinação. ....	105
<b>Figura 25:</b> Esquema do preparo dos catalisadores pelo método ADP. ....	106
<b>Figura 26:</b> Esquema do preparo dos catalisadores pelo método HDP. ....	107
<b>Figura 27:</b> Esquema do preparo dos catalisadores pelo método PD. ....	109
<b>Figura 28:</b> Esquema simplificado do sistema de reação empregado para os ensaios de síntese de metanol. ....	118

<b>Figura 29:</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o suporte SBA-15 (S15) e os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 <sup>a</sup> .....	127
<b>Figura 30:</b> Imagem TEM representativa do suporte SBA-15 evidenciando sua estrutura mesoporosa ordenada.....	128
<b>Figura 31:</b> Distribuição de diâmetro de poro do suporte SBA-15 e dos catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15.....	131
<b>Figura 32:</b> Difratoogramas de DRX para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 calcinados. ....	135
<b>Figura 33:</b> Micrografias de STEM para as amostras reduzidas: a) ACZ/S15, b) ACZZ6/S15 c) HCZ/S15, d) HCZZ6/S15, e) PCZ/S15 e PCZZ8/S15. ....	138
<b>Figura 34:</b> Micrografias de mapeamento por STEM para as amostras: a) ACZ/S15, b) ACZZ6/S15 c) HCZ/S15, d) HCZZ6/S15, e) PCZ/S15 e PCZZ8/S15 reduzidas. ....	142
<b>Figura 35:</b> Perfis H <sub>2</sub> -TPR para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 calcinados. ....	145
<b>Figura 36:</b> Difratoogramas de DRX após a redução in situ em H <sub>2</sub> para os catalisadores: ACZ/S15, ACZZ6/S15, HCZ/S15, HCZZ6/S15 PCZ/S15 e PCZZ8/S15. ....	148
<b>Figura 37:</b> a) Conversão de CO <sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO <sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> /S15 preparados pelo método ADP. ....	156
<b>Figura 38:</b> a) Conversão de CO <sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO <sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> /S15 preparados pelo método HDP. ....	160
<b>Figura 39:</b> a) Conversão de CO <sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO <sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> /S15 preparados pelo método PD. ....	163
<b>Figura 40:</b> a) Conversão de CO <sub>2</sub> a GHSV constante de 12,9 L/(gcat·h) e b) Seletividade ao metanol na conversão de CO <sub>2</sub> constante (~10%) para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> /S15 preparados por diferentes métodos em função da quantidade em Zr. ....	168

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Dados da conversão de equilíbrio de CO e CO <sub>2</sub> .....	53
<b>Tabela 2:</b> Resumo de alguns resultados experimentais da literatura sobre a hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol.....	67
<b>Tabela 3:</b> Condições de cada metodologia de incorporação empregada. ....	110
<b>Tabela 4:</b> Resumo do conteúdo metálico e nomenclatura dos catalisadores .....	111
<b>Tabela 5:</b> Composição química do sistema catalítico Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15.....	126
<b>Tabela 6:</b> Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 calcinados	132
<b>Tabela 7:</b> Distribuição do tamanho médio de cristalito determinado por DRX. ....	136
<b>Tabela 8:</b> Dados quantitativos de H <sub>2</sub> -TPR.....	147
<b>Tabela 9:</b> Tamanho de cristalito para os catalisadores reduzidos in situ nos experimentos de H <sub>2</sub> -DRX. ....	149
<b>Tabela 10:</b> Propriedades metálicas do sistema catalítico Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 determinadas por N <sub>2</sub> O-RCF.....	151
<b>Tabela 11:</b> Composições molares de equilíbrio a diferentes temperaturas e pressões (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3). ....	154
<b>Tabela 12:</b> Conversões de equilíbrio de CO <sub>2</sub> (X <sub>CO2</sub> ), seletividades e rendimentos a metanol e CO a diferentes temperaturas e pressões (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3). ....	155
<b>Tabela 13:</b> Resultados dos ensaios de síntese do metanol em estado pseudo-estacionário (TOS ~8 h) para o catalisador VCZ/S15 a diferentes velocidades espaciais (GHSV). ....	166
<b>Tabela 14:</b> Resultados da conversão de CO <sub>2</sub> (a GHSV constante de 12,9 L/(gcat·h)) e seletividade ao metanol (a conversão de CO <sub>2</sub> em ~10%) em estado pseudo-estacionário (TOS ~8 h) para os catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 preparados por distintos métodos em função do conteúdo em Zr. ....	167

## LISTA DE SIGLAS

<b>ADP</b>	do inglês: <i>Ammonium driving Deposition Precipitation</i>
<b>ATR</b>	Reforma auto térmica (do inglês: <i>Autothermal reforming</i> )
<b>BASF</b>	Fábrica de Anilina e Soda de Baden (do inglês: <i>Badische Anilin &amp; Soda Fabrik</i> )
<b>B.E.T</b>	Brunauer-Emmet-Teller
<b>B.J.H</b>	Barret-Joyner-Halenda
<b>CTY</b>	Rendimento temporal por massa de cobalto (do inglês: <i>Cobalt-time-yield</i> )
<b>DFT</b>	Teoria funcional de densidade (do inglês: <i>Density Functional Theory</i> )
<b>DME</b>	Éter dimetílico (do inglês: <i>dimethyl ether</i> )
<b>DP</b>	do inglês: <i>Deposition Precipitation</i>
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>FT</b>	Fischer-Tropsch
<b>HDP</b>	do inglês: <i>Homogeneous Deposition Precipitation</i>
<b>ICI</b>	do inglês: <i>Imperial Chemical Industries</i>
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<b>MET</b>	Microscópio eletrônico de transmissão
<b>MTBE</b>	Éter metil-terc-butílico (do inglês: <i>methyl tert-butyl ether</i> )
<b>MTG</b>	Metanol para gasolina (do inglês: <i>Methanol-to-gasoline</i> )
<b>MTO</b>	Metanol para olefina (do inglês: <i>methanol-to-olefins</i> )
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>PEO</b>	Polióxido de etileno
<b>PPO</b>	Polióxido de propileno
<b>SBA-15</b>	Amorfo Santa Barbara (do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i> )
<b>TEOS</b>	Silicato de tetraortoetila
<b>TIGAS</b>	do inglês: <i>Topsoe Improved Gasoline Synthesis</i>
<b>TOF</b>	Frequência de turnover (do inglês: <i>Turnover Frequency</i> )
<b>TPD</b>	Temperatura Programada de Dessorção

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL -----	15
2. ESTRUTURA E OBJETIVOS -----	18
3. REVISÃO DA LITERATURA -----	21
3.1. DEMANDA ENERGÉTICA -----	22
3.2. FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO -----	24
3.2.1. Gás de Síntese-----	24
3.2.2. Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) -----	27
3.3. PROCESSOS QUÍMICOS QUE UTILIZAM FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO -----	30
3.3.1. Síntese De Fischer-Tropsch (SFT)-----	30
3.3.1.1. Fundamentos Químicos da Síntese de Fischer-Tropsch -----	31
3.3.1.2. Catalisadores para Síntese de Fischer-Tropsch -----	36
3.3.1.3. Principais fatores que influenciam o desempenho da SFT em catalisadores baseados em Co -----	38
3.3.2. Síntese de Metanol-----	48
3.3.2.1. Metanol-----	48
3.3.2.2. Síntese do Metanol -----	51
3.3.2.3. Catalisadores utilizados na Síntese do Metanol-----	55
3.3.2.4. Mecanismos propostos para a Síntese do Metanol-----	70
4. ARTIGO: COBALT-CATALYZED FISCHER–TROPSCHE SYNTHESIS: CHEMICAL NATURE OF THE OXIDE SUPPORT AS A PERFORMANCE DESCRIPTOR -----	75
4.1. CONCLUSÕES-----	101
5. NOVO SISTEMA CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DE CO <sub>2</sub> -----	102
5.1. INTRODUÇÃO-----	103
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL-----	104
5.2.1. Síntese dos Materiais e Catalisadores -----	104
5.2.1.1. Síntese do suporte mesoestruturado SBA-15 -----	104
5.2.1.2. Incorporação do sistema metálico na matriz SBA-15-----	105
5.2.1.3. Nomenclatura dos Catalisadores -----	110
5.2.2. Técnicas Experimentais de Caracterização -----	111
5.2.2.1. Difração de raios X em pó (XRD) -----	111
5.2.2.2. Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio-----	113
5.2.2.3. Técnicas de Microscopia Eletrônica -----	114
5.2.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)-----	114
5.2.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (STEM) -----	115
5.2.2.4. Análise Química por Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)-----	115
5.2.2.5. Redução com H <sub>2</sub> à Temperatura Programada (H <sub>2</sub> -TPR) -----	115

5.2.2.6. Cromatografia Frontal Reativa com N <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> O-RFC)-----	116
5.2.3. Testes Catalíticos -----	117
5.2.3.1. Sistema de Reação-----	117
5.2.3.1.1. Sistema de reação para os testes de Síntese de Metanol-----	117
5.2.3.2. Procedimento Experimental dos Ensaios Catalíticos -----	120
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	125
5.3.1. Caracterização dos Materiais -----	125
5.3.1.1. Composição Química e Propriedades Texturais dos Catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 -----	125
5.3.1.2. Propriedades das Fases Metálicas dos Catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15 Calcina- dos e Reduzidos com H <sub>2</sub> -----	134
5.3.1.3. Resumo dos Resultados de Caracterização-----	152
5.3.2. Ensaios da Síntese de metanol -----	153
5.3.2.1. Análise Termodinâmica da Hidrogenação de CO <sub>2</sub> a Metanol -----	153
5.3.2.2. Hidrogenação de CO <sub>2</sub> sobre catalisadores Cu/Zn/Zr <sub>x</sub> -S15-----	155
5.4. CONCLUSÃO -----	170
6.0. CONCLUSÃO GERAL -----	172
REFERÊNCIAS-----	174



# 1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescente desenvolvimento econômico e expansão populacional impulsiona o consumo mundial de energia e, de fato, boa parte da energia empregada na atualidade provem do petróleo, gás natural e carvão. Estima-se que o consumo mundial de energia duplicará até 2030 e os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de energia (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016). Entretanto a previsão é de depleção progressiva dos campos petrolíferos e, neste sentido, os combustíveis obtidos por fontes alternativas ao petróleo podem apresentar um papel importante para o futuro (IEA, 2007, 2008).

Outro fato importante, é o aumento das emissões de gases poluentes, dado que, a queima dos combustíveis fósseis é uma das principais fontes de gases do efeito estufa, com a liberação de CO<sub>2</sub>. O acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera está ligada diretamente a problemática do aquecimento global.

A necessidade da independência energética, em relação aos produtos oriundos do petróleo, conduz à procura de fontes alternativas de carbono para a obtenção de combustíveis líquidos sintéticos e bicomustíveis. De acordo com estas previsões, fontes abundantes como o carvão e o gás natural e, renovável como a biomassa, podem ser consideradas como fontes alternativas ao petróleo. Outra fonte alternativa de carbono é o uso do CO<sub>2</sub> que está disponível em abundância, podendo ser convertido em diversos produtos químicos e deles obter-se combustíveis sintéticos, além de contribuir de forma diminuir as concentrações na atmosfera e atenuar as mudanças climáticas.

Uma vez que se tenham fontes alternativas de carbono, são necessários processos que transformem estas fontes em produtos desejados. Neste sentido pode-se citar dois processos: a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e a Síntese de Metanol.

A Síntese de Fischer-Tropsch consiste na conversão do gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), que pode ser obtido através do carvão (CTL), do gás natural (GTL) ou da biomassa (BTL) em combustíveis sintéticos livres de contaminantes e, como um dos produtos principais o diesel. Atualmente, o processo de Síntese de Metanol é realizado industrialmente a partir de gás de síntese com uma pequena proporção de CO<sub>2</sub>. Todavia, entre os processos propostos para valorizar CO<sub>2</sub>, a Síntese de Metanol se apresenta como um dos mais interessantes pela relevância industrial do metanol. O metanol serve como uma de base química, pois a partir dele pode-se obter inúmeros produtos químicos e combustíveis, como ácido acético, formaldeído, gasolina (MTL), olefinas (MTO), entre outros.

Tanto a SFT quanto a Síntese de Metanol a partir de CO<sub>2</sub>, necessitam de catalisadores para chegar ao produto desejado. Uma das vantagens que exhibe o uso de catalisadores na obtenção de produtos químicos reside na maior eficiência e seletividade que confere aos processos de produção, fornecendo economia energética e redução na geração de subprodutos. Estes fatores são de vital importância para alcançar modelos de desenvolvimento sustentável em que se fundamentará a química em um futuro a curto prazo.

Considerando a previsão de que as reservas de petróleo estão se esgotando e não poderão garantir o abastecimento para as gerações futuras, a catálise constituirá um vetor principal na transição desde a economia do petróleo até uma nova era post-petróleo para a obtenção eficiente e sustentável de combustíveis a partir de fontes materiais alternativas ao petróleo, assim como de produtos químicos de base.

Por fim, motivada pelo importante papel dos catalisadores nos processos químicos, o presente trabalho foi proposto e desenvolvido. Com o objetivo de estabelecer bases para o desenho e preparo de novas gerações de catalisadores com propriedades físico-químicas e catalíticas otimizadas para os processos de conversão de fontes alternativas de carbono em produtos industrial de valor agregado e combustíveis líquidos sintéticos.

## **2. ESTRUTURA E OBJETIVOS**

Ao longo desta presente tese de doutorado foram sintetizadas várias séries de catalisadores metálicos suportados. Foram estudadas propriedades inerentes a esses catalisadores que determinam seu comportamento catalítico no processo de reação da Síntese de Fischer-Tropsch ou da Síntese de Metanol a partir de CO<sub>2</sub>. Para isso, foram preparados materiais empregando diferentes métodos de síntese e caracterizados exaustivamente mediante uma ampla variedade de técnicas e, foram empregados em diferentes sistemas de reação em condições realistas de operação. Sempre com o objetivo de compreender o mais detalhado possível a relação entre suas propriedades físico-químicas e seu comportamento catalítico.

A presente tese de doutorado consiste de 2 capítulos dedicados à descrição e discussão dos resultados obtidos. De maneira geral, além das particularidades de cada capítulo, esta tese tem como objetivo estabelecer bases para o desenho e preparo de novas gerações de catalisadores com propriedades físico-químicas e estruturais otimizadas para os processos de conversão de fontes alternativas de carbono como o gás de síntese (obtido de diferentes fontes de recurso) e o CO<sub>2</sub> (proveniente da atividade humana) em produtos de valor agregado.

O capítulo 4 dedica-se ao estudo dos catalisadores de Co-Ru para a Síntese de Fischer –Tropsch, como objetivo fundamental a compreensão da influência de determinada característica do catalisador na atividade e seletividade catalítica. Este estudo consiste em uma aproximação do *efeito do suporte* nos catalisadores para a conversão do gás de síntese a produtos de interesse como hidrocarbonetos precursores do diesel sintético.

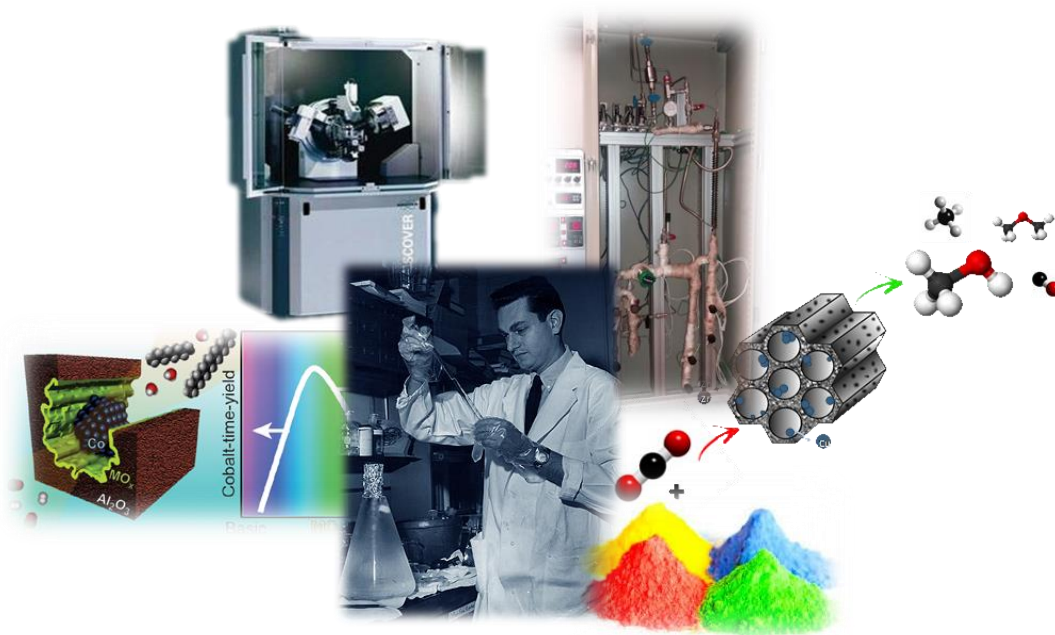
O objetivo específico é estudar o efeito eletrônico (caráter ácido-básico) do suporte óxido dos metais Sm, Y, Ta, Ti e W em catalisadores modelo baseados em Co no desempenho da SFT. Para o estudo, esta série de materiais de suporte, foram sintetizados por revestimento de um suporte poroso comum ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para garantir propriedades texturais uniformes, com uma monocamada com os vários óxidos de metais de transição e de lantanídeos abrangendo uma vasta gama de caráter ácido-básico. Os fatores como o tamanho de partícula de Co<sup>0</sup> e a natureza e quantidade dos promotores e da fase ativa são consideradas durante a síntese dos catalisadores, para não influenciarem no desempenho dos catalisadores na reação.

O capítulo 5 trata-se do estudo de catalisadores para a Síntese de Metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub>. O objetivo fundamental é estudar a inserção do sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> em uma matriz de sílica mesoestruturada SBA-15, para evitar a sinterização através da localização das fases ativas no interior dos mesoporos, aumentando o contato ou sinergia entre os metais do sistema e, avaliar seu desempenho na síntese de metanol.

Como objetivos específicos têm-se:

- estudar a influência de zircônio no sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> e seu desempenho na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol;
- avaliar três métodos de síntese diferentes para a incorporação dos metais na matriz mesoporosa;
- avaliar a influência do conteúdo de zircônio no sistema catalítico Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>;
- avaliar o desempenho destes catalisadores sintetizados por diferentes métodos e conteúdo de zircônio na reação de síntese de metanol por hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

Para concluir, em uma visão geral, a presente tese destina-se a refletir sobre a influência de diferentes variáveis na concepção de catalisadores utilizados em processos que possam utilizar fontes alternativas de carbono como a Síntese de Fischer-Tropsch e Síntese de metanol por hidrogenação de CO<sub>2</sub>, a fim de usar este conhecimento adquirido para estabelecer novos sistemas catalíticos mais eficientes.



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

### **3.1. DEMANDA ENERGÉTICA**

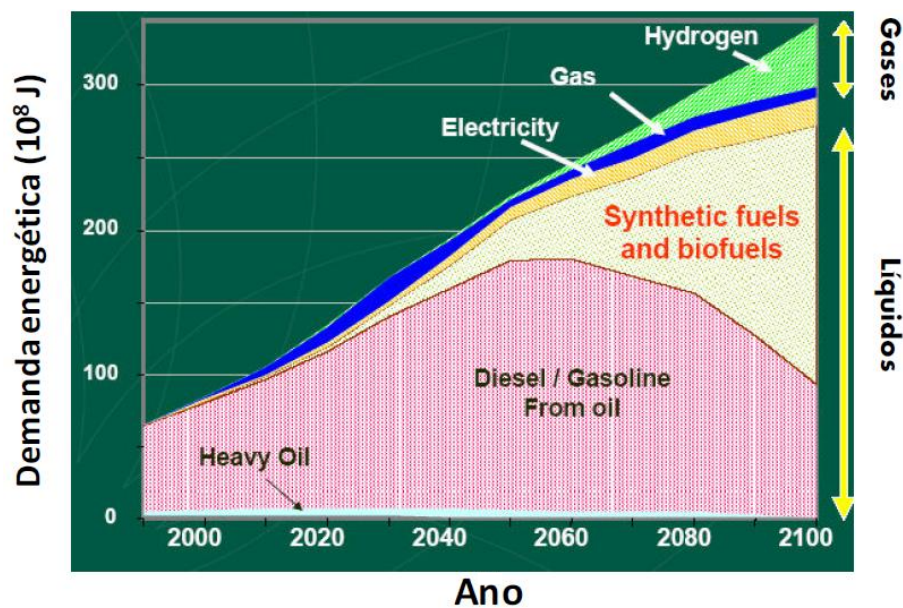
O crescimento econômico e a expansão das populações lideram o aumento no uso de energia do mundo. Com os países a desenvolver e melhorar os padrões de vida, a demanda de energia cresce rapidamente. O aumento da demanda por aparelhos eletrônicos, meios de transporte e crescente capacidade de produzir bens e serviços para os mercados internos e externos, também conduzem a um maior consumo de energia (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016).

O transporte foi uma das principais revoluções do século XX, com as invenções de carros, caminhões e aviões movidos a motor. Criou-se um novo mundo que se tornou cada vez mais dependente da combustão de combustíveis de hidrocarbonetos como o diesel, a gasolina e o combustível de aviação. Desenvolvimento de usinas elétricas e computadores também tiveram um grande impacto no mundo, tornando-o cada vez mais dependente de recursos a base de carbono tais como o gás natural e o carvão (SONG, 2006).

Segundo previsões da Agência Internacional de Energia (International Energy Agency - IEA), estima-se que haverá um aumento em torno de 48% no consumo mundial de energia até 2040, principalmente pelo desenvolvimento que vem ocorrendo em países como a Índia e a China. Globalmente, os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de energia para 2040. A procura mundial por petróleo e outros combustíveis líquidos chegou a 90 mb/d (milhões de barris por dia) em 2012 e está previsto 100 mb/d em 2020 e, 121 mb/d para 2040 (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016).

Como se observa na previsão representada na Figura 1, a depleção progressiva dos campos petrolíferos requer um papel cada vez mais importante por parte dos combustíveis que deverão ser obtidos mediante fontes alternativas ao petróleo. De acordo com estas previsões, os combustíveis sintéticos derivados de fontes abundantes, como o carvão, o gás natural, e renováveis como a biomassa, incrementarão sua contribuição a satisfazer a demanda energética mundial até finais do século XXI.

**Figura 1:** Previsão da demanda de combustíveis gasosos e líquidos durante o presente século.



Fonte: International Energy Agency, 2014 ([www.IEA.org](http://www.IEA.org)).

Materiais a base de carbono como fonte de energia e produtos químicos, estão ligados ao desenvolvimento da sociedade, atualmente com o petróleo e no futuro com o gás natural. O gás natural (consiste principalmente de  $\text{CH}_4$ ) se apresenta como alternativa ao petróleo, sua baixa relação C/H resulta em menor conteúdo de heteroátomos (O,N,S), e consequentemente, redução na emissão de gases contaminantes durante a combustão dos combustíveis derivados dele. A produção de gás natural já ultrapassou este ano a 70 bfc/d (bilhões de pés cúbicos por dia) e espera-se que a produção aumente ainda mais em decorrência ao aumento dos preços e do comércio mundial (U.S. ENERGY, 2016).

O gás natural se mostra como uma opção viável para um dos maiores desafios da sociedade, que é alcançar o desenvolvimento sustentável, de modo que os combustíveis utilizados reduzam ao máximo o impacto ambiental, garantindo a segurança e fornecimento de energia para as futuras gerações.

O metano ou  $\text{CH}_4$ , principal componente com gás natural (>80-90%), é empregado como uma unidade estrutural para se obter produtos de interesse industrial, com um maior conteúdo em carbono e por isso constitui o principal exemplo das denominadas “rotas catalíticas dos  $\text{C}_1$ ” (OLAH; MOLNÁR, 2003). Através destas rotas catalíticas, o  $\text{CH}_4$  pode ser convertido em produtos químicos de base ou combustíveis.

Uma versão mais versátil e eficiente das rotas catalíticas dos  $C_1$  é obtida empregando gás de síntese como intermediário ao processo, através da rota indireta de conversão do metano. O gás de síntese, também abreviado *syngas* em inglês, apresenta-se como um importante reagente, já que pode ser transformado em diversos produtos, como os esperados combustíveis sintéticos.

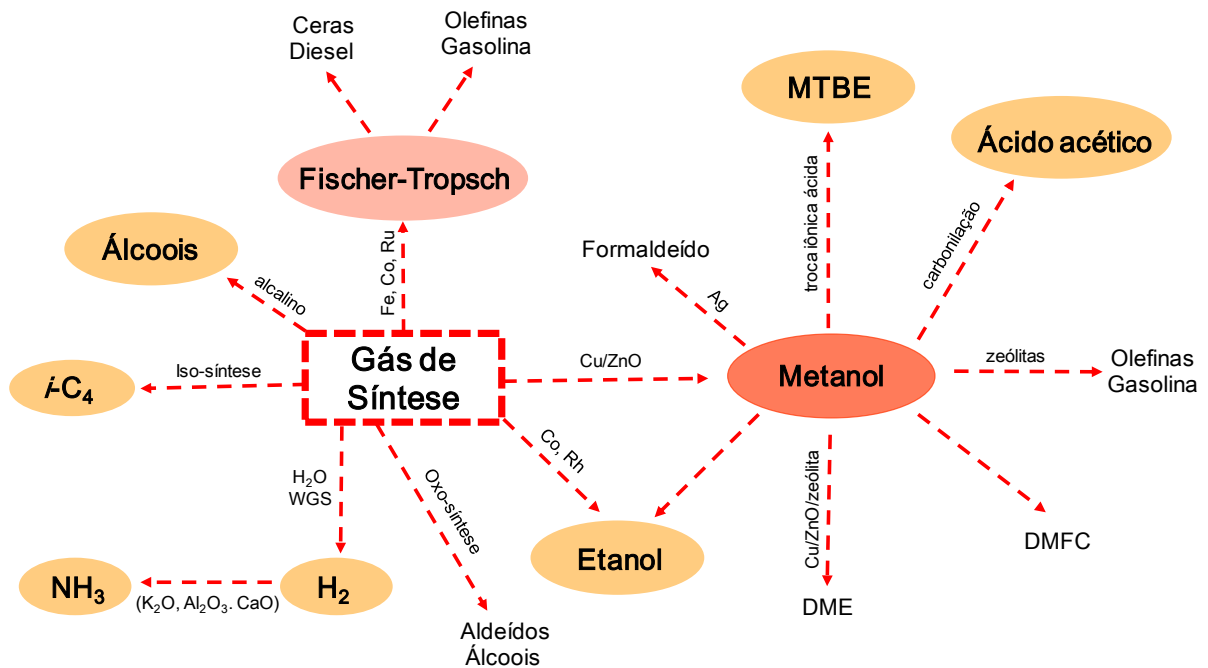
A energia, como vimos, é fundamental para o desenvolvimento global e tem alimentado o desenvolvimento econômico desde a Revolução Industrial, e espera-se um crescimento ainda maior. No entanto, com mais de 80% da energia total proveniente de combustíveis fósseis e a crescente demanda, vem ocorrendo o aumento das emissões de gases poluentes, como os gases de efeito estufa. Há uma crescente preocupação a mudança climática global e, portanto, um grande interesse não só para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, mas também buscar uma alternativa de uso para destes gases, em particular o  $CO_2$  (SONG, 2006; IEA, 2014).

De forma geral, considerando possíveis fontes de recursos alternativas ao petróleo ou fontes alternativas de carbono, o gás de síntese (obtidos através de carvão, biomassa e o gás natural (metano) e o  $CO_2$  resultam nas opções mais atrativas atualmente.

## **3.2. FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO**

### **3.2.1. GÁS DE SÍNTESE**

O gás de síntese pode ser definido como uma mistura gasosa, constituída principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono, em uma relação  $H_2/CO = 0,5-3$ , embora também possa conter  $CO_2$  (<10%). O monóxido de carbono é uma estrutura muito reativa, que dá lugar a uma grande variedade de rotas catalíticas que permitem converter o gás de síntese em produtos químicos de base. A Figura 2 mostra alguns produtos que podem ser obtidos a partir do gás de síntese, como álcoois, olefinas de cadeia curta ou combustíveis como a gasolina, dimetiléter, entre outros (JACOBS; DAS; et al, 2002; SEMELSBERGER et al, 2006; KLERK, 2008; SANTEN, VAN et al, 2013).

**Figura 2:** Produtos químicos obtidos a partir do gás de síntese.

Fonte: Adaptado de SPATH; DAYTON (2003), p 3

Por sua vez, o gás de síntese apresenta vantagem em termos de descontaminação com respeito a outras fontes de carbono como o petróleo, que resulta em produtos mais limpos, ou seja, com menor impacto ambiental (menor quantidade de enxofre) (GUPTA et al, 2001).

Uma das principais vantagens que apresenta o uso do gás de síntese para produzir combustíveis sintéticos, é a possibilidade de obtê-lo a partir de diferentes fontes de recursos como o carvão, biomassa e o gás natural (metano). Esta vantagem fornece uma maior flexibilidade em função da disponibilidade do recurso em uma região específica, assim como as necessidades do mercado. A produção de combustíveis sintéticos a partir de materiais a base de carbono é referida como tecnologia *Coal-to-Liquids* (CTL), *Biomass-to-Liquids* (BTL) e *Gas-to-Liquids* (GTL). Estas tecnologias são coletivamente referidas como processos de conversão XTL ou *Feed-to-Liquids*.

A gaseificação de carvão para a obtenção de gás de síntese iniciou-se nos anos de 1850, com a finalidade de obter-se energia. Em 1920 iniciou-se a transformação de gás de síntese provido de carvão em combustíveis líquidos. Os processos de síntese de compostos líquidos que empregam carvão como fonte de carbono para gás de síntese se conhece como processos

*Coal-to-Liquids* ou CTL (VALLENTIN, 2008). A gaseificação do carvão resulta em um gás de síntese com uma relação H<sub>2</sub>/CO em torno de 0,8.

A conversão de gás de síntese através da gaseificação da biomassa, recebe a denominação de *Biomass-to-Liquids* ou BTL. O gás de síntese obtido por gaseificação da biomassa pode conter CH<sub>4</sub> em torno de 12%, o que requer uma etapa de reforma posterior (HAMELINCK et al, 2004). Neste caso, o custo de instalação dos gaseificadores, unidades de limpeza e acondicionamento do gás de síntese constituem até um 75% do custo de instalação total da planta, por isso requer elevada eficiência conversão para justificar economicamente este processo. O gás de síntese derivado de biomassa apresenta uma relação H<sub>2</sub>/CO em torno de 1-1,5 se emprega-se ar como agente oxidante e 1,5-2 se emprega oxigênio (TIJMENSEN et al, 2002; PRINS et al, 2005; STEEN, VAN; CLAEYS, 2008).

Quando necessário a relação H<sub>2</sub>/CO pode ser aumentada através da reação de deslocamento de gás de água (“*water-gas shift reaction ou WGSR*”) de acordo com a equação 3.1 (NEWSOME, 1980):



Por fim, temos o processo de conversão de gás de síntese obtido de gás natural (CH<sub>4</sub>), o chamado processo *Gas-to-liquids* ou GTL. Na atualidade é o processo com maior atenção e maior nível de implantação em grande escala em relação a outras fontes alternativas de carbono, devido ao grande potencial de reservas mundiais de gás natural, especialmente se considerarmos as reservas do chamado gás natural “não convencional”.

A conversão do metano em gás de síntese pode ser realizada mediante reforma com vapor de água, reforma a seco (empregando CO<sub>2</sub>) ou oxidação parcial com ar. O processo mais utilizado é a reforma a vapor (equação 3.2), sendo um processo altamente endotérmico e principal escoadouro energético dos processos GTL.



A combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial (equação 3.3), que é exotérmica, há dado lugar a um novo processo híbrido denominado reforma auto térmica (equação 3.1-3.3) que reduz sensivelmente as necessidades energéticas da geração de gás de síntese (CHOUDHARY; CHOUDHARY, 2008).



Normalmente, nos processos de oxidação parcial e reforma auto térmica emprega-se  $\text{O}_2$  no lugar de ar, já que o  $\text{N}_2$  atua como diluente do gás de síntese obrigando a trabalhar a uma pressão mais elevada no reator. Ao contrário, empregando ar requer uma planta auxiliar de fracionamento de ar e eleva os custos de instalação e operação da planta. A relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  do gás de síntese da reforma a vapor é tipicamente superior a 2,5, enquanto que a reforma auto térmica dá lugar a uma relação ao redor de 2 (BAKKERUD et al, 2004).

Dois processos baseados na conversão catalítica de gás de síntese obtiveram um alto nível de evolução tecnológica ao qual levou a sua instalação a escala industrial, a síntese de metanol (KLIER, 1982) e a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (ADESINA, 1996).

### 3.2.2. DIÓXIDO DE CARBONO ( $\text{CO}_2$ )

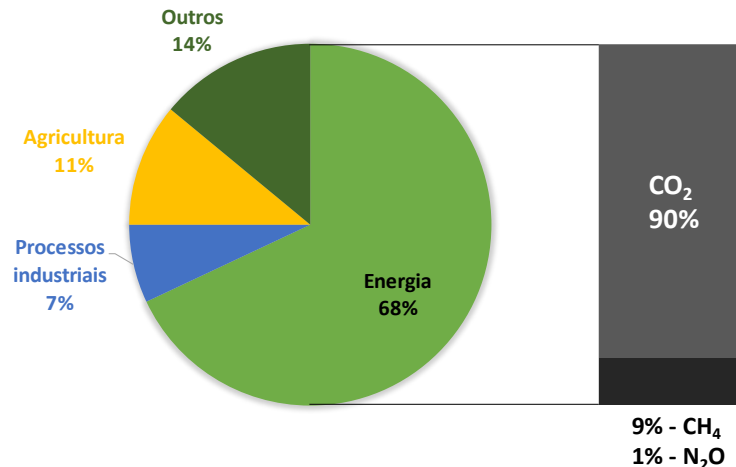
Com a crescente industrialização e estilo de vida moderno, a demanda de energia está sendo levada ao esgotamento das ofertas de energia primária, ou seja, combustíveis fósseis finitos e não renováveis (SAITO, 1998; GAIKWAD et al, 2016).

Em paralelo, os problemas ambientais devido as emissões de poluentes provenientes da combustão de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, bem como emissões provenientes de indústrias também se tornaram um grande problema global, que envolve não só poluentes como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e partículas em suspensão, mas também os gases do efeito estufa, como o  $\text{CO}_2$  e o metano (SONG, 2006). O acúmulo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera acarreta a alteração do clima e conseqüentemente o aquecimento global. A civilização e a industrialização não só trouxeram a tecnologia, mas também uma grande preocupação ambiental, a poluição (FLORIDES; CHRISTODOULIDES, 2009).

Pode-se considerar o dióxido de carbono tanto uma benção quanto um vilão. Embora sem ele viver-se-ia em um planeta congelado, nos últimos anos sua emissão por meio da queima dos combustíveis fósseis vem preocupando cientistas e pesquisadores, devido ao aumento da sua concentração em 20% nos últimos 50 anos (PONTZEN et al, 2011)

De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), a influência humana sobre o sistema climático é clara. Entre as várias atividades humanas que produzem gases com efeito de estufa, o uso de energia é a maior fonte de emissões (28Figura 3), com 68%. O setor de energia inclui emissões por queima de combustível ou emissões fugitivas, sendo liberações intencionais ou não intencionais de gases resultantes da produção, processos, transmissão, armazenamento e utilização de combustíveis. Dentro do setor de energia a emissão de CO<sub>2</sub> resultante da oxidação do carbono dos combustíveis durante a combustão, domina as emissões totais de gases do efeito estufa (90%).

**Figura 3:** Emissões de gases do efeito estufa causadas pela atividade humana.



Fonte: IEA (2015), p.7

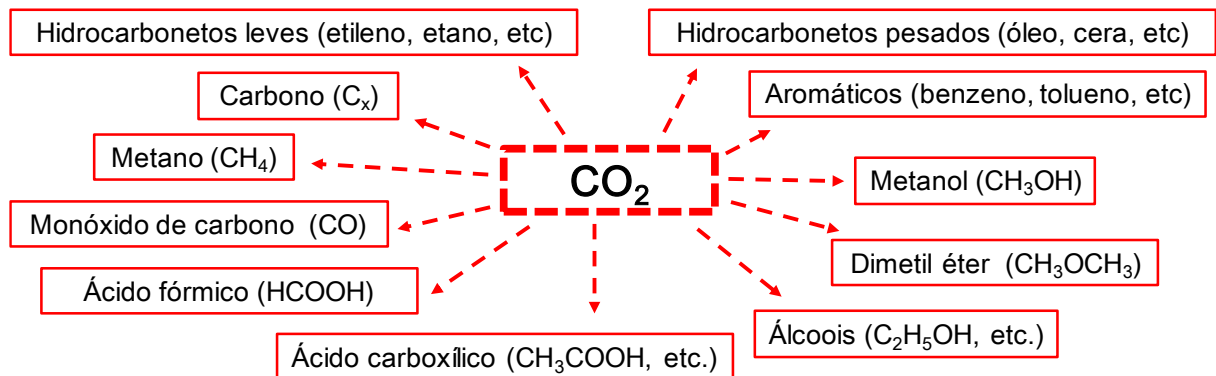
Em seu relatório também consta que a crescente demanda mundial de energia a partir de combustíveis fósseis desempenha um papel fundamental na tendência ascendente de emissões de CO<sub>2</sub>. Desde a Revolução Industrial, as emissões anuais de CO<sub>2</sub> provenientes da combustão de combustíveis incrementaram drasticamente de quase 0 para mais de 32 GtCO<sub>2</sub> (Gigatonelada de CO<sub>2</sub>) em 2013 (IEA, 2015)

Vários debates a nível governamental estão em busca de uma forma de manter e, em seguida reduzir os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Para isso deve-se aplicar tecnologias mais eficientes em termos energéticos ou carros energeticamente mais eficientes, com menor consumo de combustível para atenuar este problema. No entanto, para limitar o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera, este deve ser capturado, sequestrado ou reutilizado como um substituto para os combustíveis fósseis (PONTZEN et al, 2011).

A conversão de CO<sub>2</sub> em combustíveis químicos e matérias-primas serve como uma estratégia eficaz para lidar com problemas energéticos e ambientais e uma ótima alternativa como fonte de carbono (OLAH, 2005; JADHAV et al, 2014; WANG et al, 2015).

A conversão catalítica de CO<sub>2</sub> a combustíveis e produtos químicos é industrialmente importante. A utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a produção de produtos químicos não só contribui para atenuar as mudanças climáticas globais causado pelo aumento das emissões, mas também fornece um grande desafio em explorar novos conceitos catalíticos e oportunidades para indústria e desenvolvimento (SAEIDI et al, 2014). É reportado na literatura, um crescimento do mercado para os produtos químicos sintetizados a partir do CO<sub>2</sub>. Se prevê que a utilização de CO<sub>2</sub> crescerá de 207 Mt/ano a 332 Mt/ano em 2030. Considera-se uma quantidade mínima em comparação as 35.000 Mt/ano emitidos hoje em dia, porém acredita-se que o maior valor está na quantidade de CO<sub>2</sub> evitada mais do que a quantidade usada, uma vez que a relação de CO<sub>2</sub> evitada/usada pode variar em torno de 2-5. Fato que reforça a opção da utilização de CO<sub>2</sub>, já que 1 Gt/ano CO<sub>2</sub> evitado poderá ser um objetivo real em 2030 (ARESTA et al., 2016).

O CO<sub>2</sub> por ser uma molécula termodinamicamente estável, sua ativação necessita materiais de alta energia para a sua redução ou divisão. (ALI et al, 2015). O hidrogênio por apresentar alta energia pode ser utilizado como reagente para a transformação do CO<sub>2</sub> (SAEIDI; AISHAH; et al., 2014). A Figura 4 mostra alguns produtos químicos que podem ser obtidos a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> (ARAKAWA, 1998).

**Figura 4:** Produtos químicos sintetizados por hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de ARAKAWA (1998)

A obtenção de metanol, por meio da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> oferece um caminho para transformar uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> em alguns destes produtos (FORNERO et al, 2011; GANESH, 2014).

### 3.3. PROCESSOS QUÍMICOS QUE UTILIZAM FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO

#### 3.3.1. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

A origem do processo de síntese de Fischer-Tropsch deu-se em 1902 quando Sabatier e Senderens, verificaram que o níquel catalisou a hidrogenação do monóxido de carbono resultando em metano (SENDERENS; SABATIER, 1902). Vinte anos depois, em 1923, a BASF depositou uma patente que descrevia a produção de hidrocarbonetos líquidos através da conversão catalítica do gás de síntese.

Muitas pesquisas estavam sendo realizadas neste período com o intuito de transformar o carvão (que havia em abundância) em hidrocarbonetos. Dois químicos, Franz Fischer e Hans Tropsch, que trabalhavam no Instituto Kaiser-Wilhelm, em Mülheim, descobriram que através da conversão do gás de síntese com catalisadores de ferro alcalinizados, em pressão elevada (100-150 atm) e temperatura de 400-450°C obtinham-se produtos oxigenados, como álcoois, aldeídos, mas não hidrocarbonetos. Porém estudos adicionais em 1925-1926 utilizando

catalisadores de cobalto-ferro e diferentes condições de reação (pressão de 1 atm e temperatura de 250-300 °C) conseguiram eliminar todos os oxigenados, o produto continha apenas hidrocarbonetos gasosos (eteno, propano, buteno) e líquidos como o octano. Em 1934 foi implementada a primeira planta piloto na Alemanha (STEYNBERG; DRY, 2004; DAVIS; OCCELLI, 2007).

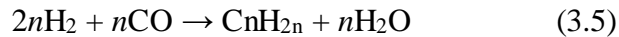
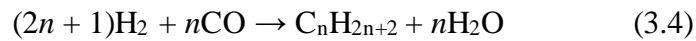
O processo de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) foi comercializado inicialmente para fazer combustíveis para motores, devido à escassez do petróleo na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial. Depois da guerra os estudos foram tomados por pesquisadores norte-americanos e o lado industrial foi desenvolvido pela Sasol na África do Sul durante os anos do *apartheid*, para proporcionar fornecimento de combustíveis devido ao embargo da maioria das fontes de petróleo (MAITLIS; ZANOTTI, 2009).

Algumas circunstâncias favorecem a aplicação da SFT, mesmo está sendo mais complexa ou com capital mais intensivo que a produção do petróleo bruto:

- 1- Estratégico: nem todos os países são igualmente providos de recursos de petróleo bruto, mas uma fonte alternativa é o carbono que está disponível abundantemente e a SFT providencia vários métodos, como de BTL, CTL ou GTL.
- 2- Logística: o processo de SFT pode converter a matéria-prima de baixa densidade energética para um produto de alta densidade de energia volumétrica, tornando seu transporte para o mercado mais eficiente.
- 3- Econômica como: SFT permite a conversão de matérias-primas potenciais de baixo custo, como resíduos orgânicos, em um produto equivalente ao que se obtém a partir de petróleo bruto (KLERK, 2012).

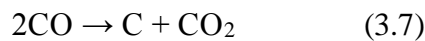
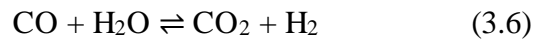
### **3.3.1.1. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Na síntese de Fischer-Tropsch, são obtidos hidrocarbonetos pela conversão do gás de síntese. Os principais produtos desta síntese são parafinas e  $\alpha$ -olefinas de caráter linear, cujas reações são demonstradas pelas equações (3.4) e (3.5), respectivamente:



onde: n é o número de carbonos que dependem fortemente das condições do processo (temperatura, pressão, catalisador, relação H<sub>2</sub>/CO, etc).

Também durante a reação podem ocorrer a reação de *water-gas shift* (WGSR) (equação 3.6) e a deposição de carbono na superfície do catalisador (formação de coque), através da reação de Boudouard (equação 3.7) (DALAI; DAVIS, 2008):



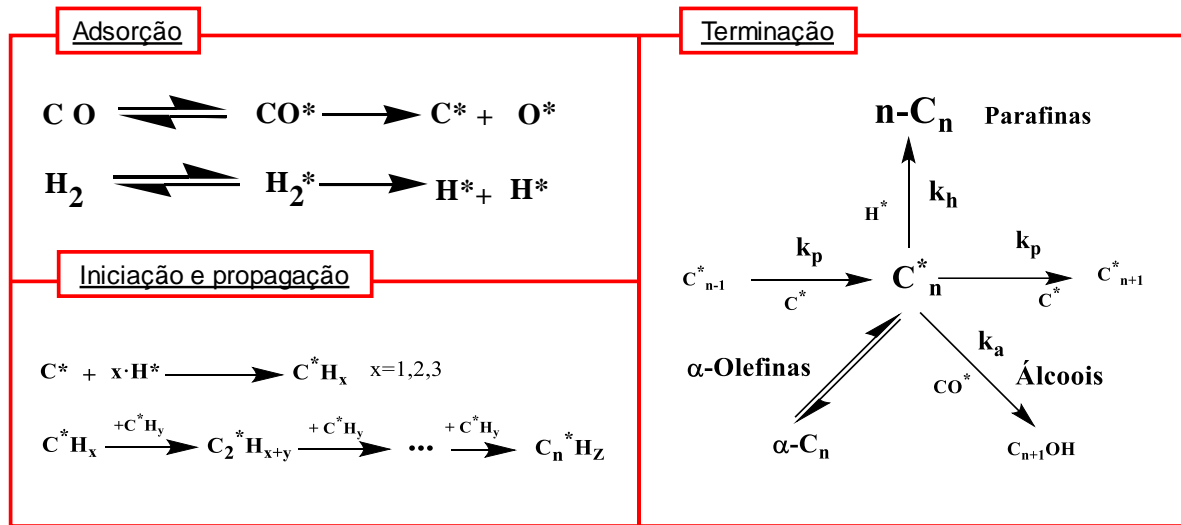
As reações deste processo são extremamente exotérmicas e controladas pela cinética, tanto a conversão de CO como dos produtos obtidos (KLERK; FURIMSKY, 2010).

Vários mecanismos de reação foram propostos, cada um deles considera uma etapa na superfície metálica do catalisador como a controlante da cinética global. Os mecanismos com maior consideração são: o mecanismo “carbeto”, proposto por Fischer e Tropsch (FISCHER; TROPSCHE, 1923), que considera a hidrogenação de carbeto metálico para dar lugar a intermediários CH<sub>x</sub> adsorvidos, na etapa de controle cinético, o mecanismo “oxigenado” ou “enol”, proposto por Storch e colaboradores (STORCH et al, 1951), e modificado posteriormente por Kummer e colaboradores (KUMMER; EMMETT, 1953), que considera como etapa limitante a hidrogenação de CO até espécies “enol” CHOH cuja condensação com a perda de água resulta no crescimento de cadeia; e o mecanismo de “inserção de carbonilo”, que considera o crescimento da cadeia por inserção de uma molécula de CO ativada não-dissociativamente e conduz a formação de produtos oxigenados (PICHLER; SCHULZ, 1970).

Em qualquer caso, em geral está aceito que o processo de formação de hidrocarbonetos ocorre através de 3 etapas catalíticas na superfície metálica do catalisador (Figura 5): 1ª é a etapa de iniciação em que o H<sub>2</sub> e o CO se adsorvem, dissociam-se e combinam-se sobre os centros ativos para dar lugar a espécies mono-carbonatadas parcialmente hidrogenadas; 2ª é a etapa de propagação durante a qual as espécies mono-carbonatadas se unem de forma

sequencial seguindo um mecanismo de polimerização por adição em cadeia, dando lugar a espécies  $C_xH_y$  lineares e a 3ª é a etapa de terminação, onde as cadeias em crescimento desorvem-se do centro ativo.

**Figura 5:** Mecanismo simplificado da polimerização superficial de monômeros  $-CH_x-$ , formados por hidrogenação de CO adsorvido.



C, O, H\*: Espécies adsorvidas sobre o metal

A formação de parafinas,  $\alpha$ -olefinas ou produtos oxigenados dependem do evento catalítico que precede a dessorção. Se a etapa de terminação envolve hidrogenação por inserção de H ou de uma unidade  $CH_3$ , o produto desorve como uma parafina, se ao contrário ocorre a abstração de hidrogênio no carbono  $\beta$  obtêm-se uma  $\alpha$ -olefina, e finalmente, se ocorrer a inserção de uma molécula de CO ativada não-dissociativamente obtêm-se um produto oxigenado (KLERK, 2008).

De acordo com a natureza de polimerização da etapa de propagação e considerando a cinética de cada evento de inserção como independente da longitude de crescimento da cadeia, a distribuição de produtos obtidos pode ser descrita pela equação 3.8:

$$W_n/n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (3.8)$$

onde:  $W_n$  é a fração mássica dos produtos e  $n$  é o número de átomos de carbono ou o comprimento da cadeia e  $\alpha$  o parâmetro denominado probabilidade de crescimento da cadeia. (FLORY, 1936; BARTHOLOMEW, 1990).

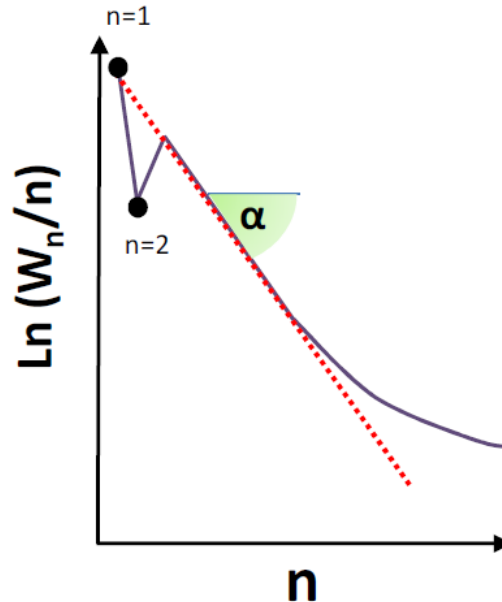
O valor de  $\alpha$  constitui um balanço entre as constantes cinéticas para os eventos de propagação e terminação de uma cadeia hidrocarbonetos em crescimento e dependem das condições de reação, como temperatura, pressão e concentração, e o tipo de catalisador, de acordo com a equação 3.9. Portanto, este parâmetro determina a seletividade dos produtos de hidrocarbonetos, pela capacidade de um catalisador para catalisar a propagação da cadeia e a terminação da cadeia:

$$\alpha = \frac{r_{propagação}}{r_{propagação} + r_{terminação}} \quad (3.9)$$

Este modelo prevê uma distribuição de produtos denominada distribuição de Anderson-Schulz-Flory ou ASF (FLORY, 1936; ANDERSON, 1984; FÖRTSCH et al, 2015).

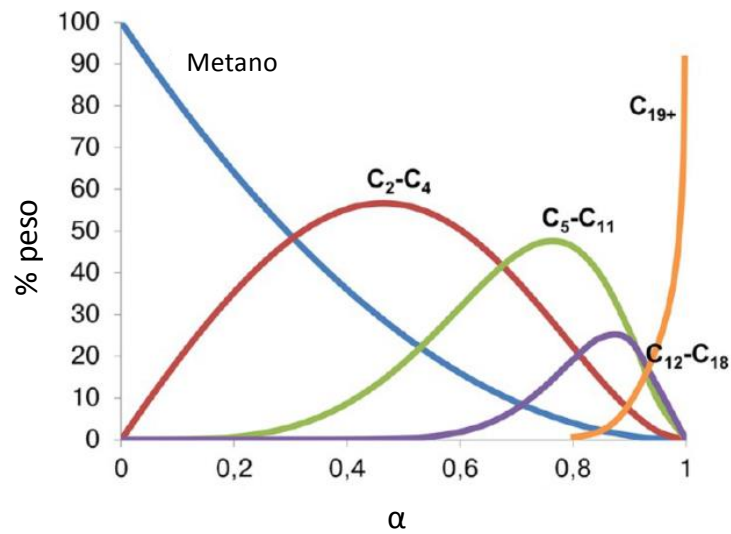
Linearizando a equação 3.9, uma representação de  $\ln(W_n/n)$  versus  $n$  gera uma linha reta de inclinação  $\alpha$ . Porém, os fenômenos de re-adsorção de  $\alpha$ -olefinas nos centros metálicos dão origem a distorções em relação a distribuição prevista. Estes desvios, representadas na Figura 6, constituem em uma menor produção de hidrocarbonetos  $C_2$  (etano + etileno), provavelmente devido ao processo de re-adsorção para o etileno é mais favorável energeticamente que para o resto as  $\alpha$ -olefinas, e uma maior seletividade para produtos de cadeia longa derivada da participação das  $\alpha$ -olefinas re-adsorvidas nos processos de crescimento da cadeia (MADON; IGLESIA, 1993; CHENG et al, 2008).

**Figura 6:** Distribuições de produtos da síntese de Fischer-Tropsch real (linha contínua) e predita pelo modelo ASF (linha pontilhada).



Fonte: Adaptado de PRIETO (2010), p.23

Para a distribuição de produtos, em função da probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ), existe uma seletividade teórica máxima para todas as frações de produtos, com exceção do metano, como observa-se na Figura 7. Entretanto o tipo de catalisador, do reator e das condições experimentais definem o valor de  $\alpha$ , mas estas variáveis podem ser selecionadas durante a operação em função da fração de produtos que se deseja maximizar.

**Figura 7:** Composição de hidrocarbonetos obtidos na SFT em função do parâmetro  $\alpha$ .

Fonte: GALVIS; JONG, (2013)

Esta distribuição limita a obtenção das frações de interesse (gasolina: C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>, e diesel: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) com elevada seletividade em uma só etapa. Por este motivo se trabalha em condições de alto valor de  $\alpha$  para se obter ceras (C<sub>19+</sub>) com elevada seletividade, as quais se convertem a combustíveis líquidos (principalmente diesel) mediante uma etapa catalítica posterior de hidrodraqueamento.

### 3.3.1.2. CATALISADORES PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Para a SFT a configuração eletrônica de metais preferida para a composição do catalisador é a configuração  $d^7$ . Em meio a vários estudos, os metais como Fe, Co, Ni, Ru Rh, W e outros metais nobres do grupo da platina, se apresentaram como os mais ativos (DRY, 2002; KLERK, 2012). Os catalisadores ativos para SFT apresentam algumas propriedades comuns: são ativos para reações de hidrogenação e são capazes da formação de metal carbonilo, ou seja, capazes de adsorver dissociativamente CO e ativos para dissociação de H<sub>2</sub> (SCHULZ, 1999).

Testando vários metais verificaram que níquel é um catalisador de hidrogenação muito ativo, entretanto em condições da SFT resulta em uma elevada seletividade não desejada à

metanação, e grande tendência a formar carbonilos voláteis que levam a aglomeração metálica e contaminação dos produtos.

Cobalto, ferro e rutênio são os metais que apresentam maior eficiência. O Ru é o metal mais ativo, porém, caro e pouco acessível para empregar em processos de conversão de gás de síntese em grande escala. O ferro por ser abundante é muito mais econômico que o Co, mas apresenta uma menor atividade e seletividade intrínseca à hidrocarbonetos de cadeia longa. (DRY, 1996). Por outro lado, o cobalto apesar de ser mais caro, é mais ativo e mais seletivo a hidrocarbonetos de cadeia longa, embora trabalhe de maneira ótima a temperaturas mais suaves, tipicamente entre 180-230 °C (VANNICE, 1977).

Catalisadores baseados em Fe podem ser operados em intervalos mais amplos de temperatura e proporções de H<sub>2</sub>/CO sem aumento significativo a formação de CH<sub>4</sub> e maior atividade para WGSR (ZHANG et al, 2010). Altas temperaturas de reação com catalisadores de Fe são ideais para a produção de grandes quantidades de  $\alpha$ -olefinas lineares (DRY, 2002). Porém altas temperaturas (maiores que 350 °C) tornam estes catalisadores sensíveis a desativação por deposição de carbono na sua superfície.

Os catalisadores de Co proporcionam melhores resultados entre custos reduzidos, elevada conversão de CO, oferecendo seletividades C<sub>5+</sub> favoráveis, bem como baixa atividade WGSR para a síntese de combustíveis líquidos (DALAI; DAVIS, 2008). Permitem condições de reações mais suaves (180-230°C) e mais resistentes a desativação (ZHANG et al, 2010).

Geralmente catalisadores baseados em Fe e Co requerem metais alcalinos, metais de transição ou metais nobres para promover sua atividade e atingir o desempenho desejado. Nos catalisadores de Fe são usados metais alcalinos para alterar suas propriedades eletrônicas e melhorar a quimissorção de CO durante a reação e promover a atividade (HU et al, 2012; ELISEEV et al, 2013).

A maioria dos processos na SFT empregam gás natural como fonte de gás de síntese (GTL) e catalisadores baseados em Co, que permitem elevadas conversões por etapa reativa, maximizando a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (valores  $\alpha > 0,9$ ), como precursores de diesel sintético.

De acordo com a literatura, os catalisadores de Co empregados na síntese de FT consistem na fase metálica (10-30% em peso de Co) suportada sobre um óxido inorgânico poroso, que tipicamente são SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. Normalmente se usa um metal promotor de

redução como Ru, Re ou Pt em conteúdos inferiores a 1,5% em peso, que se reduzem a baixas temperaturas (<150 °C) e apresentam uma elevada atividade de dissociação de H<sub>2</sub>, o que promove, através de fenômenos de migração superficial o *spillover*, o grau de redução do Co.

A técnica mais empregada para sintetizar os catalisadores de Co, é a impregnação a umidade incipiente, até saturação do volume de poros do suporte com as soluções aquosas dos metais a suportar. Esta solução aquosa penetra na estrutura do suporte por meio de forças capilares, de modo a não superar o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando a deposição dos precursores metálicos na superfície externa do catalisador (LEE; ARIS, 1985). Um tratamento de secagem retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Em seguida, os precursores são transformados em óxidos mediante a calcinação. Por fim, o catalisador é reduzido, normalmente *in situ* para gerar a fase de Co<sup>0</sup> cataliticamente ativa.

### **3.3.1.3. PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM O DESEMPENHO DA SFT EM CATALISADORES BASEADOS EM CO**

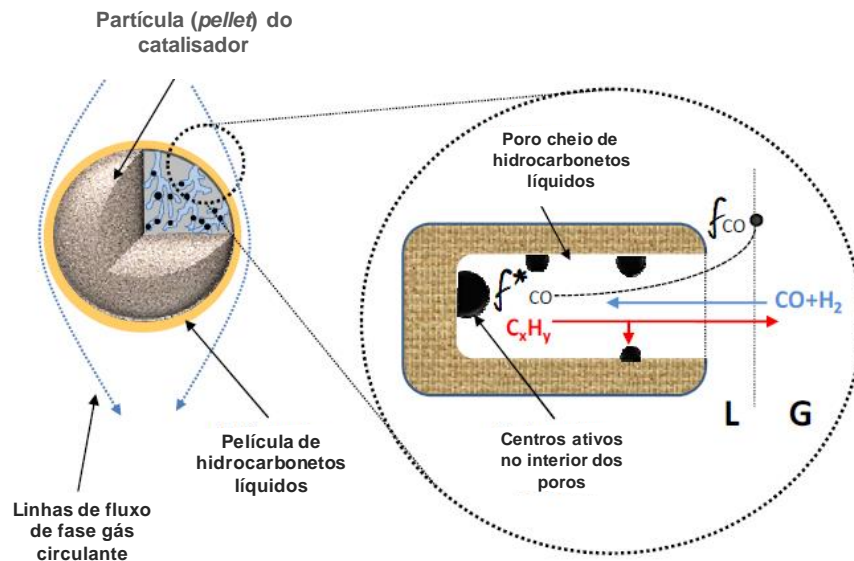
Os fenômenos de transporte *intra-pellet* possuem uma grande influência na atividade e seletividade da síntese de Fischer-Tropsch. Vários estudos avaliaram o problema de transporte e o modelo mais aceito é o modelo de “re-adsorção de  $\alpha$ -olefinas melhorada por difusão”, descrito por Iglesia nos anos 90 (IGLESIA et al, 1991).

Como vimos, nos processos de transformação de gás de síntese em combustíveis líquidos a hidrogenação catalítica ocorre em sítios metálicos localizados dentro dos poros do suporte ou do pellet, que frequentemente possuem produtos líquidos em condições de reação. Consequentemente, torna a difusão de reagentes e produtos mais lenta e em muitos casos controlando a seletividade e a taxa de síntese. Este modelo descrito por Iglesia descreve a influência dos processos difusionais *intra-pellet* para CO e para produtos como as  $\alpha$ -olefinas na seletividade e atividade catalítica da SFT.

Para melhor entendimento, a Figura 8 mostra um esquema de um *pellet* de um catalisador nas condições de reação, com os poros cheios de hidrocarbonetos líquidos. Este modelo considera os perfis de fugacidade para CO, como reativo limitado pelo transporte

difusional, e  $\alpha$ -olefinas devido ao controle cinético exercido pelos fenômenos de difusão desde a fase gasosa externa até os centros metálicos ativos no interior dos poros e vice-versa.

**Figura 8:** Representação esquemática dos fenômenos de difusão intra-partículas.



Fonte: Adaptado de PRIETO (2010), p.39

A probabilidade de re-adsorção das  $\alpha$ -olefinas sobre os centros metálicos, pode ocorrer devido a difusão retardada nos poros cheios de ceras líquidas com o aumento do tempo de residência. Nos centros metálicos as  $\alpha$ -olefinas podem inserir-se nas cadeias de hidrocarbonetos em crescimento e/ou hidrogenação, o que aumentaria o peso molecular dos produtos de reação e a relação parafina/olefina do mesmo, respectivamente.

Com a concentração usada de CO, conduz a um aumento da relação  $H_2/CO$  nas proximidades dos centros ativos em relação a fase gás externa, que resulta na diminuição da velocidade das etapas cinéticas de propagação (crescimento de cadeia). As etapas de crescimento de cadeia apresentam uma ordem de reação positiva com a fugacidade de CO, e aumenta a probabilidade de terminação por hidrogenação, levando a produtos de reação mais leves (KELLNER; BELL, 1981). Por outro lado, a limitação difusional para a chegada de CO aos centros ativos pode produzir uma diminuição na velocidade de reação, incluso considerando

que a hidrogenação de CO apresenta uma ordem de reação negativa com respeito a fugacidade de CO (IGLESIA et al, 1993; MADON; IGLESIA, 1994).

Com a pesquisa, identificaram um parâmetro estrutural do catalisador ( $\chi$ ), que controla a magnitude relativa das cinéticas das etapas superficiais (consumo de CO e re-adsorção de  $\alpha$ -olefinas) e das etapas de transporte de matéria *intra-pellet* (difusão de CO e  $\alpha$ -olefinas). Este parâmetro estrutural se define de acordo com a equação 3.10:

$$\chi = \frac{R^2 \cdot \varepsilon \cdot \theta_{CO^0}}{DP} \quad (3.10)$$

Onde R representa o raio da partícula (*pellet*) do catalisador,  $\varepsilon$  denota a porosidade do catalisador (expressa como porcentagem do volume total do *pellet* que corresponde aos poros),  $\theta_{CO}$  representa a densidade volumétrica dos centros metálicos catalíticos ao qual ocorre a conversão de CO e a re-adsorção de  $\alpha$ -olefinas e DP corresponde ao diâmetro de poro do catalisador (IGLESIA et al, 1991; MADON; IGLESIA, 1994).

Valores intermediários do parâmetro estrutural  $\chi$  resultam em uma seletividade máxima a hidrocarbonetos pesados, devido ao efeito contraposto dos fenômenos difusionais para CO e  $\alpha$ -olefinas sobre a seletividade da síntese. A máxima seletividade a hidrocarbonetos  $C_{5+}$  é obtida para catalisadores com um valor de  $\chi$  entre  $100-200 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$ . Para menores valores de  $\chi$ , a re-adsorção de  $\alpha$ -olefinas controla a seletividade da síntese de modo que um aumento na dispersão do catalisador, uma diminuição do DP ou principalmente, um aumento do raio resulta em uma maior seletividade a produtos pesados.

Pelo contrário, valores de  $\chi$  superiores a  $200 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$ , a restrição difusional para o acesso de CO até os centros ativos é a etapa que controla a seletividade da síntese, de modo que aumentando a dispersão, o tamanho de pellet o diminuindo o DP resultam em uma diminuição indesejada da seletividade até produtos de reação de cadeia longa.

Assim, devido a elevada influência que a estrutura porosa do catalisador possui na difusão e no transporte de matéria, os catalisadores empregados nesta síntese devem possuir uma porosidade específica para conduzir a seletividade aos produtos desejados.

Outras influências para a síntese de FT seriam as nanopartículas metálicas, o tamanho das nanopartículas metálicas e os fenômenos de desativação por sinterização. Estudos relacionados ao tamanho de partículas e sua relação com a atividade catalítica dos centros metálicos tem tido grande interesse.

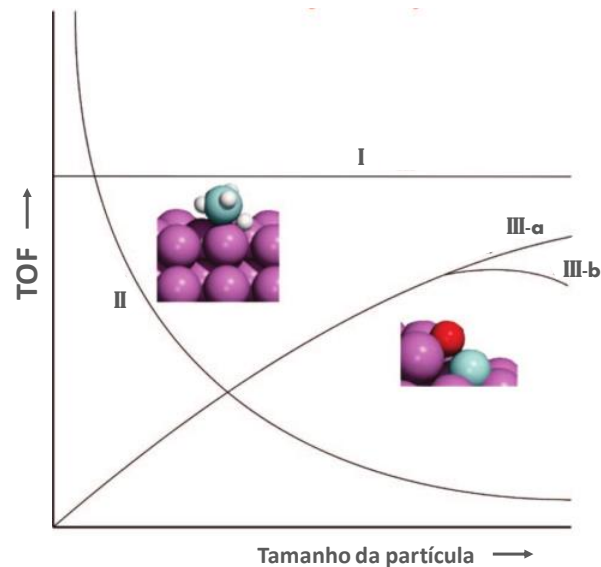
Para a obtenção de uma boa produtividade dos catalisadores na reação, existe um tamanho ótimo de cristalito para o qual se maximiza a produtividade. Também é necessário o uso de suportes que aumentem a taxa de turnover por átomo de  $\text{Co}^0$  na superfície.

A formação de pequenos cristais induz a uma boa dispersão da fase metálica no suporte, entretanto a síntese de pequenos cristais de Co não é tão fácil. Para a formação de pequenos cristais requer-se uma forte interação com o suporte e isso afeta a temperatura de redução do óxido formado. Quanto maior a interação entre o precursor de Co e o suporte maior será a temperatura de redução e maior será a probabilidade de formação de aglomerações e cristais com tamanhos maiores, já a baixa interação dificulta a estabilização dos pequenos cristais no suporte. Neste caso o ideal é a combinação entre suporte e precursores com força de interação intermediária (IGLESIA, 1997).

A produtividade também pode ser aumentada com a combinação de Co com outro metal, como exemplo o Ru, que facilita a redução dos óxidos de Co a menores temperaturas, diminuindo assim a agregação do metal durante a etapa de redução e, conseqüentemente, aumentando a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador (IGLESIA, 1997).

Alguns estudos foram realizados sobre o efeito do tamanho da nanopartícula metálica e a atividade catalítica por centro superficial (TOF – frequência de renovação do sítio ativo ou *turnoverfrequency*), o que permitiu distinguir três tendências gerais, e o resultado é apresentado na Figura 9.

**Figura 9:** Sensibilidade da estrutura em relação a dependência do TOF com o tamanho da nanopartícula.



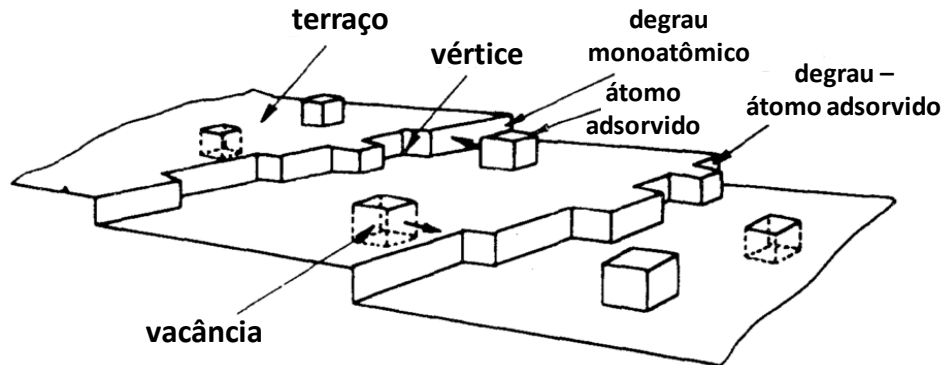
Fonte: Adaptado de VAN SANTEN, (2009)

Geralmente ao variar o tamanho de partícula o valor de TOF permanece praticamente constante (comportamento I), ou o valor de TOF aumenta drasticamente para as nanopartículas de menor tamanho, especialmente para tamanhos inferiores a 3-4 nm (comportamento II). Um terceiro comportamento, infrequente e normalmente chamado “não clássico”, é aquele em que o TOF aumenta ao aumentar o tamanho da nanopartícula até um valor limite (comportamento III-a) ou passa por um máximo para um determinado tamanho de nanopartícula (comportamento III-b) (SANTEN, VAN, 2009; PRIETO, 2010).

Esta relação do TOF com o tamanho da nanopartícula metálica nos trouxe o termo reações “insensíveis e sensíveis à estrutura”, dada pelo professor M. Boudart em 1969. Este termo descreve reações catalíticas cujo valor de TOF é, respectivamente, constante ou muda sensivelmente ao alterarmos o tamanho da nanopartícula metálica (BOUDART, 1969).

A sensibilidade da estrutura surge como resultado da barreira energética para a ativação de uma ligação e depende da sensibilidade da localização do átomo ou da agrupação dos átomos. A topologia superficial dos metais não é ideal e apresentam várias irregularidades, como pode-se observar na Figura 10.

**Figura 10:** Esquema da superfície metálica contendo centros metálicos derivados das irregularidades da superfície.



Fonte: Adaptado de SAMORJAI, (1990)

Na superfície metálica há a presença de terraços planos, mas também de vários defeitos superficiais como degraus, vértices e vacâncias atômicas, em que os átomos metálicos apresentam índice de coordenação anormalmente baixos. Esses defeitos podem alterar a topologia de superfície das nanopartículas metálicas, e isso vai depender da localização dos átomos metálicos nos defeitos de coordenação (PRIETO, 2010)

Em nanopartículas de tamanhos inferiores a 3-4 nm, ocorre uma maior sensibilidade da estrutura, o que leva a maior atividade intrínseca dos átomos superficiais que apresentam baixo índice de coordenação, em posições de arestas, vértices e degraus, portanto, menor densidade eletrônica acerca de átomos em terraço cuja esfera de coordenação está mais satisfeita (SOMORJAI, 1984). Para diâmetros menores a 1 nm não se pode distinguir entre átomos de superfície e internos, se denominam clusters e sua reatividade é parecida de uma molécula, porém a adsorção de reativos ou intermédios de reação podem modificar a sensibilidade da sua estrutura (UZUN; GATES, 2008). Entre 1-4 nm, as nanopartículas adquirem a morfologia poliédrica, porque o número de átomos metálicos superficiais é maior que dos átomos internos. Esta região é onde se manifesta maior sensibilidade de estrutura.

Entre 4-10 nm a densidade superficial de átomos em posições de defeitos não varia sensivelmente com o tamanho, já em tamanhos superiores a 10 nm o plano cristalográfico é mais estável, pois a superfície das partículas apresenta a maioria dos átomos em posições de terraços (KITAKAMI et al, 1997).

A insensibilidade da estrutura está relacionada a reações em que a etapa cinética limitante é a adição de um grupo funcional a um reativo, quando ambas as espécies se encontram co-adsorvidas, como exemplo a adição de um grupo H na hidrogenação de uma olefina (SANTEN, VAN, 2009).

Para a Síntese de Fischer-Tropsch catalisada por Co, considerando que o centro ativo é o cobalto metálico, a atividade catalítica em princípio seria proporcional ao número de átomos de CO<sup>0</sup> superficiais e, uma elevada densidade superficial de CO<sup>0</sup> conduziria a partículas de cobalto altamente dispersas e facilmente redutíveis (OUKACI et al, 1999).

Um intenso esforço tem sido dedicado a preparação de catalisadores com uma melhor dispersão com o objetivo de aumentar a quantidade de átomos metálicos expostos (MARTÍNEZ et al, 2003; BEZEMER; RADSTAKE; et al, 2006; D'SOUZA et al, 2008) .Além disso, a escolha do suporte correto com texturas avançadas (ITQ-2, SBA-15, materiais inorgânicos) (CONCEPCIÓN et al, 2004; D'SOUZA et al, 2007; MARTÍNEZ et al, 2009) e a otimização térmica durante a ativação dos materiais precursores (SIETSMA et al, 2007), permitem preparar catalisadores para SFT constituídos por pequenas partículas de cobalto.

Com o aumento da dispersão de Co previa-se uma melhor atividade catalítica, no entanto, gerou uma diminuição das taxas de reação e seletividade a cadeias longas. Logo atribuíram este resultados a existência de espécies de Co não reduzidas, como consequência da menor redutibilidade exibida pelas pequenas partículas de Co em suportes inorgânicos (KHODAKOV et al, 1999, 2002). Outros autores atribuíram a responsabilidade da baixa atividade catalítica por centro metálico superficial (TOF) ao efeito do tamanho de partícula do cobalto (BARBIER et al, 2001; BEZEMER; BITTER; et al, 2006).

A influência do tamanho de partícula do cobalto atribuída por alguns autores, provocou uma longa discussão na literatura. Iglesia e colaboradores (IGLESIA et al, 1992), estudaram o comportamento catalítico de uma série de catalisadores de Co, apresentando diâmetros médios de nanopartículas na faixa de 9-200 nm e encontraram que a atividade catalítica por centro metálico superficial não variava com o tamanho de nanopartícula nesta faixa de tamanhos, que é o tamanho representativo dos catalisadores comerciais (20 nm).

Portanto, era de se esperar que uma redução no tamanho médio de partículas, por exemplo, aproximadamente de 5 nm, mantendo o TOF, resultaria em um aumento do rendimento do metal. No entanto, na maioria dos casos obtêm-se atividades catalíticas inesperadamente baixas e deficientes seletividades a produtos de cadeia longa

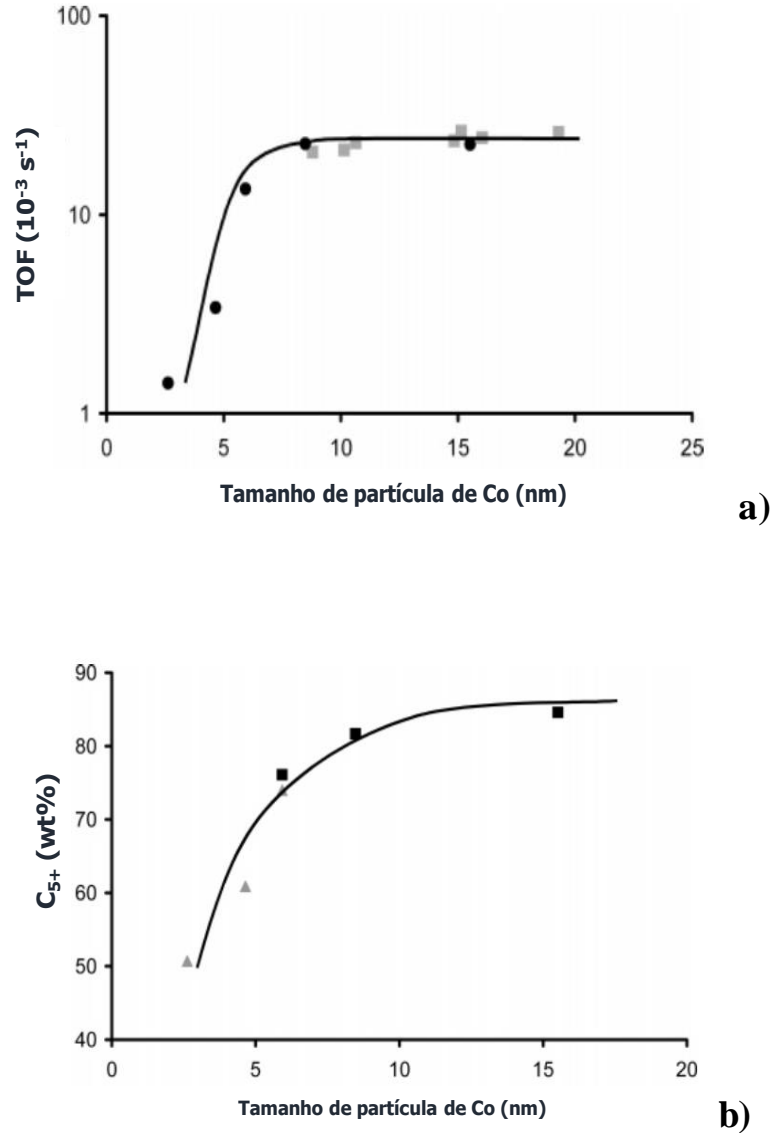
(MARTÍNEZ et al, 2003; CONCEPCIÓN et al, 2004). Outros estudos, em oposição a estes trabalhos, não encontraram nenhuma correlação aparente entre o valor de TOF e o tamanho de nanopartícula. Porém estes estudos mostraram catalisadores graus de redução limitados, o que leva a uma incerteza nos resultados, já que a presença de fases oxidadas podem afetar as propriedades catalíticas (FERNÁNDEZ-MORALES et al., 1985; BORG et al., 2008).

Bezemer e colaboradores (BEZEMER; BITTER; et al., 2006), estudando o efeito do tamanho de nanopartícula na SFT catalisada por Co e empregando catalisadores modelo altamente reduzíveis, reportaram uma sensibilidade a estrutura não clássica quando o TOF aumenta continuamente com o aumento do tamanho de partículas de metal até um ótimo de  $d(\text{Co}^0)$  na faixa de 6-8 nm e o valor de TOF permanece constante para maiores  $d(\text{Co}^0)$ , resultados similares sobre a atividade intrínseca e a dependência do tamanho de partículas foram obtidos por Prieto e colaboradores (PRIETO; MARTÍNEZ; CONCEPCIÓN; et al., 2009). A Figura 11 mostra esta variação do valor do TOF e a seletividade a  $\text{C}_{5+}$ , como se observa, um valor constante de TOF para maiores partículas de Co e uma dependência do tamanho para pequenos cristais. A seletividade a produtos  $\text{C}_{5+}$  se mostra claramente dependente do tamanho de partículas de Co, com maior seletividade para maiores partículas.

Este comportamento difere da sensibilidade de estrutura clássica que é relacionada a anisotropia cristalográfica da superfície do metal e torna-se evidente quando o tamanho da partícula é reduzido tipicamente abaixo de 3-4 nm (BOUDART, 1995).

É proposto que sob condições de reação ocorre a reconstrução da superfície metálica do catalisador. Resultados da análise de EXAFS realizada por Bezemer e colaboradores em seus catalisadores (BEZEMER; BITTER; et al., 2006), apresentaram que ocorre uma diminuição do número de coordenação do cobalto após a exposição ao gás de síntese, o que aponta para uma reconstrução do catalisador. Portanto, argumenta-se que o efeito do tamanho das partículas de cobalto é atribuído a uma combinação de reconstrução ou reorganização da superfície metálica induzida por CO e a sensibilidade da estrutura não clássica. Assim, os efeitos do tamanho das partículas têm sido provisoriamente vinculados a mudanças estruturais sofridas pelo catalisador quando exposto ao gás de síntese em condições SFT (PRIETO; MARTÍNEZ; CONCEPCIÓN; et al., 2009).

**Figura 11:** Influência do tamanho de partícula de cobalto sobre: a) atividade (TOF) e b) seletividade catalítica a  $C_{5+}$ \*



\*3,5 MPa e 210 °C

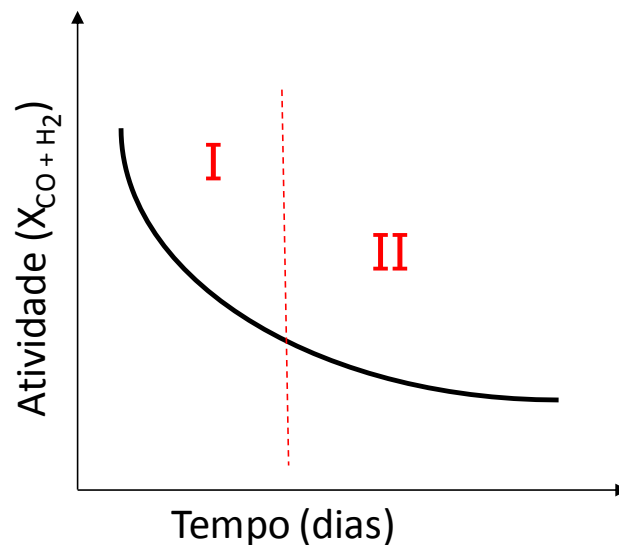
Fonte: Adaptado de BEZEMER; BITTER; et al, (2006)

Em relação a desativação dos catalisadores de Co para a SFT, estudos sugerem que o principal mecanismo de desativação seria a aglomeração metálica através de um mecanismo de coalescência. Este mecanismo resulta em um aumento progressivo do tamanho médio das nanopartículas metálicas, com a conseqüente perda de centros metálicos superficiais (SOLED et al., 2009). Também podem ser causadas pelo envenenamento por compostos de enxofre (que se absorvem nos sítios cataliticamente ativos), dependendo da fonte de utilizada para a obtenção

do gás de síntese, por compostos nitrogenados, por metais alcalinos e alcalinos-terrosos (que podem aumentar crescimento da cadeia, mas influenciar negativamente na atividade), por efeitos do carbono (formação de coque ou formação de espécies inativas), pela formação de carbonetos (neste caso Co é mais resistente a formação de carbonetos que o Fe) (TSAKOUMIS et al, 2010).

Em geral, para catalisadores de Fischer-Tropsch baseados em cobalto, se observa uma maior velocidade de desativação ao início do processo, seguida de uma desativação mais lenta a tempos maiores. A Figura 12 mostra esse perfil de desativação para os catalisadores de cobalto.

**Figura 12:** Perfil de desativação para catalisadores de cobalto na SFT.



Fonte: Adaptado de TSAKOUMIS et al, (2010)

A desativação inicial (etapa I) é a que está relacionada principalmente com a aglomeração do metal (JACOBS; PATTERSON; et al., 2002; TSAKOUMIS et al., 2010), enquanto que na etapa II a desativação é devida fundamentalmente a formação de coque (DAS et al., 2005; RYTTER et al., 2010).

### 3.3.2. SÍNTESE DE METANOL

#### 3.3.2.1. METANOL

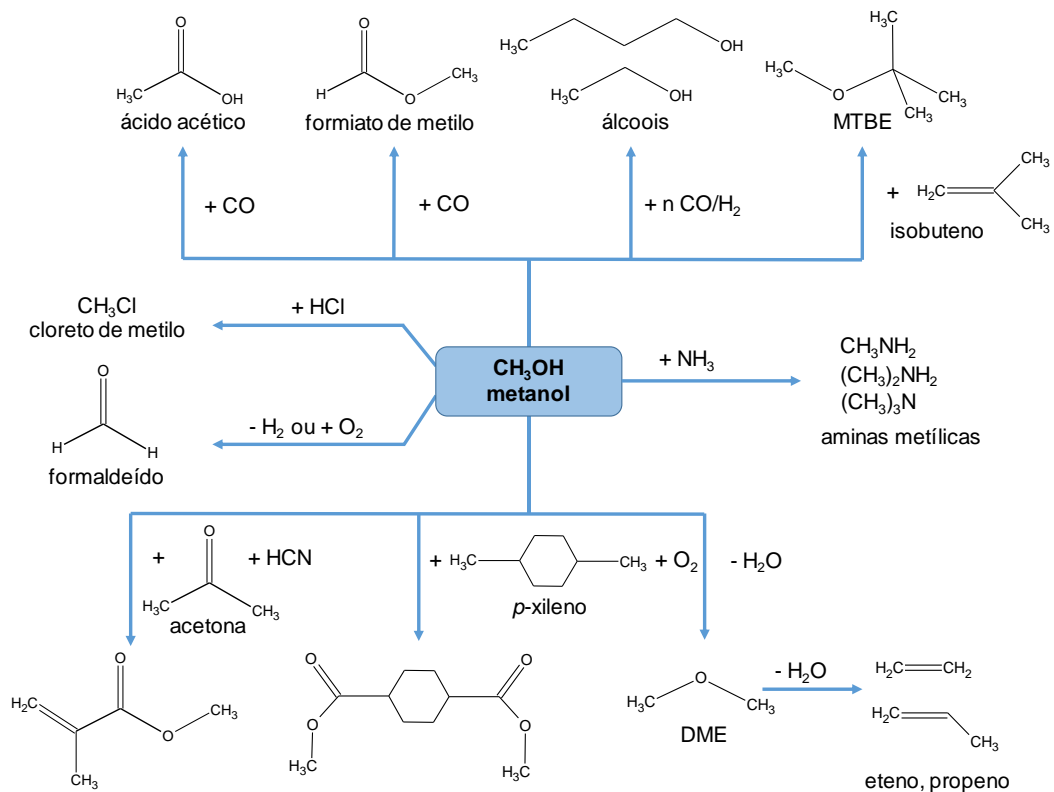
O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um composto químico de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{OH}$ , que apresenta apenas um carbono ligado a uma hidroxila. Acredita-se que foi descoberto em 1661 por Robert Boyle e sua identidade química ou molecular foi estabelecida por Dumas e Peligot em 1834, mas a tentativa mais bem-sucedida de síntese foi realizada por Berthlot em 1857 (MOULIJN et al, 2013).

É um líquido incolor, volátil e inflamável a temperatura ambiente. Por conter mais hidrogênios que os demais álcoois e não possuir ligação carbono-carbono, queima de maneira mais limpa que a maioria das fontes de energia, e por isso é considerado uma fonte alternativa de energia limpa (METHANOL, 2016).

O metanol pode ser utilizado como combustível por conter alta octanagem, permitindo assim desempenho superior do veículo em comparação com a gasolina. Além disso, o metanol é um insumo importante para a indústria química, sendo componente reacional na obtenção de biodiesel, ou como precursor do éter dimetílico (DME), ácido acético, formaldeído, entre outros (LEE, 1990; MOULIJN et al., 2013; SILVA, 2016).

A Figura 13, apresenta os principais produtos produzidos a partir do metanol e nota-se que o metanol é um composto químico base de muita versatilidade. Entre estes, o ácido acético e o formaldeído apresentam-se como os principais produtos químicos produzidos a partir do metanol. O formaldeído apresenta um uso final mais significativo, com um terço da demanda mundial de metanol usado para a produção de derivados como etilenoglicol, acetaldeído, ésteres de celulose, revestimentos de proteção e adesivo, tratamento de papéis e tecidos. O ácido acético entra com aproximadamente 10% da demanda mundial, produzindo produtos como garrafas de plástico, fibras de poliéster, tintas e adesivos (NASH, 2015).

Figura 13: Metanol como base química.



DME: éter dimetílico e MTBE: Éter metil-terc-butílico.

Fonte: Adaptado de MOULIJN et al, (2013), p.193

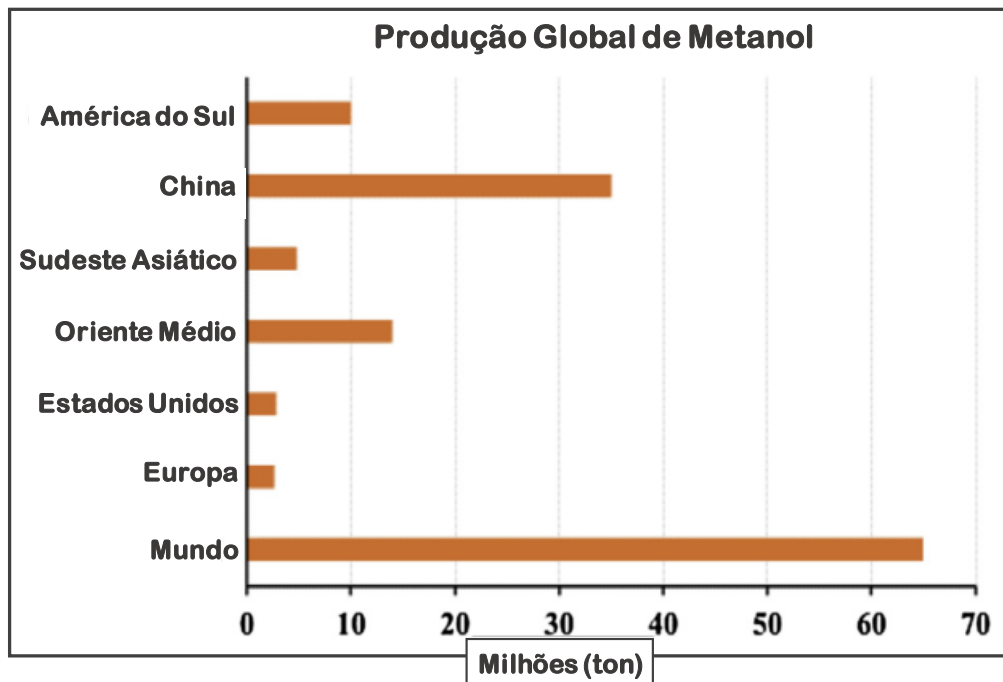
Éter metil-terc-butílico (MTBE) e o éter dimetílico (DME) são outros dois derivados importantes do metanol. O MTBE usado como aditivo oxigenado na mistura com gasolina, devido a sua alta octanagem e por produzir menor quantidade de poluentes no ar durante sua combustão e o DME usado como substituto do diesel e do gás de petróleo liquefeito (GLP) (SEMELSBERGER et al, 2006; CHEMICAL, 2014).

O metanol também pode ser convertido em etileno (eteno) e propileno (propeno) pelo processo *MTO* (*methanol-to-olefins*) e por sua vez estas olefinas podem ser usadas para a produção de combustíveis (OLAH, 2005; GALVIS; JONG, 2013). Também podemos citar os processos de desidratação de metanol a hidrocarbonetos: para a obtenção de gasolina *MTG* (*methanol-to-gasoline*) e para a obtenção de destilados médios (*MTD*) desenvolvidos pela companhia Mobil Oil durante a década de 1970.

Por possuir inúmeras aplicações industriais e comerciais, o metanol tornou-se o segundo maior produto expedido e transportado no mundo e um elemento chave para a vida

moderna. A Figura 14 apresenta dados da produção global do metanol. Observa-se que são produzidos mais de 50 milhões de toneladas por ano, o que comprova sua grande importância para a indústria química. A América do Sul aparece como terceiro maior produtor, com plantas localizadas no Chile e na Venezuela (FROST, 1988; KARELOVIC; RUIZ, 2015).

**Figura 14:** Produção global de metanol.



Fonte: Adaptado de GALADIMA; MURAZA (2015)

Segundo dados fornecidos por “*The Essential Chemical Industry*” (ECI), até alguns anos atrás apenas uma pouca quantidade de metanol era usada diretamente como combustível, mas esta quantidade está por aumentar. A China, como exemplo, usa 15% de metanol na mistura direta da gasolina sem modificações dos motores e com algumas modificações até 85% de metanol pode ser usado. Portanto, o uso mundial de metanol como combustível já corresponde a 14% ou cerca de 9 milhões de toneladas por ano, mas é esperado um aumento de 16% de um aumento da produção total de 92 milhões de toneladas (cerca de 15 milhões de toneladas) até o final do ano (INDUSTRY, 2014).

Também é previsto um aumento na produção de alquenos pelo processo de MTO de 20 milhões de toneladas em 2016, o que significa que uma grande proporção de plásticos - poli(etileno) e poli(propileno) - será derivada a partir de gás de síntese (INDUSTRY, 2014).

A continuação se descreverá mais detalhadamente a síntese de metanol, reações e condições de reação envolvidas, catalisadores utilizados e demais características.

### **3.3.2.2. SÍNTESE DO METANOL**

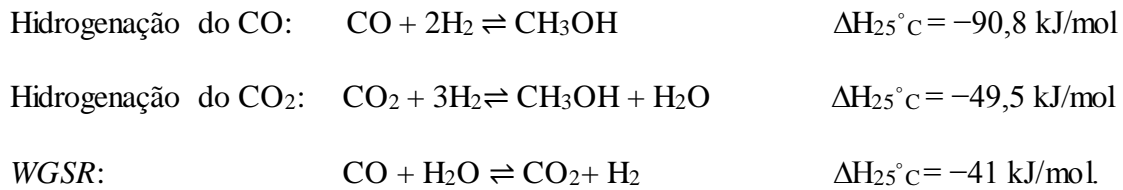
O primeiro processo de síntese de metanol em larga escala foi introduzido pela empresa BASF na década de 1920 e a primeira patente foi emitida em 1913, descrevendo o processo de síntese em temperaturas de 300-400 °C, pressões de 10-25 MPa e empregando catalisadores a base de óxido de zinco e óxido de cromo, já em 1923 foi implantada a primeira planta comercial (LEE, 1990; BENNEKOM, VAN et al., 2013).

Em 1927 a empresa DuPont iniciou a produção de metanol, usando carvão como matéria prima. Nesta planta eram produzidos metanol e amônia, onde a mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> eram produzidos a partir do carvão ou coque pela reação de *water-gas shift*. A mistura de gases era purificada, passada por catalisadores de síntese de metanol (Zn/Cr ou Cr/Cu) e subsequente por um catalisador de metanação para remover CO. Os gases remanescentes, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, eram usados na síntese de amônia. Hoje a síntese de metanol comercial é exclusivamente baseada em sistemas heterogêneos (LEE, 1990; WAUGH, 2012).

O maior avanço na síntese de metanol foi realizado em 1960 pela empresa “*Imperial Chemical Industries*” (ICI), com o desenvolvimento do processo à baixa pressão e usando catalisadores mais ativos e seletivos a base de Cu (LEE, 1990).

A nível mundial o metanol é um dos produtos de maior produção, e sua demanda em mais de 34 milhões de toneladas, claramente mostra sua grande relevância (FLEISCH et al., 2012).

Para a obtenção do metanol três principais reações químicas de equilíbrio estão envolvidas (BENNEKOM, VAN et al., 2013):



As reações de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub> que dão lugar ao metanol, são reações exotérmicas que segundo o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio favorecido mediante baixas temperaturas e elevadas pressões de trabalho. Por outro lado, a reação de *water-gas shift*, também tem lugar no processo e modifica a composição dos reativos do gás de síntese (LEE, 1990).

Inicialmente acreditava-se que a hidrogenação de CO era a principal reação química para se obter o metanol, entretanto soube-se por meio de estudos de marcação de isótopos que na hidrogenação de CO a fonte primária do metanol era o CO<sub>2</sub>. (OLAH; MOLNÁR, 2003; MOULIJN et al., 2013) .

Para a síntese de metanol as empresas costumam empregar temperaturas na faixa de 250-300 °C e pressões de 5-10 MPa, com o intuito de superar o grau de limitação fornecida pela restrição termodinâmica que as reações de equilíbrio envolvidas possuem. Esta forte limitação termodinâmica do processo conduz a uma baixa conversão do gás de síntese (SZANYI; GOODMAN, 1991).

Hoje em dia a reação de síntese de metanol é realizada com adição de CO<sub>2</sub> na mistura de H<sub>2</sub>/CO, para melhorar o rendimento e atividade catalítica (LEE, 1990; ZHANG et al., 1997; BALTES et al., 2008). Uma desvantagem significativa do processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> em comparação a hidrogenação de CO é em relação ao consumo de hidrogênio, causado pela formação da água (OLAH; MOLNÁR, 2003).

A composição do gás de síntese para a obtenção de metanol costuma ser  $S \geq 2$ , dependendo da fonte de recurso da qual provem o gás de síntese (carvão, biomassa. Composições do gás de síntese com  $S < 2$  podem levar a formação de subprodutos como álcoois superiores e  $S > 2$  podem induzir a uma menor eficiência devido ao excesso de hidrogênio (MOULIJN et al, 2013). Onde o  $S$  se define como:

$$S = \frac{\text{moles } H_2 - \text{moles } CO_2}{\text{moles } CO + \text{moles } CO_2} \quad (3.11)$$

Como vimos, durante processo de síntese do metanol a conversão de CO ou CO + CO<sub>2</sub> no estado de equilíbrio é limitada em função da temperatura e da pressão (BENNEKOM, VAN et al, 2013). A Tabela 1 mostra as conversões de equilíbrio de CO e CO<sub>2</sub> para a reação de formação do metanol. Observa-se que a conversão para o dióxido de carbono aumenta com o aumento da temperatura, este aumento deve-se ao efeito causado pela reação *water-gas shift*, porém, para o monóxido de carbono a temperatura deve ser baixa para que uma maior conversão seja atingida.

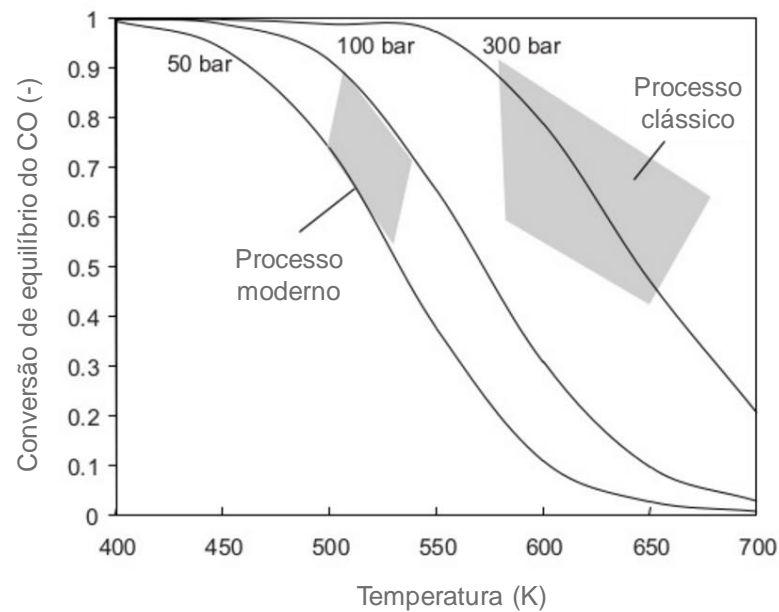
**Tabela 1:** Dados da conversão de equilíbrio de CO e CO<sub>2</sub>.

Temp. (K)	Conversão de CO			Conversão de CO <sub>2</sub>		
	Pressão (bar)			Pressão (bar)		
	50	100	300	50	100	300
525	0,524	0,769	0,951	0,035	0,052	0,189
575	0,174	0,440	0,825	0,064	0,081	0,187
625	0,027	0,145	0,600	0,100	0,127	0,223
675	0,015	0,017	0,310	0,168	0,186	0,260

Composição de alimentação: 15% CO, 8% CO<sub>2</sub>, 74% H<sub>2</sub> e 3% CH<sub>4</sub>.

Fonte: Adaptado de MOULIJN et al, (2013)

Uma relação entre temperatura e pressão pode ser visualizada na Figura 15, que apresenta resultados referentes a conversão de CO através do processo clássico, ou seja, condições e catalisadores menos ativos utilizados no início dos estudos da síntese do metanol e resultados do processo moderno. Com o desenvolvimento de catalisadores mais ativos o sistema pode ser operado em baixas temperaturas e também em baixas pressões (50-100 atm) e mesmo assim obter boas conversões. Como observado baixas temperaturas e altas pressões favorecem a síntese de metanol, o que está de acordo com o princípio de *Le Chatelier* (MOULIJN et al, 2013; JADHAV et al, 2014).

**Figura 15:** Equilíbrio de conversão do CO em metanol\*.

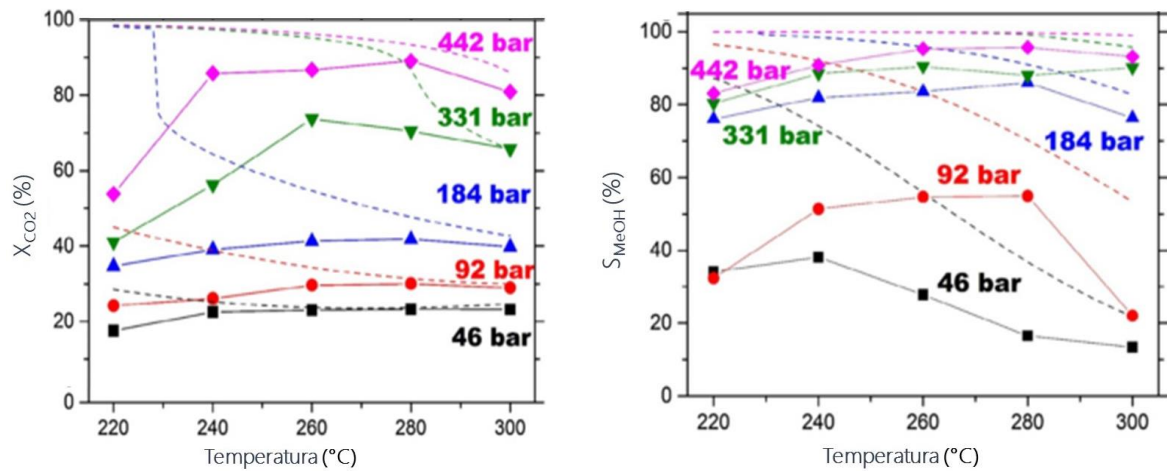
\*(alimentação  $H_2/CO = 2 \text{ mol/mol}$ ).

Fonte: Adaptado de MOULIJN et al, (2013)

Pode-se destacar que o processo de síntese de metanol a escala industrial conduz a produtos cuja a pureza em metanol é superior a 95% em base de carbono, o que resulta em um processo otimizado e de elevada eficiência. Quanto aos subprodutos obtidos pode-se destacar traços de metano, formiato de metila, acetona, dimetiléter e álcoois de cadeia longa, dependendo das condições de operação, catalisador e alimentação empregada.

O efeito da temperatura e da pressão de reação na conversão de  $CO_2$  e na seletividade ao metanol apresenta-se na Figura 16, os quais são comparados aos valores de equilíbrio termodinâmico da reação. Observa-se que em condições de alta pressão (331 bar e 442 bar), no equilíbrio termodinâmico da reação, pode-se obter conversões e seletividades próximas a 100%. Para pressões mais baixas, em torno de 50 bar, a máxima conversão de equilíbrio de  $CO_2$  varia entre 25% e 30% nas temperaturas entre 220 e 300 °C, com redução da seletividade ao metanol de 90% na temperatura de 220 °C para 20% com o aumento da temperatura até 300 °C.

**Figura 16:** efeito da temperatura e da pressão de reação na conversão de CO<sub>2</sub> e na seletividade ao metanol\*.



\*Usando um catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e velocidade espacial constante de 10.000 h<sup>-1</sup>. As linhas pontilhadas representam o equilíbrio teórico da conversão de CO<sub>2</sub> e da seletividade ao metanol. Fonte: Adaptado de GAIKWAD et al, (2016)

Experimentalmente com o uso de um catalisador comercial, obtém-se na pressão de 46 bar conversões próximas aos valores de equilíbrio, com seletividade máxima ao metanol bem abaixo do valor de equilíbrio, cerca de 40% na temperatura de 240 °C e uma redução na seletividade para 15% com o aumento da temperatura até 300 °C. Para pressões de 331 bar e 442 bar observa-se máxima conversão de CO<sub>2</sub>, alcançada experimentalmente, em torno de 70-90% com máximas seletividades ao metanol em torno de 90-95%. De fato, as conversões e seletividades obtidas, dependem das condições de reação empregadas (pressão e temperatura) e acima de tudo da limitação termodinâmica da reação.

### 3.3.2.3. CATALISADORES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO METANOL

Atualmente, a chave para a síntese de metanol é desenvolver catalisadores mais eficientes. Muitos grupos de pesquisa estão envolvidos nesta busca, do preparo do catalisador e dos melhores rendimentos, usando catalisadores com diferentes composições químicas e diferentes métodos de preparo (LIU et al, 2003).

Os primeiros catalisadores eram fundamentados em óxidos de zinco e cromo. Em seguida, alguns pesquisadores começaram a estudar o cobre como promotor, e logo notaram

que o cobre não seria o promotor, mas sim, o elemento básico do catalisador. A partir destas pesquisas, em 1966 a empresa ICI (*Imperial Chemical Industries*) introduziu na reação de síntese do metanol um catalisador mais ativo, o catalisador de Cu/ZnO, que operava a temperaturas de 250-300 °C e 50-100 atm. Isso apresentou um avanço no estudo da síntese do metanol, já que estas condições eram consideradas moderadas em relação as condições usadas anteriormente (temperaturas entre 300-400 °C e pressões entre 100-250 atm) (LEE, 1990).

Como comentado anteriormente, para realizar a síntese de metanol em escala industrial são empregados catalisadores baseados em Cu, usualmente o sistema Cu/ZnO. Porém, ainda não se tem um consenso a respeito da natureza dos centros ativos e o papel de ZnO como promotor.

Existem várias hipóteses propostas para explicar de que forma as espécies de ZnO<sub>x</sub> promovem o Cu para formar os centros ativos na síntese de metanol, entre elas se destacam: o Zn produz uma deformação ou tensão sobre o Cu, que dá lugar aos centros ativos (GÜNTER et al., 2001; KASATKIN et al., 2007); spillover de hidrogênio do ZnO para o Cu (BURCH et al., 1990); o Cu é dissolvido em uma matriz de ZnO em função do potencial de oxidação da fase gás gerando cátions Cu<sup>+</sup>, que são considerados as espécies ativas (CLAUSEN et al., 1994; TOPSØE et al., 1997); alteração da morfologia das nanopartículas de Cu suportados sobre ZnO (GRUNWALDT et al., 2000; HANSEN et al., 2002; VESBORG et al., 2009); estabilização de espécies de Cu<sup>+</sup> ou Cu (KLIER, 1982; FROST, 1988); ocorre uma migração de ZnO sobre o Cu em forma de manchas, criando os centros ativos Cu<sup>+</sup>-ZnO<sub>x</sub> (NAKAMURA et al., 1996) e/ou a formação de uma liga Cu-Zn superficial seria a origem dos centros ativos (TOPSØE; TOPSØE, 1999; FUJITANI; NAKAMURA, 2000).

A respeito da natureza dos sítios ativos em Cu/ZnO para a Síntese de Metanol, Behrens e colaboradores (BEHRENS, M et al., 2012) combinado resultados teóricos e experimentais verificaram que, para uma elevada atividade dois fatores contribuem. Em primeiro lugar, é necessária a presença de degraus na superfície do Cu, que podem ser estabilizados por defeitos como defeitos de empilhamento ou torções (dobras) na superfície. A alta atividade pode ser explicada por uma forte ligação dos intermediários nos locais de degraus e baixa barreira energética entre eles.

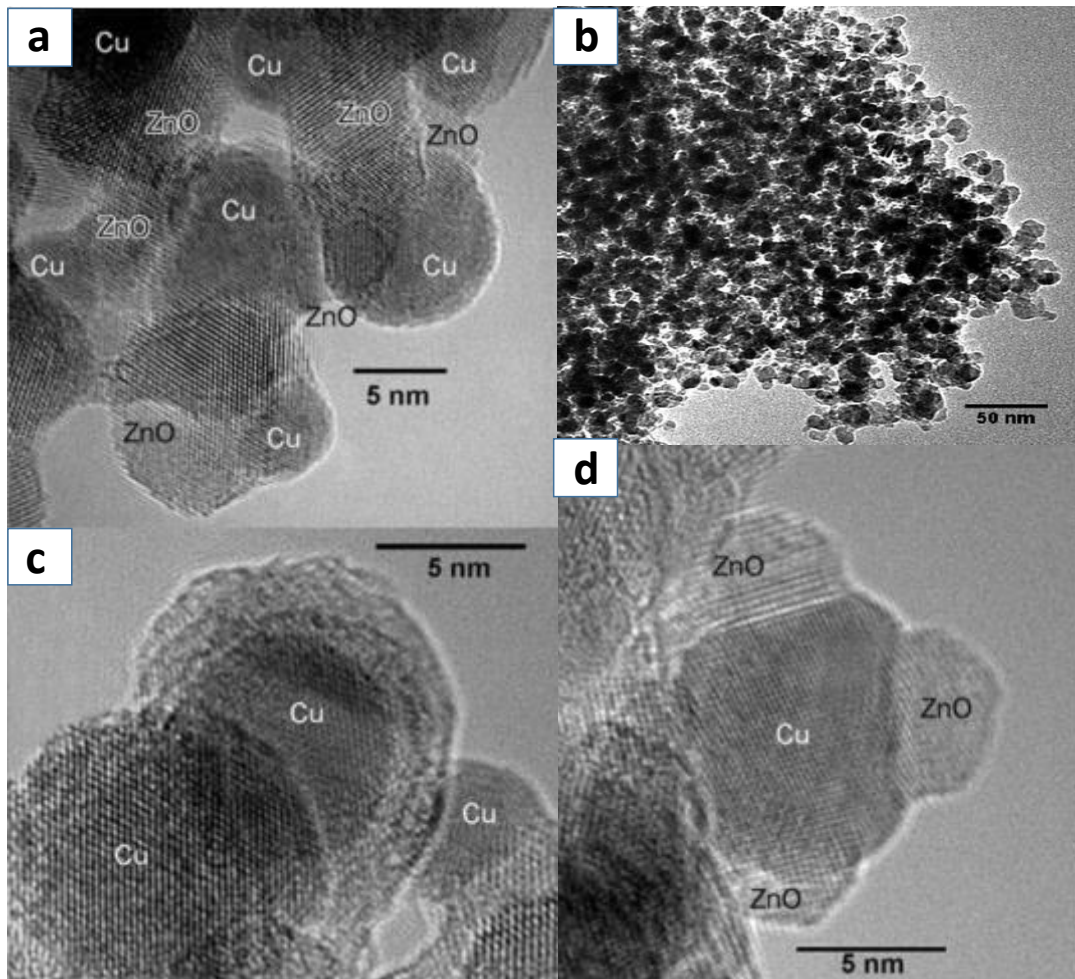
A segunda exigência é a presença de Zn<sup>δ+</sup> (Zn parcialmente oxidado devido sua maior afinidade com o oxigênio) no defeito da superfície de Cu, que é resultado de um efeito dinâmico de SMSI conduzindo a cobertura parcial das partículas de metal com ZnO<sub>x</sub>. Esta substituição

de Cu nos degraus ou Zn, fortalece a ligação dos intermediários (formiato ou hidroxilo) e aumenta a atividade do catalisador. de forma geral, a presença de degraus e a proximidade de  $ZnO_x$  na superfície das partículas de Cu, cria um conjunto necessário para tornar o catalisador mais ativo, onde os degraus de Cu com um Zn nas proximidades serve como um local de adsorção para ligação de espécies de oxigênio intermediárias (BEHRENS, M et al., 2012).

O catalisador empregado na síntese de metanol em escala industrial é composto por Cu/ZnO, e em menor proporção  $Al_2O_3$ , conduzindo a típica composição atômica Cu:Zn:Al = 6:3:1. Neste sistema é aceito que o  $Al_2O_3$  tem o papel de aumentar a dispersão do Cu e inibir a sinterização durante a reação, melhorando a atividade e estabilidade (BEMS et al., 2003). A Figura 17 apresenta a análise de MET das nanopartículas de cobre e zinco que compõe o catalisador citado. Esta composição rica em Cu é composta por nanopartículas esféricas de cobre com tamanho variando entre 5 e 15 nm e nanopartículas de ZnO ainda menores que as nanopartículas de cobre bem dispersas, estes detalhes podem ser observados na Figura 17a. Na Figura 17b pode-se observar a presença de poros intra-partículas no qual permite o acesso ao interior dos agregados maiores de Cu/ZnO.

Observa-se também que o ZnO apresenta-se como uma camada fina, atuando como espaçador físico entre as nanopartículas (NPs) de Cu, sendo responsável pela alta superfície de Cu nos catalisadores industriais (Figura 17c,d) (KASATKIN et al, 2007; BEHRENS; SCHLÖGL, 2013).

**Figura 17:** Imagens de MET (alta resolução) do catalisador Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) agregados porosos; b) Cu metálico e nanopartículas de ZnO; c,d) espaçamento oferecido pelo ZnO.



Fonte: Adaptado de KASATKIN et al, (2007) e BEHRENS; SCHLÖGL (2013)

Estudos realizados através da técnica de teoria funcional de densidade (DFT) conduziram os pesquisadores ao princípio que o sítio ativo para a síntese de metanol é uma combinação do defeito de superfície do cobre e a presença do óxido de zinco parcialmente reduzido neste defeito, esclarecendo a sinergia encontrada entre eles (ZANDER et al., 2013).

A Figura 18 apresenta um esquema simplificado das propriedades destes catalisadores. Ainda, segundo Zander e colaboradores (ZANDER et al., 2013), a migração das espécies de ZnO para a superfície das nanopartículas defeituosas de Cu, resultaria em uma forte interação metal-suporte (SMSI). Portanto, a combinação de uma grande quantidade de defeitos na superfície de cobre, maior migração de Zn sobre eles e maior área de superfície de Cu ( $AS_{Cu}$ ), conduziria a catalisadores mais ativos.

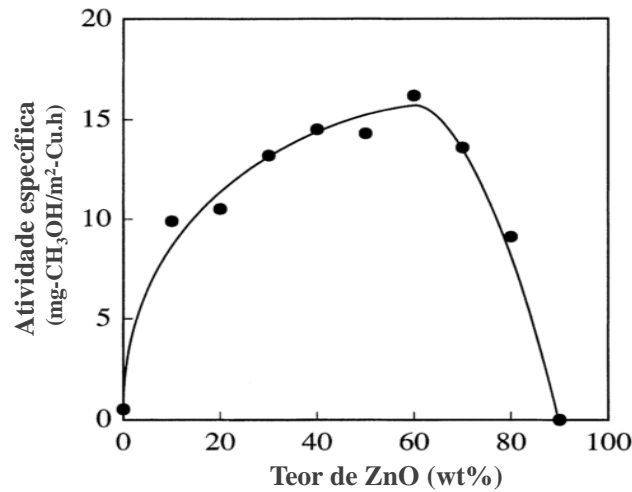
**Figura 18:** Representações esquemáticas das características necessárias para a síntese de um catalisador de metanol de alto desempenho.



Fonte: Adaptado de ZANDER et al., (2013)

Estes defeitos seriam criados quando as NPs de Cu estivessem em forte contato com ZnO durante o processo de ativação dos catalisadores. Com o Zn localizado nesses defeitos, aumentaria a força de absorção dos intermediários de reação (LIU et al, 2003; KASATKIN et al, 2007; BEHRENS, 2009; BEHRENS et al, 2010, 2012; KANDEMIR et al, 2013; ZANDER et al, 2013).

Fujitani e Nakamura (2000) a partir do estudo realizado sobre a influência de ZnO na atividade específica no catalisador, verificaram que o ZnO além de aumentar a dispersão de Cu, também criavam espécies ativas de Cu na superfície. Esta maior dispersão do Cu e prováveis espécies mais ativas de Cu na superfície causadas pela presença de ZnO podem ser visualizados na Figura 19, o aumento do teor de ZnO no catalisador conduz a um aumento na atividade específica do mesmo.

**Figura 19:** Atividade específica para síntese do metanol em função do teor de ZnO.

Fonte: Adaptado de FUJITANI; NAKAMURA (2000)

Um estudo recente mostrou que catalisadores contendo partículas de Cu/Zn-silicalita eram cerca de 5 vezes mais ativos enquanto que os catalisadores contendo Cu/ZnO eram cerca de 10 vezes mais ativos que catalisadores de Cu (BERG et al., 2016). Observaram que o efeito de promoção de catalisadores contendo Zn parece ser inerente à natureza e à estabilidade termodinâmica relacionada a fase de zinco, ou seja, o ZnO termodinamicamente menos estável tem um efeito promotor mais forte do que o silicato de zinco que é mais estável (BARIN, 1995).

Do mesmo modo, trabalhos recentes mostraram que o aumento do TOF para catalisadores contendo Zn é devido principalmente à formação de espécies de zinco parcialmente reduzidas a partir de óxido de zinco ou de silicato de zinco e subsequente migração para a superfície de cobre (GRUNWALDT et al., 2000; NAKAMURA et al., 2003; BEHRENS, MALTE et al., 2012; KULD et al., 2014a).

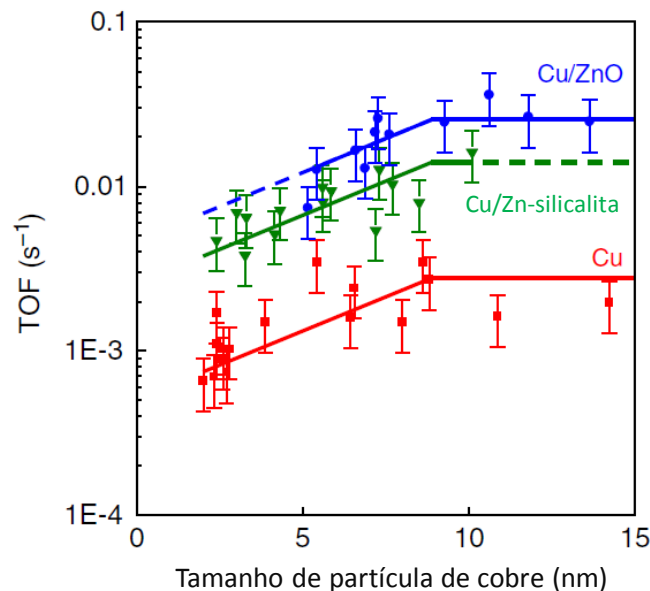
Assim como na Síntese de Fischer-Tropsch para catalisadores de Co, têm-se debatido se a hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub> a metanol por catalisadores de cobre é sensível ou insensível à estrutura da superfície de cobre. Estudos encontraram uma relação linear entre a área de superfície de cobre exposta determinada pela cromatografia frontal reativa com N<sub>2</sub>O e a atividade, sugerindo uma reação insensível à estrutura (G.C. CHINCHEN, 1986; PAN et al., 1988; ROBBINS et al., 1991).

Entretanto, mais recentemente verificou-se que durante a técnica de  $N_2O$  do mesmo modo que ocorre a oxidação da superfície de cobre, espécies de zinco oxidam parcialmente sobre o cobre metálico ou em vacâncias de oxigênio no suporte de óxido de zinco (FICHTL et al., 2014). Portanto, este método de cromatografia frontal reativa com  $N_2O$  depende da estrutura do catalisador investigado e das condições antes da exposição de  $N_2O$ , o que pode resultar em diferenças entre as áreas expostas medidas e as áreas reais da superfície de cobre (BERG et al., 2016).

Contrariando a insensibilidade à estrutura observada anteriormente, estudos recentes sugeriram que a reação de síntese de metanol pode ser sensível à estrutura superficial de cobre (YOSHIHARA; CAMPBELL, 1996; NAKAMURA et al., 2003; KULD et al., 2016).

Com o intuito de esclarecer este assunto, Berg e colaboradores (BERG et al, 2016) realizaram um estudo sistemático sobre o efeito do tamanho de partícula de cobre no intervalo em que ocorrem alterações na estrutura superficial, ou seja, abaixo de 10 nm, para catalisadores com ou sem promotor de zinco. O resultado do estudo está demonstrado na Figura 20.

**Figura 20:** Efeito do tamanho de partícula de cobre na atividade.



Fonte: Adaptado de (BERG et al, 2016)

Como resultado, verificaram que ocorre um decréscimo do TOF para tamanhos de partícula de cobre abaixo de 8nm, entretanto, o melhor resultado foi alcançado pela catalisador promovido por ZnO.

Ao mesmo tempo, a partir do resultado obtido e dos dados já presentes na literatura, verificou-se a importância em promover catalisadores com zinco para obter catalisadores de cobre mais ativos, uma vez que conduzem a um aumento da atividade. Porém é importante ajustar o tamanho de partícula de cobre para aumentar ainda mais a atividade.

O efeito do tamanho de partícula observado para os catalisadores de cobre sem zinco, não pode ser atribuído a efeitos do suporte, uma vez que os suportes usados neste estudo como o SiO<sub>2</sub> e C não são óxidos redutíveis e não se espera uma forte interação entre partículas de metal maiores que 2 nm e o suporte. Isso foi confirmado pelo grande ângulo de contato formado (135 °) para partículas de Cu em sílica, permitindo que o cobre adquira partículas esféricas totalmente acessíveis. Assim, o efeito do tamanho de partícula de Cu em catalisadores sem a presença de Zn, parece ser devido a alterações na estrutura da superfície do cobre, entretanto não pode ser totalmente excluído pequenos efeitos do suporte.

Logo, para o cobre em suportes que contenham zinco, foram relatadas fortes interações metal-suporte na literatura. Porém, a semelhança do efeito de tamanho de partícula observado para catalisadores com ou sem zinco sugere que a menor atividade para partículas pequenas é principalmente devido a mudanças na estrutura superficial do cobre. O fato da superfície de cobre ser decorada com espécies de zinco parcialmente reduzidas aumenta a atividade até um fator de 10, mas não parece alterar significativamente a configuração do sítio ativo.

Como conclusão do estudo constataram que independentemente da presença ou ausência de um promotor na forma de óxido de zinco ou silicato de zinco, a atividade específica de superfície diminuiu significativamente para partículas de cobre inferiores a 8nm, revelando assim a sensibilidade da estrutura. Ao mesmo tempo os autores propõe que o efeito observado do tamanho de partícula do cobre na atividade indica que a reação de síntese de metanol ocorre predominantemente em locais da superfície com uma configuração única de vários átomos de cobre, tais como locais de borda, onde partículas menores não podem se acomodar (BERG et al, 2016).

Os catalisadores para a síntese de metanol a base de Cu/ZnO, são geralmente preparados pelo método de coprecipitação, na qual uma solução aquosa de carbonato ou

bicarbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHCO}_3$ ) é misturada com soluções dos sais de nitratos de Cu e Zn, resultando na formação de precipitados como precursor do catalisador.

Na precipitação, a nucleação e o crescimento de partículas de metal é induzido pela supersaturação da solução precursora. Isto pode acontecer em conjunto com a formação do suporte (coprecipitação), ou sobre um suporte (precipitação/deposição) existente (MUNNIK et al, 2015).

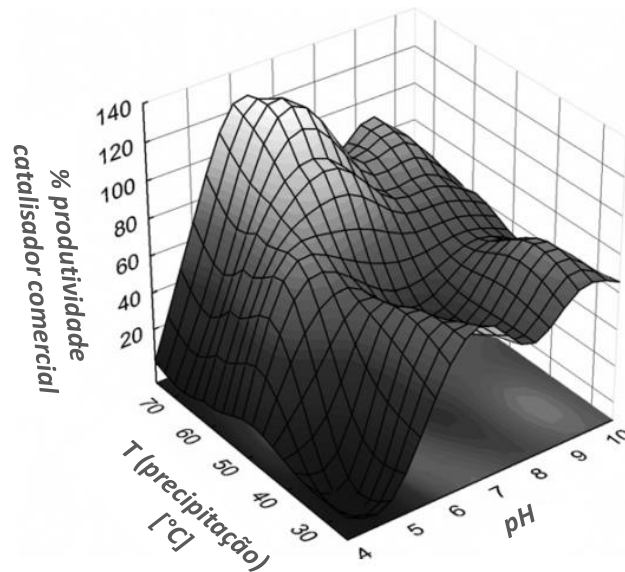
Como exemplo, temos o catalisador usado comercialmente  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . O preparo deste catalisador é realizado pela coprecipitação controlada (pH, temperatura e tempo) dos nitratos correspondentes de Cu, Zn e Al. Posteriormente, o precipitado é calcinado, obtendo-se o precursor do catalisador em forma de óxido, o qual deve ser reduzido em fluxo de  $\text{H}_2$  diluído para obter o Cu na sua forma ativa (BALTES et al., 2008). Este método de preparação maximiza a dispersão e o contato entre as fases metálicas, o que conduz a catalisadores de elevada atividade e seletividade ao metanol.

Além disso, de forma geral, algumas condições durante a síntese dos catalisadores devem ser controladas para a obtenção de catalisadores que levem a uma boa atividade e seletividade. Uma das condições é o pH da solução, o Cu é precipitado em torno do pH 3, já o Zn precipitado obtém-se acima de pH 5, este fato indica que não há formação de uma mistura de precipitado binário sob estas condições como se espera quando usa-se o termo de coprecipitação, que significa a solidificação simultânea de espécies diferentes por adsorção ou formação de precipitados binários em condições em que não iria ocorrer a partir de soluções puras com apenas uma única espécie presente.

Este processo de aumento de pH para obtenção de todas as espécies precipitadas, não seria uma verdadeira coprecipitação e não se pode produzir um precipitado misturado, que é necessário para uma mistura íntima das espécies que constituem o catalisador final. O ideal seria o uso de uma coprecipitação a pH constante, onde a solução ácida do metal e o agente precipitante são adicionados ao mesmo tempo. Para isso o pH não deve ser inferior a 5 para o Zn poder precipitar, mas também não pode ser maior que pH 9, porque em solução muito básica ocorre a dissolução dos precipitados de Cu, Zn por oxalação de Cu precipitado em  $\text{CuO}$ . Um pH ótimo para este tipo de catalisadores pode ser considerado entre pH 6-7 e o uso de temperatura entre 60-70 °C (BEHRENS et al, 2011; BEHRENS; SCHLÖGL, 2013).

Um exemplo da influência do pH e temperatura em relação a produtividade de metanol pode ser observada na Figura 21.

**Figura 21:** Influência das condições de preparo do catalisador (pH e temperatura de precipitação) na produtividade de metanol medidos a 245 °C e 4,5 MPa.



Fonte: Adaptado de BALTES et al, (2008)

Baltes e colaboradores (2008) verificaram que os catalisadores sintetizados em temperaturas de precipitação acima de 50 °C e pH na faixa de 4,5-5 (pH ligeiramente ácido) mostraram os melhores resultados na produtividade à metanol, principalmente os catalisadores co-precipitados a 70 °C.

A etapa de lavagem após o envelhecimento da solução metálica também pode apresentar influência na atividade catalítica do catalisador. Principalmente deve-se dar atenção para a remoção de nitratos, pois pode ocorrer a formação de  $\text{NaNO}_3$ , formação deste composto pode conduzir a sinterização das partículas de Cu quando calcinado, devido a rápida decomposição residual do nitrato de Cu (SCHIMPF; MUHLER, 2009).

A calcinação é outro fator importante, visto que após a calcinação CuO e ZnO adquirem maior contato. Fujita e colaboradores (FUJITA et al, 2001), constataram calcinações a taxas de aquecimento moderadas resultava em melhor dispersão do CuO e do ZnO, prevenindo assim a agregação de óxidos e conduzindo a uma boa dispersão de partículas de metal no catalisador reduzido.

Como apresentado anteriormente, para realizar a síntese de metanol a partir de CO, são utilizados catalisadores heterogêneos baseados em Cu, geralmente  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . No

entanto, para a síntese de metanol envolvendo a hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , este catalisador apresenta uma boa atividade, uma vez que, durante a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol ocorre a formação de água e, a água em contato com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  induz à desativação devido ao caráter hidrofílico da alumina. Neste caso, para a síntese de metanol a partir de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  a composição do catalisador mais utilizada, como citado anteriormente, é utilizando  $\text{ZrO}_2$  como promotor devido ao seu caráter hidrofóbico.

Bell e colaboradores demonstraram o efeito promotor de  $\text{ZrO}_2$  em catalisadores  $\text{Cu/SiO}_2$  (FISHER et al., 1997). A taxa de formação de metanol ao longo de 30% em peso de  $\text{ZrO}_2$  depositado em  $\text{Cu/SiO}_2$  foi 25 vezes mais elevada do que a taxa de  $\text{Cu/SiO}_2$  para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  (FISHER, 1997). A maior atividade foi atribuída a adsorção eficaz de  $\text{CO}_2$  em  $\text{ZrO}_2$  e uma maior conversão a metanol na superfície de  $\text{ZrO}_2$  pelo hidrogênio fornecido por spillover em Cu. Além disso, concluíram que o  $\text{ZrO}_2$  possui um caráter bifuncional (FISHER; BELL, 1998; SCHILKE et al., 1999).

A influência de vários óxidos de metais na composição dos catalisadores de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  foram testados e de acordo com Hansen e colaboradores, a atividade da reação com diferentes composições foi classificada como segue:  $\text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ . O sistema contendo  $\text{ZrO}_2$  mostrou um comportamento catalítico interessante para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , devido a boa estabilidade mecânica e térmica, uma superfície moderadamente elevada e boas propriedades semicondutoras (WAMBACH et al., 1999). Por fim, a composição “ideal” do catalisador para a síntese de metanol através da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  seriam os sistemas  $\text{Cu/ZnO}$ ,  $\text{Cu/ZrO}_2$  ou ainda  $\text{Cu/Zn/ZrO}_2$ .

Alguns dos catalisadores estudados na síntese para a obtenção de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  estão listados na Tabela 2, onde são apresentados o resumo de alguns resultados experimentais da literatura, como o efeito do tipo de catalisador, o efeito das condições de reação e a influência das condições de síntese dos catalisadores, em relação a conversão de  $\text{CO}_2$  e a seletividade ao metanol.

Toyir e colaboradores (Toyir et al., 2001) observaram que o gálio como promotor possui um bom desempenho na reação, aumentava consideravelmente a conversão de  $\text{CO}_2$ , entretanto diminuía a seletividade ao metanol. Já Guo e colaboradores (Guo et al., 2011) usando lantânio como promotor, conforme ocorre o aumento da quantidade do metal, maior é a conversão de  $\text{CO}_2$  e neste caso, maior é a seletividade ao metanol. Segundo os autores, a

quantidade e a densidade dos sítios básicos sobre os catalisadores La/Cu/ZrO<sub>2</sub> aumentaram continuamente com o aumento do lantânio e conseqüentemente a seletividade.

Bonura e colaboradores investigaram o papel de promotor do CeO<sub>2</sub> no sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> promoveu uma funcionalidade na superfície do sistema Cu/ZnO, entretanto, apresentou um efeito negativo na textura e área de superfície do metal em comparação a ZrO<sub>2</sub>. ZnO apresentou papel fundamental como promotor de dispersão e na funcionalidade da atividade catalítica do Cu (BONURA et al., 2011).

Um estudo dos óxidos de terras raras como promotores foi realizada por Ban e colaboradores. Os óxidos de La, Ce, Nd e Pr foram analisados no desempenho no sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>, os óxidos de La e Ce apresentaram uma elevada atividade, a qual os autores atribuíram a sua alta capacidade de adsorção de hidrogênio, ao contrário dos óxidos de Nd e Pr, que apresentaram baixa atividade (BAN et al., 2014). CeO<sub>2</sub> foi relatado para ter uma elevada capacidade de armazenamento de oxigênio, o que leva a um aumento acentuado nas vacâncias de oxigênio do sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>, resultando na elevada atividade entre os demais promotores (BALDUCCI et al., 1997; RHODES; BELL, 2005; GUTIÉRREZ-ORTIZ et al., 2006). No caso de CeO<sub>2</sub> sua adição alterou o ambiente de elétrons de Cu, promovendo um efeito sinérgico entre CuO e as vacâncias de oxigênio superficiais da céria, o qual estava relacionada com a atividade e seletividade ao metanol (WANG et al., 2002).

**Tabela 2:** Resumo de alguns resultados experimentais da literatura sobre a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol

Catalisador	Tipo de reator	T (C°)	P (MPa)	Conversão CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade MeOH (%)	Ref.
<b>Efeito do tipo de catalisador</b>						
Cu/Zn	Leito-fixo	270	2	2,2	100	(TOYIR et al, 2001)
Cu-Ga/Zn				6,0	76	
Cu-Zn/Si				1,8	99,1	
Cu-Zn-Ga/Si				3,4	74,5	
1% La-Cu/Zr	Leito-fixo	220	3	5,5	60	(GUO et al, 2011)
10% La-Cu/Zr				5,8	72	
Cu/Zn	-	240	6	9,5	58,3	(MELIÁN-CABRERA et al, 2002)
Pd-Cu/Zn				9,2	66,2	
Zn-Cu/Zr	Leito-fixo	240	3	11,8	46	(BONURA et al, 2011)
Ce-Cu/Zr				6,8	42	
Zn-Ce-Cu/Zr				16,9	51	
Zn/Cu/Ce				10,7	59	

*Mariele Iara Soares de Mello*

Catalisador	Tipo de reator	T (C°)	P (MPa)	Conversão CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade MeOH (%)	Ref.
Cu/Zr	Leito-fixo	200	3	7,2	70,2	(ARENA et al, 2007)
Cu- Zn/Zr				6,21	66,9	
Cu-Zn-/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				6,4	72,0	
Cu/Zn/Zr	Leito-fixo	230	3	19,6	44,4	(BAN et al, 2014)
La-Cu/Zn/Zr				20,5	49,8	
Ce-Cu/Zn/Zr				22,8	53,0	
Nd-Cu/Zn/Zr				19,0	40,5	
Pr-Cu/Zn/Zr				19,3	42,0	
<b>Efeito do preparo do catalisador</b>						
Cu/Zn/Zr coprec.	Leito-fixo	240	3	16,0	48,7	(BONURA et al, 2014)
Cu/Zn/Zr complex. Ac. Cítr.				12,5	51,8	
Cu/Zn/Zr coprec. oxalato				18,0	51,2	
Cu/Zn/Zr ureia	Leito-fixo	240	3	15,8	55,4	(GUO et al., 2011)

*Mariele Iara Soares de Mello*

Catalisador	Tipo de reator	T (C°)	P (MPa)	Conversão CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade MeOH (%)	Ref.
<b>Efeito das condições de operação</b>						
Cu/Zr	Leito-fixo	200	1	3,9	63,0	(ARENA et al, 2007)
			3	7,2	70,2	
Cu- Zn/Zr		200	1	5,8	55,2	
			3	6,21	66,9	
Cu/Zr	Leito-fixo	200	1	2,2	83,0	(ARENA et al, 2008)
Cu/Zn/Zr	Leito-fixo	230	3	19,6	44,4	(BAN et al, 2014)
Cu/Zr	Leito-fixo	220	3	5,3	58	(GUO et al, 2011)

Em relação ao efeito do preparo do catalisador (demonstrado na tabela), nota-se que nestes testes o maior efeito é observado na conversão de CO<sub>2</sub>. O catalisador que apresentou o melhor desempenho foi preparado através da coprecipitação utilizando o oxalato como agente precipitante, pois exibem finas partículas de Cu<sup>0</sup> distribuídas uniformemente, de modo que também resultem em uma elevada atividade catalítica (MA et al., 1998; BONURA et al., 2014)

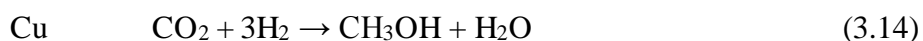
O efeito das condições de reação, como temperatura e pressão, como era de se esperar, segue a premissa de que com o aumento da temperatura e/ou pressão ocorre uma maior conversão de CO<sub>2</sub> e na maioria dos casos uma maior seletividade ao metanol.

Cada promotor ou suporte possuem suas peculiaridades e desempenham um papel na síntese de metanol, sendo alguns com melhores resultados que outros. Estes fatores também dependem do preparo do catalisador e das condições de reação.

#### **3.3.2.4. MECANISMOS PROPOSTOS PARA A SÍNTESE DO METANOL**

Da mesma forma que existe uma certa indefinição em relação a quais sítios ativos do sistema Cu/ZnO são responsáveis pela realização da síntese de metanol, o mecanismo pelo qual se forma o metanol também resulta de controvérsias.

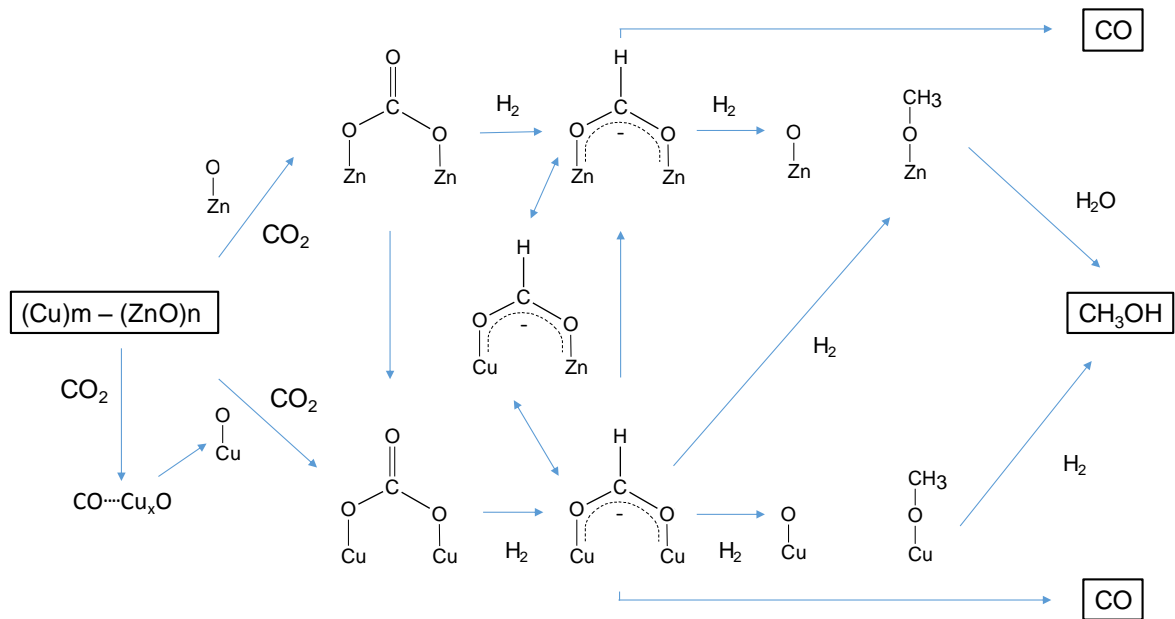
Geralmente é aceito que se trata de um mecanismo bifuncional, dependendo da composição do gás de síntese são propostos diferentes modelos. Fakley e colaboradores propuseram que o metanol formado inicialmente sobre o Cu a partir de CO<sub>2</sub> (equação 3.14) reaciona com um formiato formado sobre a superfície de ZnO (equação 3.15) para dar lugar a um formiato de metilo (equação 3.16). Por fim, este é hidrogenado sobre o Cu para dar lugar a duas moléculas de CH<sub>3</sub>OH (equação 3.17).



Segundo os autores, esta rota é aprimorada pelo aparecimento de vestígios de formiato de metilo na corrente de produtos no processo de síntese de metanol a nível industrial. Também explica o efeito sinérgico entre Cu e ZnO (FAKLEY et al, 1989).

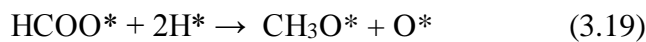
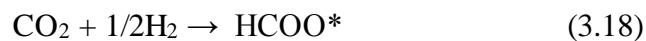
De forma geral, foi proposto que o mecanismo da síntese a partir de misturas de CO/H<sub>2</sub> ocorre por meio da carbonilação inicial de metanol a formiato de metilo e sua posterior hidrogenólise, conduzindo a formação de duas moléculas de metanol (GORMLEY et al, 1992).

Vários resultados experimentais sugerem que o metanol é produzido diretamente a partir do CO<sub>2</sub> e não a partir de CO. Alguns estudos mostraram a presença de formiato de Cu, bem como de formiato de Zn (MILLAR et al, 1992; SUGAWA et al, 1995). Outro estudo que o formiato se localiza na interface Cu-Zn do catalisador (BUSSCHE; FROMENT, 1994). Sugeriram que a principal reação intermediária seria a formação de formiato de Cu, devido à baixa reatividade do formiato de Zn com o fluxo de H<sub>2</sub> sobre o catalisador (INUI et al, 1992; SUGAWA et al, 1995). Também sugeriram que a transformação do formiato de Cu para metoxi de Zn procedia via hidrogenação e o metoxi de Zn era facilmente convertido em metanol por hidratação (FUJITA et al, 1992, 1995). Outro estudo concluiu que espécies de formiato migravam do Cu para ZnO e o formiato de Zn era convertido a metanol por hidrogenação (JOO et al, 1995, 1996). Por fim, vários dos mecanismos de reação propostos foram resumidos por Arakawa, em um mecanismo de reação unificado mostrado na Figura 22 (ARAKAWA, 1998), a seguir:

**Figura 22:** Mecanismo de reação da formação de metanol sobre um catalisador a base de Cu.

Fonte: Adaptado de ARAKAWA (1998)

Por outro lado, para a síntese de metanol a partir de um gás de síntese que contenha uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, geralmente é considerado que o mecanismo proceda via formiato com um intermediário metoxi. O mecanismo de reação pode ser resumido nas seguintes reações:



Com base neste mecanismo proposto, foi reportado que a quantidade de formiato adsorvida é proporcional à frequência de renovação por centro ativo (*turnover frequency*, TOF) na reação de síntese de metanol, e portanto, a hidrogenação do formiato é a etapa limitante (FUJITANI et al, 1997).

Sobre tudo, para a síntese de metanol a partir de um gás de síntese que contenha uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> e catalisadores baseados no sistema Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> é proposto e aceito por vários pesquisadores, que:

- a forte interação Cu/ZnO promove de forma efetiva a dispersão do metal, influenciando nas propriedades redox e na reatividade da fase metal de Cu;

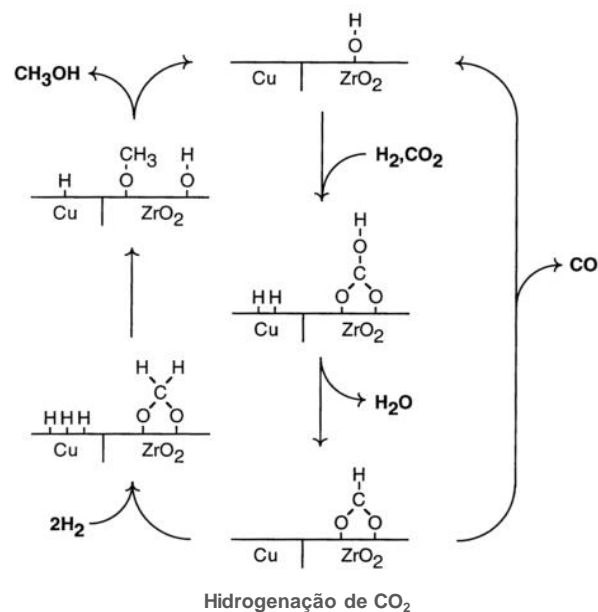
- a interação de partículas metálicas de Cu com ZnO e ZrO<sub>2</sub> conduz a uma estabilização dos sítios Cu<sup>+</sup> na interface metal/óxido, enquanto que uma mistura de Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup> e sítios de óxidos básicos concorrem para a adsorção/ativação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>;

- a interface metal/óxidos desempenha um papel fundamental na hidrogenação de CO<sub>2</sub> que permite a adsorção de CO<sub>2</sub> em sítios básicos de ZnO e ZrO<sub>2</sub> vizinhos a sítios de hidrogenação Cu<sup>0</sup>;

- a dupla natureza do sítio ativo do curso da reação representa um caráter de estrutura-insensível da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, e por fim,

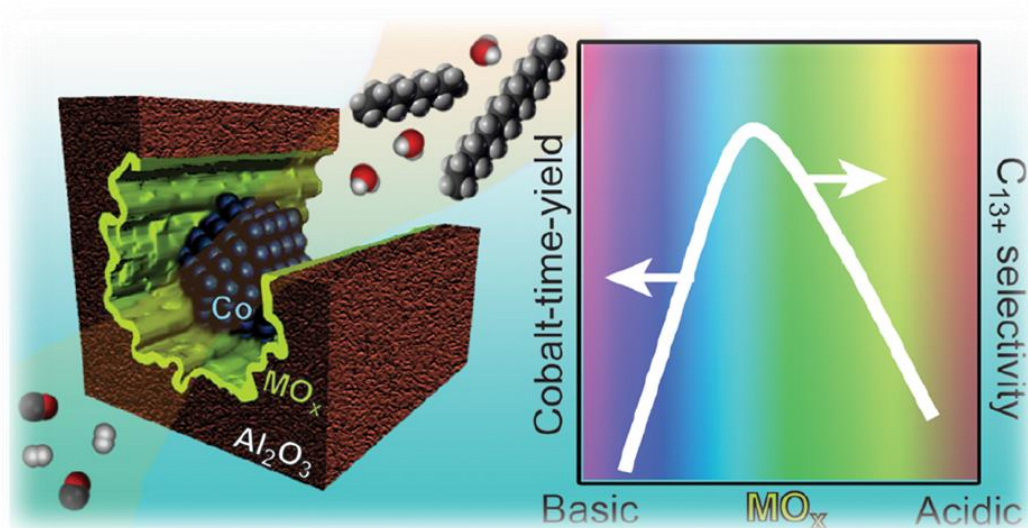
- de acordo com a dupla natureza ou mecanismo bifuncional, a adsorção e dissociação de H<sub>2</sub> ocorreria sobre sítios de Cu<sup>0</sup>, enquanto a adsorção de CO<sub>2</sub> ocorreria na superfície de ZrO<sub>2</sub> (RHODES; BELL, 2005; ARENA et al, 2008; GUO et al, 2011; WANG et al, 2011; BAN et al, 2014; BONURA et al, 2014). O mecanismo proposto pode ser visualizado na Figura 23.

**Figura 23:** Mecanismo de formação de metanol a partir de CO<sub>2</sub> sobre um catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de FISHER et al, (1997)

O mecanismo propõe que  $\text{CO}_2$  é adsorvido sobre  $\text{ZrO}_2$  formando espécies de bicarbonato, no qual sofre hidrogenação para produzir formiato e espécies de metoxi. O hidrogênio necessário para a formação do formiato é obtido através do *spillover* de átomos de hidrogênio produzidos pela adsorção dissociativa de  $\text{H}_2$  sobre o Cu. A conversão de  $\text{CO}_2$  em CO através da reação de *water-gas shift* inversa (WGSR) também ocorre na superfície das partículas metálicas de Cu. No caso da hidrogenação de CO, este é adsorvido sobre o zircônio para formar as espécies de formiato, e conseqüentemente hidrogenado a espécies metoxi. As espécies metoxi são convertidas em metanol por eliminação redutiva ou por hidrólise, seja elas derivadas de CO ou  $\text{CO}_2$  (WEIGEL et al, 1996; FISHER et al, 1997; FISHER; BELL, 1998; JUNG; BELL, 2000; WANG et al, 2011).



#### 4. ARTIGO: COBALT-CATALYZED FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS: CHEMICAL NATURE OF THE OXIDE SUPPORT AS A PERFORMANCE DESCRIPTOR

# Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Chemical Nature of the Oxide Support as a Performance Descriptor

Gonzalo Prieto,<sup>\*,†,§</sup> Mariele I. S. De Mello,<sup>†,‡</sup> Patricia Concepción,<sup>†</sup> Raúl Murciano,<sup>†</sup> Sibeles B. C. Pergher,<sup>‡</sup> and Agustín Martínez<sup>\*,†</sup>

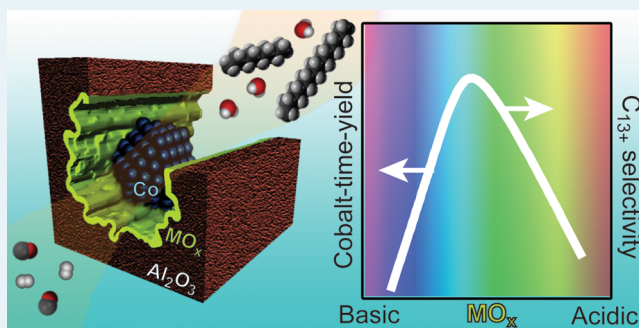
<sup>†</sup>Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

<sup>‡</sup>Laboratory of Molecular Sieves-LABPEMOL, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho 3000, Lagoa Nova, Natal, Rio Grande do Norte 59072-970, Brazil

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** The effect of the chemical nature of the oxide support on the performance of cobalt Fischer–Tropsch catalysts is investigated. A series of supports is synthesized via monolayer coverage of porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various oxides representative of a wide range of Lewis acid–base character, as quantified by UV–vis spectroscopy coupled to alizarin adsorption. Incorporation of cobalt (20 wt %) results in model catalysts with identical porosities and similar Co particle sizes (>10 nm), allowing the study of support effects without overlap from diffusional or particle size factors. Under realistic reaction conditions, the initial TOF scales with the acidity of the oxide support, whereas the cobalt time yield and selectivity to industrially relevant C<sub>13+</sub> hydrocarbons show a volcano dependence, with a maximum at an intermediate acid–base character. As inferred from in situ CO-FTIR, “selective” blockage of a few cobalt sites, though crucial for CO hydrogenation, by atoms from basic oxides and “unselective” site blockage via decoration of Co nanoparticles (strong metal–support interaction) with acidic, reducible oxides cause a decrease in reaction rate for supports with pronounced alkaline and acidic character, respectively. The extent of secondary isomerization reactions of  $\alpha$ -olefin products, of relevance for chain reinsertion processes and product selectivity, also correlates with the support acidity. For a TiO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support, a remarkable C<sub>13+</sub> productivity exceeding 0.09 mol<sub>C</sub> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> is achieved, owing to the combination of optimal activity and selectivity. These results provide a unifying view of the support effects over a considerably broad study space and delineate a blueprint toward advanced Fischer–Tropsch catalysts.

**KEYWORDS:** Fischer–Tropsch synthesis, model catalysts, support effects, Lewis acidity, structure–performance relationships, turnover frequency, CO-FTIR spectroscopy



## INTRODUCTION

Gas to liquid (GTL)<sup>1,2</sup> and biomass to liquid (BTL)<sup>3,4</sup> processes based on the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) of hydrocarbons from synthesis gas (syngas, CO + H<sub>2</sub>) stand out as catalytic routes to convert oil-alternative carbon resources such as (stranded) natural gas, shale gas, or lignocellulosic biomass into clean liquid fuels and commodity chemicals. Cobalt nanoparticles supported on porous carriers, often containing minute amounts of reduction promoters such as Re, Ru, and Pt, are the catalysts of choice to maximize the yield to long-chain hydrocarbons, precursors of premium jet and diesel fuels and specialty lubricants.<sup>5–7</sup>

In recent years, the rising economic interest in FTS has triggered a great deal of research efforts committed to understanding the fundamental aspects of supported Co catalysts. Such an understanding represents an essential step toward the design and synthesis of catalysts with enhanced activity and selectivity toward long-chain hydrocarbons as well as extended lifetimes, as a means to improve the efficiency and

reduce the carbon footprint of the process. Much of the earlier work has focused on the catalytically active Co nanoparticles. The synthesis and characterization of defined model catalysts have provided valuable insight into the effect of the Co particle size,<sup>8–11</sup> crystallographic structure,<sup>12,13</sup> and thermal history<sup>14</sup> as well as the role of metal promoters<sup>15–17</sup> on the performance.

The support material is also an essential component of Co-based FTS catalysts. It provides mechanical integrity and stabilizes the dispersed Co crystallites. A wide range of porous materials have been explored as carriers, including (mesostructured) SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>,<sup>5</sup> mixed oxides,<sup>18</sup> zeolites,<sup>19–21</sup> SiC,<sup>22</sup> and carbon nanostructures.<sup>8,23</sup> Owing to their combination of suitable porosity, mechanical properties, and adequate stability under the hydrothermal conditions encountered in the FTS, the surface-modified SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>

Received: January 13, 2015

Revised: April 16, 2015

Published: April 20, 2015

have been primarily employed as support materials in technical Co catalysts. Currently, significant progress in materials synthesis has enabled the large-scale production of nanocrystalline, highly porous oxide materials in a great diversity of compositions.<sup>24</sup> This widens the array of materials which can be potentially considered as catalyst supports in a broad range of processes.

For Co-based FTS catalysts, earlier studies investigated the influence of the chemical nature of the oxide support material on the catalytic performance. Reuel and Bartholomew<sup>25</sup> found a decline in the catalytic activity per surface Co atom (or turnover frequency, TOF) in the order  $\text{Co}/\text{TiO}_2 > \text{Co}/\text{SiO}_2 > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{MgO}$ . A marked support effect on the hydrocarbon selectivity pattern was reported by Borg et al.<sup>26</sup> for similarly sized Co nanoparticles loaded on different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allotropes. Likewise, the use of low-surface-area  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as support was found by Schmal and co-workers to increase the selectivity to long-chain hydrocarbons in comparison to catalysts loaded on high-surface-area  $\text{Al}_2\text{O}_3$  carriers.<sup>27</sup> Conversely, Iglesia and co-workers reported an insignificant support effect on the specific activity and selectivity for catalysts supported on  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .<sup>28</sup> The role of alkali-metal and rare-earth-metal oxides has also been a matter of study. For  $\text{CoRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, Takahashi et al.<sup>29</sup> found the modification of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  carrier with rare-earth-metal oxides to have a positive impact on both the activity and the selectivity to heavy hydrocarbons. This is in contrast with the observation by Bertole et al.<sup>30</sup> of a notoriously detrimental effect of  $\text{YO}_x$  on the catalytic performance of  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoRe}/\text{TiO}_2$  catalysts. Therefore, in spite of its scientific and technological significance, the impact of the chemical nature of the oxide support material on the catalytic performance is not yet fully understood, and seemingly contradictory conclusions are found in earlier literature.

In light of more recent insights, two main factors might be postulated to have contributed to the apparent discrepancies found in earlier studies. They both relate to the great variability of intrinsic textural properties commonly encountered among the different oxides explored as support materials. On one hand, dissimilar porosities are known to affect the rate of intrapellet diffusion of reactants and products, which has been shown to be relevant for both the activity and selectivity under standard operating conditions.<sup>31–33</sup> On the other hand, the common practice of applying a given cobalt weight loading onto supports with notably different specific surface areas often results in catalysts displaying markedly different metal dispersions. This is in turn expected to translate into activity (and selectivity) differences owing to particle size effects, which are known to set in for metal nanoparticles smaller than 8–10 nm.<sup>8–10</sup> Incomplete reduction of very small Co oxide nanocrystals is also known to lead to low activities and abnormally high methane selectivities.<sup>34</sup> Hence, unequivocally establishing the intrinsic impact of the chemical nature of the support material on the catalytic performance requires decoupling this effect from other influential factors through precise control of parameters such as support texture, extent of Co reduction, and particle size.

Here we investigate the effect of the acid–base character of the oxide support material on the performance of Co-based FTS catalysts under realistic reaction conditions. To ensure uniform textural properties irrespective of the surface composition, a series of support materials were synthesized by coating a common  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  porous carrier with a monolayer

content of various transition-metal and lanthanide oxides spanning a wide range of acid–base character. These supports were employed to synthesize Ru-promoted Co catalysts with similar metal dispersion and high reducibility. The set of model catalysts enables a systematic study of intrinsic support effects on performance without overlap from diffusional or metal particle size/reducibility factors.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Synthesis of  $\text{MO}_x@/\text{Al}_2\text{O}_3$  Supports.** Several metal oxides  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{W}$ ) were deposited on the surface of a high-surface-area  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  carrier. Monolayer (ML) coverages of the alumina surface by the metal oxide promoter (4.0–5.0 atoms  $\text{nm}^{-2}$ ) were targeted.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was obtained by calcination of high-purity pseudoboehmite (Pural SB, Sasol) at 773 K for 10 h. Ta, Ti, Y, and W oxides were incorporated by impregnation of the dried  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate with alcoholic solutions of organometallic precursors (in excess to the pore volume) under a protective dry  $\text{N}_2$  atmosphere.<sup>35</sup> In the case of  $\text{SmO}_x$ , an aqueous solution of  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  was employed in the impregnation step (see the Supporting Information for details). The impregnated solids were dried at 333 K and calcined in a flow of air at 773 K for 3 h (heating rate 3 K  $\text{min}^{-1}$ , GHSV = 20  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). The resulting support materials are labeled as  $\text{MO}_x@/\text{AO}$ , where  $\text{MO}_x$  denotes the oxide coating and AO stands for aluminum oxide. Accordingly, the uncoated  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support is designated as AO.

**Synthesis of  $\text{CoRu}/\text{MO}_x@/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts.** Catalysts were prepared by impregnation of the predried support materials with an aqueous solution containing the required amounts of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and ruthenium(III) nitrosyl nitrate precursors to achieve nominal Co and Ru loadings of 20 and 0.5 wt %, respectively. After impregnation, the solids were dried at 373 K and calcined at 573 K for 3 h in a flow of air (1 K  $\text{min}^{-1}$ ). The catalysts are denoted as  $\text{CoRu}/\text{MO}_x@/\text{AO}$ .

**Characterization Methods.** Chemical analysis was performed by ICP-OES in a Varian 715-ES ICP-optical emission spectrometer after dissolving the samples in a  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$  solution (1/1/3 volume ratio). Due to incomplete dissolution in acids, the lanthanide content in  $\text{YO}_x@/\text{AO}$  was evaluated by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) using a Philips MiniPal 25 fm setup. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded with a Philips X'pert diffractometer using monochromated  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The  $\text{N}_2$  adsorption isotherms were measured with Micromeritics ASAP 2000 equipment after degassing the samples (ca. 200 mg) at 673 K for 24 h. Pore size distributions and average pore diameters were derived by applying the BJH model to the adsorption branch. The acid–base properties of the  $\text{MO}_x@/\text{Al}_2\text{O}_3$  supports were studied by DR UV–vis spectroscopy coupled with adsorption of alizarin (1,2-dihydroxy-9,10-anthracenedione).<sup>36</sup> The dried  $\text{MO}_x@/\text{Al}_2\text{O}_3$  solids were suspended in an ethanolic solution of alizarin (Aldrich). Then the solids were filtered, washed with ethanol, and dried under vacuum and the UV–vis spectra recorded in a Cary 5 spectrometer. The position of the IMCT band for adsorbed alizarin was determined via a first-derivative algorithm with the Peak Analyzer tool of the Origin Pro software package.

$\text{H}_2$  temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) profiles were recorded with a Micromeritics Autochem 2910 apparatus under a flow of 10 vol %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  using a heating rate of 10 K  $\text{min}^{-1}$ . A downstream 2-propanol/ $\text{N}_2(\text{l})$  trap (193 K) was used to retain the generated water. Solids containing basic  $\text{YO}_x$  or  $\text{SmO}_x$  oxides were previously submitted to in situ decarbon-

Table 1. Physicochemical Properties of Oxide Support Materials

support	composition		textural property				
	M (wt %)	$\delta^a$ (atoms nm <sup>-2</sup> )	BET <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p^c$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p^d$ (cm <sup>3</sup> g <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>-1</sup> )	PD <sup>e</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	acid–base character $\eta^f$ (eV)
AO			205	0.52	0.52	8.9	2.49
SmO <sub>x</sub> @AO	18.7 <sup>g</sup>	4.7 <sup>g</sup>	155	0.39	0.50	7.9	2.38
YO <sub>x</sub> @AO	12.1 <sup>h</sup>	4.7 <sup>h</sup>	174	0.44	0.52	7.9	2.46
TiO <sub>x</sub> @AO	6.2	4.2	192	0.46	0.51	8.0	2.50
TaO <sub>x</sub> @AO	23.5	5.3	176	0.34	0.47	7.0	2.53
WO <sub>x</sub> @AO	24.0	5.5	178	0.37	0.53	7.0	2.61

<sup>a</sup>Surface coverage of the alumina surface with M atoms. <sup>b</sup>BET = specific surface area. <sup>c</sup>Total specific pore volume. <sup>d</sup>Total specific pore volume expressed per unit mass of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>e</sup>Average pore diameter. <sup>f</sup>Energy of intramolecular charge transfer (IMCT) band of adsorbed alizarin (see text). Standard error ( $s/N^{1/2}$ ) < 0.5%. <sup>g</sup>Nominal values. <sup>h</sup>Determined by X-ray fluorescence spectrometry.

ation in a flow of synthetic air at 873 K for 2 h. H<sub>2</sub> consumption was monitored in a calibrated TCD detector. For transmission electron microscopy (TEM), catalysts were ex situ reduced under a flow of H<sub>2</sub> at 673 K, passivated at room temperature under a flow of 0.5% O<sub>2</sub>/Ar, and embedded in a resin; slices of the resin of ca. 40 nm thickness were obtained with a microtome and mounted on a carbon-coated Cu TEM grid for observation. Cobalt particle sizes were corrected for the presence of a 3 nm thick CoO passivation outlayer. The metal surface area in the reduced catalysts was determined by H<sub>2</sub> chemisorption at 423 K with ASAP 2010C Micromeritics equipment by extrapolating the total gas uptakes to zero pressure.<sup>37</sup> Prior to adsorption, the samples (ca. 0.5 g) were pretreated under flowing He at 393 K for 1 h and reduced under a flow of H<sub>2</sub> at 673 K. The surface atomic ratio H/Co = 1 was assumed.

XPS spectra were recorded with a SPECS spectrometer equipped with a Phoibos 150 MCD-9 detector using a nonmonochromatic X-ray source (Al and Mg) operating at 200 W. Calcined samples were pressed into small disks and evacuated in the prechamber of the spectrometer at 10<sup>-9</sup> mbar. Previously reduced and passivated samples were also investigated after in situ reduction under flowing H<sub>2</sub> (673 K, 2 h) and reaction under flowing syngas (H<sub>2</sub>/CO = 2, 493 K, 4 h) in a dedicated high-temperature cell attached to the spectrometer. In situ CO-FTIR experiments were performed with a Bruker Vertex70 spectrometer using a homemade quartz cell fitted with KRS-5 windows and connected to a vacuum dosing system. Passivated catalysts were pressed into self-supported wafers (5–10 mg cm<sup>-2</sup>) and reduced in the IR cell under a flow of H<sub>2</sub> at 673 K for 2 h. Then, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10<sup>-5</sup> mbar) at 723 K (50 K above the reduction temperature) to allow for the displacement of any H<sub>2</sub> adsorbed on the metal surface and then cooled to room temperature under vacuum. For CO adsorption experiments, CO was added at increasing pressure (0.4–8.5 mbar) and the IR spectrum recorded after each dosage. For in situ IR experiments under syngas conversion conditions, the reduced samples were exposed to a flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) of syngas at room temperature for 1 h to ensure a homogeneous atmosphere in the cell. Then, the temperature was increased stepwise from room temperature to 493 K and maintained at this temperature for 4 h. The IR spectra were recorded after 10 min at each temperature and after 10, 60, 120, 210, and 240 min on-stream at the final temperature (493 K). After reaction, the catalysts were submitted to either evacuation or a 50% H<sub>2</sub>/Ar flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) at 493 K for 1 h to investigate the stability of the adsorbed CO–Co species.

**Catalysis.** Catalytic experiments were performed in a fixed-bed 310 stainless steel reactor loaded with ca. 1.5 g of catalyst (0.25–0.42 mm pellet size) diluted with SiC granules to attain a constant bed volume of 6.4 cm<sup>3</sup>. Prior to reaction the catalyst was reduced in situ under a flow of H<sub>2</sub> at 673 K for 10 h (1 K min<sup>-1</sup>). The reaction was carried out at 493 K and 20 bar using a feed with the molar composition 30% CO/60% H<sub>2</sub>/10% Ar (Ar as GC standard). The stream leaving the reactor was depressurized and periodically analyzed on line with a GC (Varian 3800) equipped with TCD and FID detectors,<sup>9</sup> while liquid products were collected in high-pressure traps, weighed, diluted with CS<sub>2</sub>, and analyzed offline. With this procedure, carbon mass balances amounted to 100 ± 2%. Product selectivities are reported on a carbon basis after 8 h on-stream after the gas space velocity (GHSV) was adjusted to achieve a CO conversion level of 40 ± 5% in the pseudo steady state.

Chain-growth probabilities for hydrocarbons with *n* carbon atoms were derived from the experimental product distributions using eq 1:<sup>38</sup>

$$\alpha_{C_n} = \frac{R_{\text{prop},n}}{R_{\text{prop},n} + R_{\text{term},n}} = \frac{\sum_{i=n+1}^{\infty} F_i}{\sum_{i=n}^{\infty} F_i} \quad (1)$$

where *R* representd the rate of chain propagation (prop) or termination (term) of C<sub>*n*</sub>\* hydrocarbon species and *F<sub>i</sub>* stands for the total molar flow of C<sub>*i*</sub> hydrocarbon products.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Physicochemical Properties of Support Materials.** The metal contents, precursors, and synthesis conditions were adjusted to cover the surface of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate with a monolayer content of the MO<sub>*x*</sub> oxides. For the series of investigated oxides, the theoretical monolayer coverage lies in the range of 4–5 atoms nm<sup>-2</sup>.<sup>35</sup> Table 1 gives the metal contents and textural properties for the resulting MO<sub>*x*</sub>@AO supports. The experimental MO<sub>*x*</sub> coverages are in agreement with the theoretical values, with deviations of <10%. No X-ray diffractions other than those corresponding to the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate were detected (Figure S1 in the Supporting Information), indicative of the absence of three-dimensional crystallites of the metal and lanthanide oxides deposited. Quantitative analysis of XPS spectra for the calcined MO<sub>*x*</sub>@AO support materials was in fair correspondence (deviations of <15%) with predictions by the Kerkhof–Moulijn model<sup>39</sup> for a monolayer dispersion of the supported oxides on the high-surface-area Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier (Figure S2 in the Supporting Information). N<sub>2</sub> physisorption revealed a decrease in the specific BET surface area and pore volume upon incorporation of the MO<sub>*x*</sub> species on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier. This is mainly the

Table 2. Physicochemical Properties of CoRu/MO<sub>x</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

catalyst	metal content		textural property		metal dispersion			
	Co (wt %)	Ru (wt %)	BET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>-1</sup> )	d(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>XRD</sub> <sup>c</sup> (nm)	d(Co) <sub>TEM</sub> <sup>d</sup> (nm)	H <sub>2</sub> uptake <sup>e</sup> (μmol g <sup>-1</sup> )	d(Co) <sub>H</sub> <sup>f</sup> (nm)
CoRu/AO	22.1	0.3	260	0.52	17.3		144	12.5
CoRu/SmO <sub>x</sub> @AO	21.8	0.3	292	0.49	12.7	13.6	126	14.1
CoRu/YO <sub>x</sub> @AO	21.4	0.2	271	0.45	10.5		162	10.8
CoRu/TiO <sub>x</sub> @AO	22.8	0.2	261	0.44	13.3	13.0	132	14.1
CoRu/TaO <sub>x</sub> @AO	22.1	0.2	265	0.53	17.4		124	14.6
CoRu/WO <sub>x</sub> @AO	19.9	0.2	258	0.47	13.1	16.3	41	39.7

<sup>a</sup>BET = specific surface area expressed per unit mass of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>b</sup>Total specific pore volume expressed per unit mass of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>c</sup>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallite size after air calcination. <sup>d</sup>Surface-averaged Co particle size distribution as determined by TEM on the reduced and passivated catalysts. <sup>e</sup>Total hydrogen uptake as determined after in situ reduction. <sup>f</sup>Apparent Co average particle size as derived from the total H<sub>2</sub> chemisorption uptake.

result of the increment in the density of the solids after oxide loading. When they were normalized by the mass of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the specific pore volumes for all MO<sub>x</sub>@AO samples were very similar (0.51 ± 0.02 cm<sup>3</sup> g<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub><sup>-1</sup>) to that of the pristine γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, showing that the incorporation of MO<sub>x</sub> species did not cause any appreciable pore plugging. All MO<sub>x</sub>@AO solids displayed nearly identical average pore sizes of 7.5 ± 0.5 nm: i.e., 10–20% lower than that of the pristine γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier. Jointly, these results indicate that the MO<sub>x</sub> oxides were deposited as a nanometer-thin 2D layer, preserving the porosity of the γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate.

Essential for the purpose of this study is an adequate description of the acid–base character of the MO<sub>x</sub>@AO support materials. Earlier, Yoon and co-workers reported that the lowest intramolecular charge transfer energy *E*(IMCT) of adsorbed alizarin (1,2-dihydroxy-9,10-anthracenedione) is a very sensitive and universal measure of the surface Lewis acid–base character of metal chalcogenides.<sup>36</sup> Here we have adopted this method to establish a quantitative ranking of surface acidity for the MO<sub>x</sub>@AO supports. After equilibrium adsorption of the probe molecule, the UV–vis spectra of the solids displayed a characteristic band in the energy range of 1.5–3.5 eV, corresponding to the *E*(IMCT) value from the catechol moiety to the aromatic system of the alizarin molecule (Figure S3 in the Supporting Information). Table 1 gives the peaking energies for this band (hereafter referred to as the *η* spectroscopic parameter) for the series of MO<sub>x</sub>@AO supports. It ranges from 2.38 eV, corresponding to the marked basic character of SmO<sub>x</sub>@AO, to 2.61 eV for an oxide with a strong Lewis acid character such as WO<sub>x</sub>@AO. The remaining solids, showing intermediate *η* values, are also ranked according to their relative acid–base nature. Direct comparison of the *η* values determined for the series of MO<sub>x</sub>@AO samples with the theoretical acidity for the bulk M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> oxide counterparts (Figure S4 in the Supporting Information) corroborates that the acid–base ranking established for the monolayer oxides adequately represents the relative acid–base character of the corresponding bulk oxides.

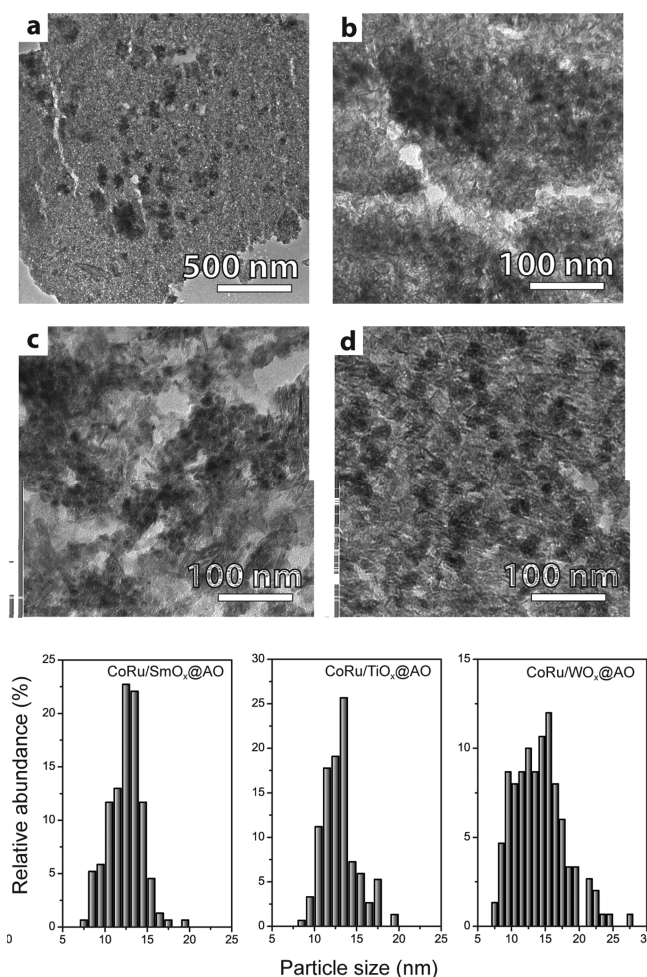
Overall, these physicochemical characterizations show that the series of MO<sub>x</sub>@AO support materials display comparable porosities irrespective of the nature of the MO<sub>x</sub> species, while they span a broad range of surface acid–base character, representative of a diversity of metal and lanthanide oxides.

**Physicochemical Properties of CoRu/MO<sub>x</sub>@AO Catalysts.** Surface Co<sup>0</sup> atoms are consensually known to be the active species under standard Fischer–Tropsch reaction conditions. Hence, cobalt dispersion and reducibility are metal-related parameters determinant for the catalytic perform-

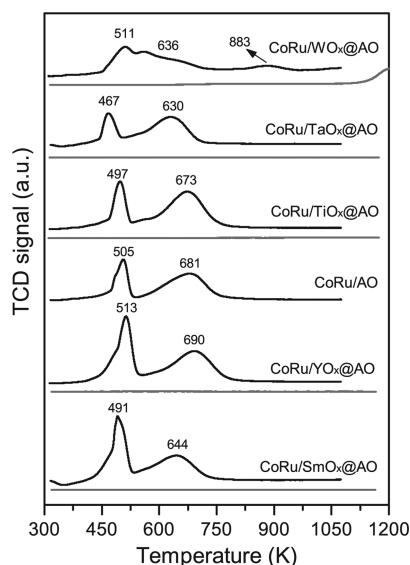
ance. Table 2 summarizes the metal content, textural properties, and metal dispersion determined for the set of CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts. After air calcination, cobalt contents ranged from 19.9 to 22.8 wt %, corresponding to surface-specific loadings of 11.9 ± 0.9 atoms of Co nm<sup>-2</sup>. For ruthenium, loadings systematically lower than the nominal content of 0.5 wt % were determined in the calcined samples, which is ascribed to formation and issuance of volatile RuO<sub>x</sub> species to the gas flow during the calcination treatment.<sup>33</sup> After cobalt loading, the accessible pore volume was 0.48 ± 0.04 cm<sup>3</sup> g<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub><sup>-1</sup> for all catalysts. The ca. 5–10% pore volume decrease with respect to the MO<sub>x</sub>@AO support materials agrees reasonably well with the volume expected for the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallites, indicative of the successful incorporation of cobalt within the porosity of the support without any significant pore blockage.

The spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was the only crystalline metal phase detected by X-ray diffraction in the calcined catalysts (not shown). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallite sizes in the range of 11–17 nm were determined from line broadening analysis (Table 2). After reduction, the Co metal particle size was studied by TEM in selected catalysts synthesized on supports representative of the entire range of acid–base character. As shown in Figure 1, low-magnification imaging of catalyst cross sections revealed clustering of the Co nanoparticles in high-metal-density domains (50–300 nm), particularly for CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO and CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO. Such nonuniform metal distributions are found rather often in supported catalysts prepared by impregnation of nitrate metal precursors on typical oxide supports.<sup>40,41</sup> In view of the corresponding particle size histograms, the large majority of the Co nanoparticles showed sizes exceeding 10 nm: i.e., the range where no particle size effects are expected on the TOF under FTS conditions.<sup>8,9</sup> As given in Table 2, TEM-derived average Co metal particle sizes in the range 13.0–16.3 nm were obtained for the studied samples.

The reducibility of the CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts was studied with H<sub>2</sub>-TPR. Figure 2 depicts the reduction profiles, along with those for the corresponding MO<sub>x</sub>@AO support materials. Among the supports, only WO<sub>x</sub>@AO showed a measurable reduction feature at temperatures above 1100 K. The remaining MO<sub>x</sub> species showed no detectable H<sub>2</sub> consumption in the examined temperature range, indicative of a low reducibility. In the case of the CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts, two main reduction features peaking in the range 467–690 K were detected, ascribed to the stepwise reduction of the supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals to metallic Co<sup>0</sup>.<sup>14</sup> For CoRu/WO<sub>x</sub>@AO, these signals appeared partially overlapped,



**Figure 1.** Bright-field TEM micrographs of CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO (a, b), CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO (c), and CoRu/WO<sub>x</sub>@AO (d) after reduction (H<sub>2</sub> flow, 673 K, 10 h) and passivation. The corresponding Co particle size histograms are shown at the bottom of the figure.



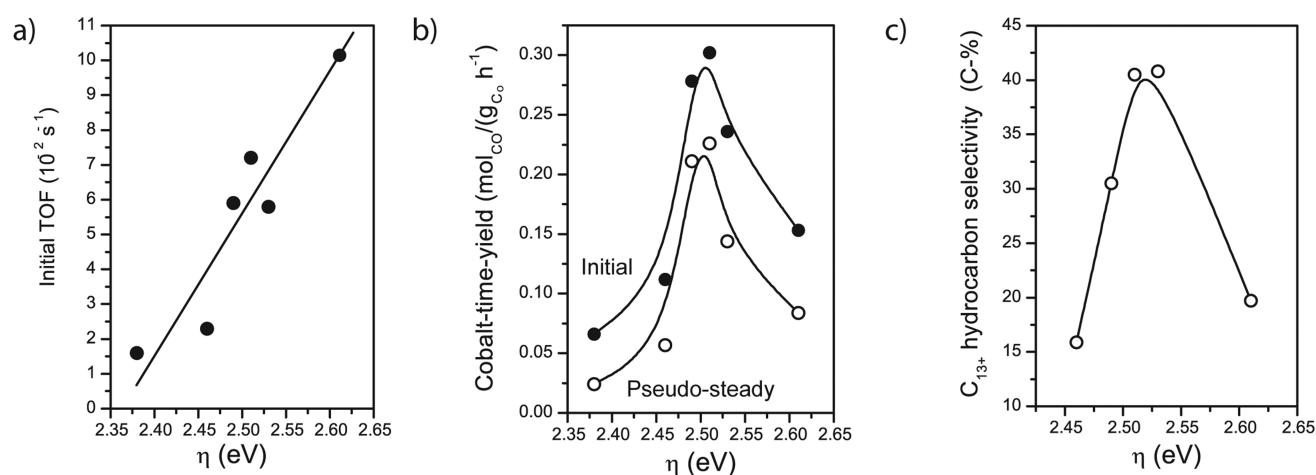
**Figure 2.** H<sub>2</sub>-temperature-programmed reduction profiles for MO<sub>x</sub>@AO support materials (gray lines) and the corresponding CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts (black lines).

resulting in a broad band. In view of these H<sub>2</sub>-TPR profiles, it is sensible to assume in all cases the quantitative reduction of the Ru and Co species after the reduction treatment preceding catalysis (673 K, 10 h in pure H<sub>2</sub>). For CoRu/WO<sub>x</sub>@AO, a weak reduction feature peaking at 883 K is ascribed to the partial reduction of WO<sub>x</sub> species, which appears shifted to lower temperatures in comparison to the WO<sub>x</sub>@AO support, likely due to the capacity of Co<sup>0</sup> and Ru<sup>0</sup> species to supply dissociated hydrogen species via spillover at lower temperatures.

The exposed metal surface area after catalyst reduction was determined by H<sub>2</sub> chemisorption. As given in Table 2, relatively high H<sub>2</sub> uptakes in the range of 124–162 μmol g<sup>-1</sup> were determined for most catalysts. The amount of adsorbed H<sub>2</sub> translated into apparent Co<sup>0</sup> particle sizes in the range 11–15 nm, in reasonably good agreement with TEM results. Together, these results indicate the effective exposure of the surface of the Co<sup>0</sup> nanoparticles and discard any extensive decoration by MO<sub>x</sub> species. In contrast, a notably lower H<sub>2</sub> uptake of 41 μmol g<sup>-1</sup> was measured for CoRu/WO<sub>x</sub>@AO, which corresponds to a specific metal surface area of ca. 40% that was expected on the basis of the Co particle size determined by TEM. In this case, partial coverage of the metal surface by WO<sub>x</sub> species is inferred. The migration of MO<sub>x</sub> patches on the surface of the metal nanoparticles upon catalyst reduction, the so-called strong metal–support interaction (SMSI), is a well-documented phenomenon for cobalt catalysts supported on partially reducible oxides.<sup>27,42</sup> Within the series of materials investigated here, SMSI is expected to be increasingly favored on increasing the acidic nature of the support, given that stronger Lewis acid oxides are generally more reducible, as they bear electron-withdrawing metal cations in high oxidation states. This was supported by our in situ XPS analysis of selected catalysts at different stages, which confirmed the partial reduction of WO<sub>x</sub> species during catalyst activation (Figure S5 in the Supporting Information). For catalysts supported on other relatively reducible oxides such as TaO<sub>x</sub>@AO and TiO<sub>x</sub>@AO, the metal surface areas determined by H<sub>2</sub> chemisorption after reduction indicate that SMSI effects, if present, must have occurred to a minor extent. In the case of Co nanoparticles deposited on the most reducible WO<sub>x</sub>@AO oxide support, our results clearly indicate that a significant fraction of the Co surface is covered by WO<sub>x</sub> species after reduction.

It ensues from these results that the series of CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts display fully reducible, similarly sized Co nanoparticles in the size range >10 nm, where no particle size effects on activity are expected. These features make the set of materials an ideal platform to investigate intrinsic support effects on the catalytic performance without overlap from concomitant factors associated with the metallic nanoparticles: i.e., reduction extent and particle size.

**Catalytic Properties. Fischer–Tropsch Synthesis.** The catalytic properties of the series of CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts were evaluated under industrially significant reaction conditions. In Figure 3, relevant performance parameters are depicted as a function of the acid–base character of the MO<sub>x</sub> underlying oxide support, given by the spectroscopic parameter  $\eta$ . The initial (extrapolated to zero time-on-stream) turnover frequency (TOF) increased linearly with increasing  $\eta$  (Figure 3a). Catalysts supported on more basic oxides showed a notably lower metal surface-specific CO conversion rate in comparison to materials with Co nanoparticles deposited on acidic oxides. For example, the TOF was ca. 1 order of



**Figure 3.** Evolution of (a) the initial turnover frequency (per surface metal atom), (b) the initial (full symbols) and pseudosteady (open symbols) cobalt time yield, and (c) the  $\text{C}_{13+}$  hydrocarbon selectivity obtained with  $\text{CoRu}/\text{MO}_x/\text{AO}$  catalysts as a function of the acid–base character of the support material, represented by the spectroscopic parameter  $\eta$  (see text). Reaction conditions:  $T = 493 \text{ K}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ , initial  $\text{GHSV} = 6.9 \text{ L}_{\text{syngas}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Data included in (c) correspond to the steady state after adjusting the gas space velocity to achieve a CO conversion level of  $40 \pm 5\%$  in all cases. Data for  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x/\text{AO}$  have not been included in this panel, as the intrinsic lower activity of this catalyst prevented achieving the mentioned CO conversion level. Lines serve as guides to the eye.

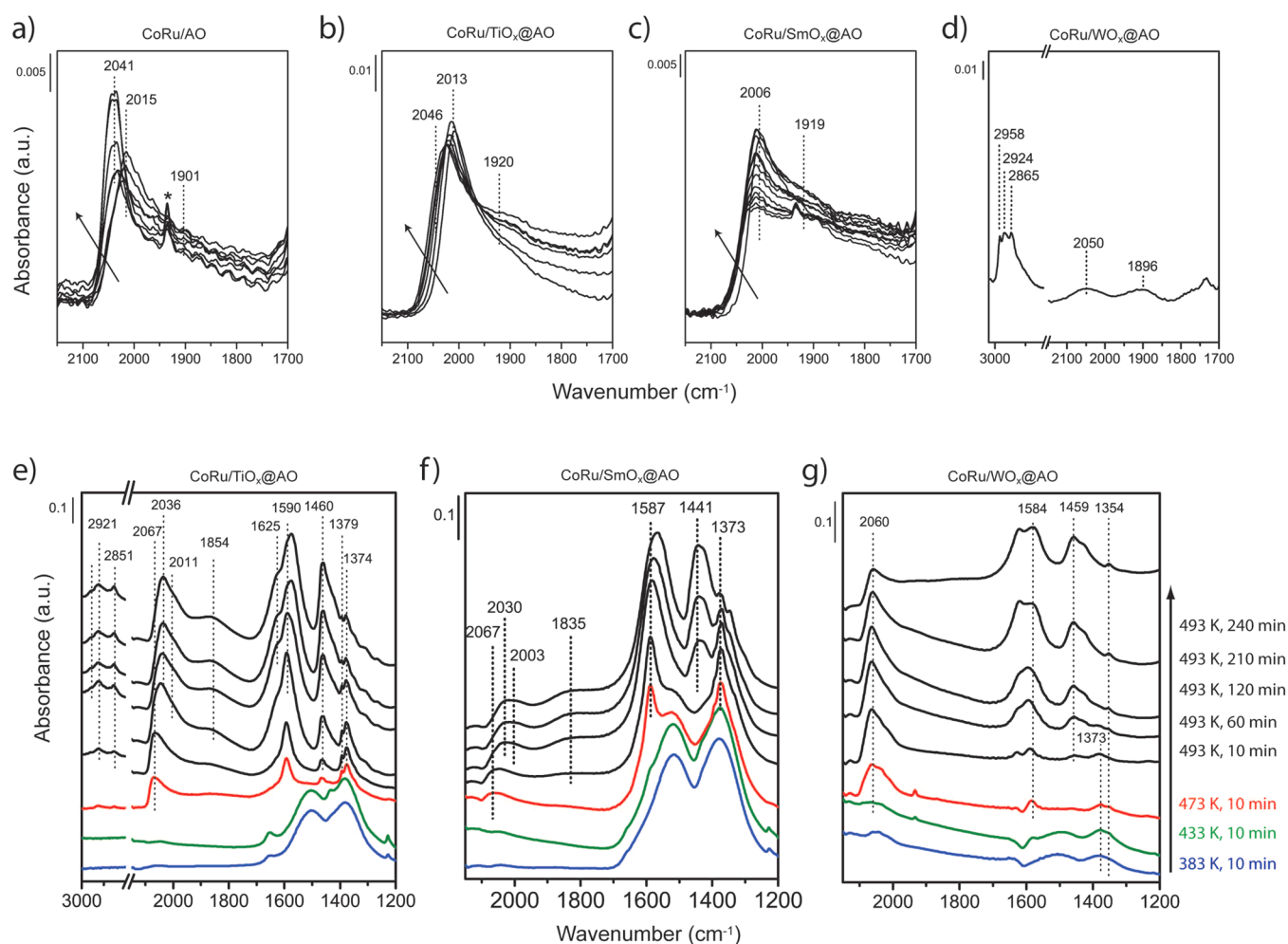
magnitude higher for  $\text{CoRu}/\text{WO}_x/\text{AO}$  than for  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x/\text{AO}$ . Hence, in spite of the fact that partial coverage of the cobalt nanoparticles by  $\text{WO}_x$  species upon catalyst reduction decreases the exposed metal surface area, those surface Co atoms which remain available for catalysis show the highest intrinsic activity. It has been previously proposed that direct contact with Lewis acid oxides can promote CO hydrogenation on cobalt<sup>43</sup> and other metals.<sup>44</sup> Working with 2D “inverse model catalysts”, comprising metal oxide patches decorating the surface of metal single crystals, Somorjai and co-workers<sup>45</sup> found a quantitative relationship between the ability of the metal oxides to promote CO hydrogenation and their Lewis acid character. Our results on porous model catalysts exposed to industrially relevant Fischer–Tropsch reaction conditions are in agreement with these previous observations and indicate a direct relationship between the Lewis acid–base character of the support material and the intrinsic catalytic activity of the surface-exposed cobalt atoms.

The metal-specific catalytic activity (cobalt time yield, CTY) showed a volcano-type dependence with  $\eta$  (Figure 3b). The trends were essentially identical, whether in the initial or pseudo steady reaction stages. Considering the evolution of TOF with  $\eta$  shown in Figure 3a, the existence of a maximum in CTY for intermediate values of  $\eta$  is interpreted as the result of a compromise between the intrinsic catalytic activity of the exposed metal sites, which decreases for lower  $\eta$  values (more basic supports), and the cobalt surface area effectively available for catalysis, which is reduced for high values of  $\eta$  as a result of the partial coverage of the Co nanoparticles by oxide patches. The maximum metal-specific catalytic activity was achieved with  $\text{CoRu}/\text{TiO}_x/\text{AO}$  ( $\eta = 2.50 \text{ eV}$ ), which reached a remarkable cobalt time yield of  $0.23 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in the steady state, an activity which stands out among literature values for Co-based catalysts (Figure S6 in the Supporting Information).

Beyond activity, the catalytic selectivity is a key parameter, determinant for the overall economy and environmental impact of the process. Particularly desirable is maximizing the production of long-chain hydrocarbons in the distillate and wax fractions ( $\text{C}_{13+}$ ) which can be upgraded downstream into

synthetic liquid fuels.<sup>7</sup> The product selectivities were determined for the series of  $\text{CoRu}/\text{MO}_x/\text{AO}$  catalysts in the steady state, at a conversion level of ca. 40% (Table S1 in the Supporting Information).  $\text{CO}_2$  selectivities were low ( $\leq 0.8\%$ ) in all cases, indicating a modest activity for the water-gas shift reaction, as is characteristic for Co-based catalysts under standard reaction conditions. Most notably, significant differences in the selectivity to different hydrocarbon fractions were apparent, which showed a marked dependence on the acid–base character of the oxide support.  $\text{CoRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and those catalysts supported on other oxides with an intermediate acid–base character ( $\eta = 2.49\text{--}2.53 \text{ eV}$ ) showed comparable methane selectivities in the range  $14.9 \pm 0.5\%$ . The selectivity to methane decreased significantly to ca. 10% for a more basic oxide support such as  $\text{YO}_x/\text{AO}$  and increased to ca. 20% for a support with marked acidic character such as  $\text{WO}_x/\text{AO}$ . The selectivity to the desired fraction of  $\text{C}_{13+}$  hydrocarbons showed a volcano dependence with  $\eta$  (Figure 3c), with a maximum exceeding 40% for catalysts supported on  $\text{TiO}_x/\text{AO}$  and  $\text{TaO}_x/\text{AO}$ . In contrast, on both sides of the apex, support materials with pronounced basic or acidic character resulted in poor  $\text{C}_{13+}$  selectivities in the range of 15–20%.

Owing to its combination of optimal CO conversion rate and  $\text{C}_{13+}$  selectivity, the catalyst supported on  $\text{TiO}_x/\text{AO}$  gave the highest productivity to the desired heavy hydrocarbon fraction, between 42% and 9-fold superior to those of any of the other investigated catalysts (Figure S7 in the Supporting Information). Previous studies have highlighted the benefits of  $\text{TiO}_2$  supports to achieve high activity and selectivity to long-chain products with cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts.<sup>25,46,47</sup>  $\text{TiO}_2$  nanocrystals with a size of a few tens of nanometers, e.g. Evonik’s P25  $\text{TiO}_2$ , are commonly applied as supports. However, in its massive form,  $\text{TiO}_2$  displays relatively low specific surface areas, generally  $<60$  and  $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for anatase and rutile allotropes, respectively. This limits the Co loading that can be applied in Fischer–Tropsch catalyst formulations (generally  $<10 \text{ wt } \%$ ) to maintain high metal dispersions. Our results demonstrate that covering a conventional high-surface-area  $\text{Al}_2\text{O}_3$  carrier with a monolayer content of  $\text{TiO}_x$  species represents a simple, inexpensive, and effective approach to



**Figure 4.** (a–d) Fourier transform infrared (FTIR) spectra after adsorption of CO at 298 K, with stepwise increasing dosages, on selected CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts after reduction. The arrow indicates increasing CO dosage in the range 0.4–8.5 mbar. The sharp signal detected in some spectra at 1935 cm<sup>-1</sup> (labeled with an asterisk) corresponds to a spike band; hence, it is not related to the sample. (e–g) In situ temperature- and time-resolved FTIR spectra of selected CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts under a flow of synthesis gas (H<sub>2</sub>/CO = 2) at P = 1 bar and T = 383–493 K.

combine the advantageous textural properties of a highly porous substrate with the optimal chemical characteristics of Ti oxides in high-Co-loading catalysts, leading to superior mass-specific productivities of long-chain hydrocarbons.

**In Situ CO-FTIR Spectroscopy.** CO-FTIR was applied to investigate the surface topology of Co nanoparticles deposited on selected oxide supports and their interaction with CO under reaction conditions. Figure 4 depicts the FTIR spectra recorded after stepwise dosage of CO on in situ reduced catalysts. For CoRu/AO (Figure 4a), cobalt carbonyl bands developed in the region 1800–2100 cm<sup>-1</sup> upon admission of CO. A band at 2015 cm<sup>-1</sup> ascribed to CO linearly adsorbed on coordinatively unsaturated (cus) Co sites<sup>9,14</sup> was detected at low CO doses. When the CO dosage was increased, the intensity of this band decreased while another band at 2041 cm<sup>-1</sup> ascribed to CO linearly adsorbed on low-index Co facets<sup>14,48</sup> gradually developed. The interconversion of the two bands suggests a surface reconstruction upon CO adsorption and dissociation.<sup>49</sup> The occurrence of such CO-driven reconstruction of the cobalt surface is supported by the fact that the application of a second CO dosage cycle at room temperature, once full CO coverage was achieved during the first adsorption cycle and the adsorbed CO was subsequently removed via cell evacuation, did not reproduce the spectra recorded on the pristine metallic surface

(Figure S8 in the Supporting Information). In addition, a broad band was observed at ca. 1901 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to CO adsorbed in a bridged configuration on Co terraces.<sup>9,47</sup> A similar result was observed for CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO (Figure 4b), which suggests an analogous metal surface topology in both catalysts.

In the case of CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO (Figure 4c), the single linear carbonyl band detected at low CO doses peaked at a significantly lower frequency (2006 cm<sup>-1</sup>) in comparison to the previously discussed catalysts, indicating an increased electron back-donation from the d orbitals of the cus metal sites to the 2π\* orbital of CO.<sup>50</sup> For metal nanoparticles larger than 10 nm, such as those studied here, no perceivable influence of electron transfer phenomena from the underlying support on the electronic density of the surface metal atoms is expected. Likewise, large variations in the metal nanoparticle morphology, and thereby surface topology, are not likely for such particle sizes. Hence, we attribute this effect to the transfer of electronic density from Sm atoms, migrated from the support, to the surface Co sites. The induction of a CO tilted adsorption mode on Sm–Co pair sites would also result in lower CO vibration frequencies. While no significant blockage of the total cobalt surface area is observed, as judged from H<sub>2</sub> chemisorption results, a very low coverage of Sm atoms is expected to be

sufficient to notably affect the CO–Co interaction. This has indeed been previously demonstrated by surface science studies of highly electron donating atoms on metallic surfaces, which additionally identified step-edge surface metal sites as the preferred sitting sites for the decorating atoms.<sup>51,52</sup> The development of higher frequency linear carbonyl bands with an increase in the CO dosage was significantly less marked in this case, suggestive of a lower extent of cobalt surface reconstruction in comparison to catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>x</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides, related to a lower ability of CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO to dissociate CO at room temperature. For these three catalysts, formation of carbonate species on the oxide supports was evidenced by the development of IR bands in the region 1200–1700 cm<sup>-1</sup> at increasing CO coverages (Figure S9 in the Supporting Information).

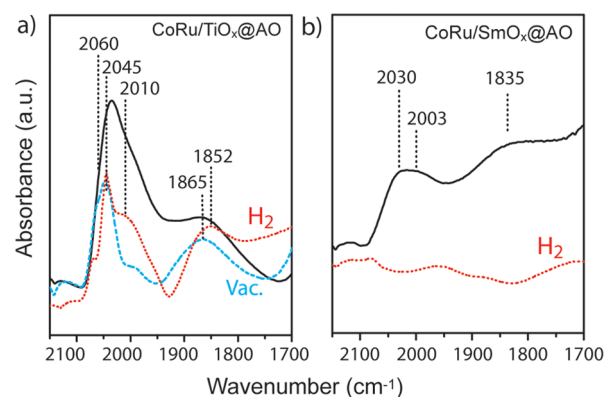
No obvious signs of Co carbonyl bands were observed upon dosing CO at room temperature on the activated CoRu/WO<sub>x</sub>@AO catalyst (Figure 4d). Remarkably, the presence of incipient bands peaking at 2958, 2924, and 2865 cm<sup>-1</sup> of surface methyl (–CH<sub>3</sub>) and methylene (–CH<sub>2</sub>–) groups indicates that CO hydrogenation took place readily upon adsorption. The resulting C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species render the metallic surface blocked for further uptake of molecular CO. The detection of hydrogenated species strongly suggests that such higher activity is associated with the presence of H\* species remaining on the catalyst surface after the reduction step, which are known to significantly lower the activation barriers for CO dissociation.<sup>53–55</sup> We ascribe the observation of this phenomenon only for this catalyst to the ability of partially reduced WO<sub>x</sub> species to “store” and supply dissociated hydrogen via spillover to the vicinal Co sites.

Figure 4 also depicts the FTIR spectra recorded in situ during exposure of the reduced catalysts to a flow of syngas at increasing temperatures up to 493 K. Irrespective of the nature of the catalyst, no metal carbonyl bands were detected in the temperature range 383–433 K, showing that the metal surface remained covered by C\* and O\* species coming from CO dissociation, whereas CH<sub>x</sub> and carbonate species were detected on the oxide support surface (broad intense bands in the 1600–1300 cm<sup>-1</sup> IR region). Adsorption of molecular CO on the metal was restored at 473 K. For Co nanoparticles supported on TiO<sub>x</sub>@AO and SmO<sub>x</sub>@AO (Figure 4e,f), a right-skewed band peaking at 2067 cm<sup>-1</sup> was observed at this temperature, whose frequency corresponds to CO linearly adsorbed on an extensively carburized cobalt surface.<sup>47</sup> Analysis of the 1300–1600 cm<sup>-1</sup> spectral range indicates simultaneous replacement of carbonates by formate species on the surface of the oxide support, as a result of the increasing hydrogenation capacity of the catalyst on increasing the temperature. After the temperature was raised to 493 K and the catalysts exposed to FTS conditions for 1 h, the IR band for linear metal carbonyls experienced a significant red shift. The new band peaked at 2036 and 2030 cm<sup>-1</sup> for CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO and CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO, respectively, indicating that carbidic surface species become hydrogenated and the fully metallic cobalt surface is restored at the FTS reaction temperature. A prominent shoulder at 2003 cm<sup>-1</sup> was observed in the IR spectra of the “working” CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO catalyst, indicating the persistence of a fraction of Co sites with enhanced electronic density in this catalyst, also under reaction conditions. In addition, a broad band at 1830–1855 cm<sup>-1</sup> developed for both catalysts, ascribed to bridged CO adsorption on cobalt terraces. As shown in Figure 4e for CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO, signs of Fischer–

Tropsch activity at the reaction temperature of 493 K were evidenced by the development of bands at 2851 and 2921 cm<sup>-1</sup>, which reveal the formation of C<sub>2+</sub> hydrocarbon species. In addition, accumulation of carboxylate species on the oxide support was also evident in all cases from the time evolution of the characteristic bands in the 1200–1700 cm<sup>-1</sup> spectral region. The later species were strongly adsorbed (the associated bands remained impervious to cell evacuation at 493 K).

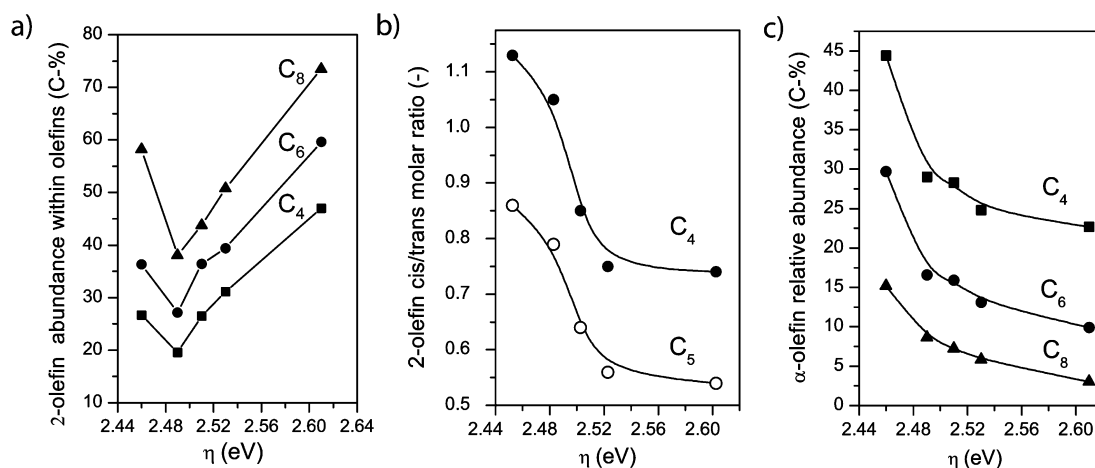
CO-FTIR monitoring of CoRu/WO<sub>x</sub>@AO under syngas conversion conditions (Figure 4g) revealed an analogous behavior, although two significant differences were observed in the Co carbonyl region. First, the band corresponding to CO linearly adsorbed on cobalt, which emerged at 473 K, peaked at 2060 cm<sup>-1</sup> with a tail down to 1990 cm<sup>-1</sup>, and did not suffer any appreciable shift on increasing the temperature up to 493 K or maintaining this reaction temperature for 4 h. It is therefore inferred that the cobalt surface does not exist in a carburized form at any temperature and therefore surface decarburization/reconstruction does not occur upon reaching the reaction temperature of 493 K. Again, this result points to a higher hydrogenation power for this catalyst, as discussed previously. Second, under reaction conditions, no obvious band was detected in the region of bridged cobalt carbonyls, showing that a large fraction of the cobalt terraces remains covered by WO<sub>x</sub> species (SMSI) during catalysis.

The stability of different carbonyl species existing on the cobalt surface during catalysis was assessed by their susceptibility to hydrogenation (and evacuation) at the reaction temperature of 493 K. Figure 5 depicts the CO-FTIR spectra



**Figure 5.** Susceptibility of cobalt-adsorbed CO species to evacuation and hydrogenation. For (a) CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO and (b) CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO catalysts, the figure shows the Fourier transform infrared (FTIR) spectra, in the region of Co carbonyl species, after 4 h under in situ CO hydrogenation (full, black line). The figure includes also the FTIR spectra corresponding to Co-carbonyl species removed from the surface by subsequent evacuation (dashed blue line) or application of H<sub>2</sub> flow (dotted red line) for 60 min at the reaction temperature. Discontinuous lines correspond to difference spectra, to better visualize the position of those bands whose intensity becomes reduced upon the different postreaction treatments.

after 4 h under reaction for catalysts supported on TiO<sub>x</sub>@AO and SmO<sub>x</sub>@AO, along with the spectra (determined by subtraction) for those species which are removed from the surface after exposing the catalyst to either vacuum or a flow of H<sub>2</sub> at the reaction temperature. For CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO, CO molecules adsorbed in a bridged configuration (1865 cm<sup>-1</sup>) as well as those linearly bonded on Co facets (2045 cm<sup>-1</sup>) desorbed readily from the catalyst surface upon either cell



**Figure 6.** Dependence of (a) the 2-olefin relative molar abundance within the olefin fraction in the  $C_4$ ,  $C_6$ , and  $C_8$  hydrocarbon fractions, (b) the cis/trans 2-olefin isomer ratio in the  $C_4$  and  $C_5$  hydrocarbon fractions, and (c) the  $\alpha$ -olefin relative molar abundance in the  $C_4$ ,  $C_6$ , and  $C_8$  hydrocarbon fractions for the series of  $\text{CoRu}/\text{MO}_x/\text{AO}$  catalysts with the acid–base character of the support material, represented by the  $E(\text{IMCT})$  value of adsorbed alizarin ( $\eta$ ). Reaction conditions:  $T = 493 \text{ K}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ , CO conversion  $40 \pm 5\%$ . Data for  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x/\text{AO}$  have not been included, as the lower intrinsic activity of this catalyst prevented achieving the mentioned CO conversion level.

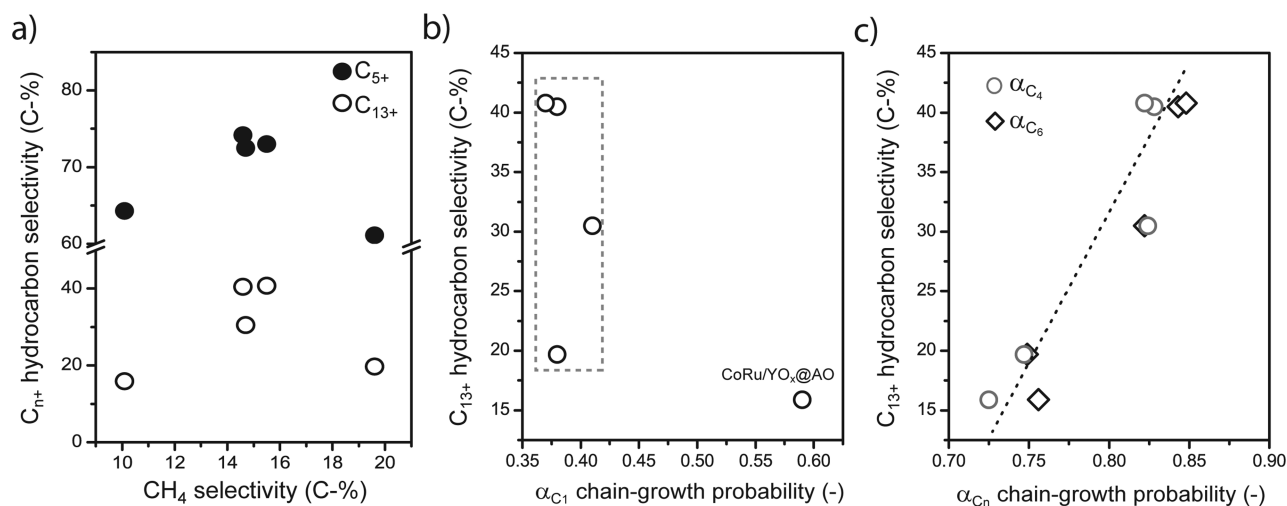
evacuation or  $\text{H}_2$  flow, which indicates that they are weakly adsorbed and hence less likely to be involved in catalysis. However, CO molecules adsorbed on low-coordination sites (band at  $2010 \text{ cm}^{-1}$ ) were only removed under  $\text{H}_2$ , which indicates that, although more strongly bonded to the metal surface, they are most susceptible to hydrogenation. This observation points to cus sites to be involved in CO hydrogenation, in line with quantum-mechanics predictions of the superior activity of step-edge metal sites.<sup>56</sup> In marked contrast, for  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x/\text{AO}$ , none of the carbonyl bands underwent any noticeable modification after 1 h exposure to a hydrogen flow (Figure 5b). In this case it is concluded that CO binds strongly to the metallic surface, as indeed was derived from the lower vibration frequencies, while the CO hydrogenation capacity is significantly reduced.

Altogether, our in situ FTIR studies suggest that the differences observed in the reactivity of similarly sized Co nanoparticles supported on oxides of different chemical nature are connected to the presence of support species on the surface of the metal nanoparticles. No significant migration of species from the support on the surface of the Co nanoparticles was concluded for oxides with intermediate acid–base character ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_x/\text{AO}$ ), for which therefore the observed catalytic activity is most representative of the inherent behavior of neat cobalt nanocrystals ( $\text{TOF} \approx (6\text{--}7) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  at  $493 \text{ K}$ ). In the case of a strong Lewis acid oxide such as  $\text{WO}_x/\text{AO}$ , partial reduction during catalyst activation and migration of oxide patches (SMSI) on the cobalt nanoparticles was inferred. The decorating oxide species cover a significant fraction of the cobalt surface, including terraces. Even though such surface blockage reduces the CTY, those Co atoms which remained available for catalysis showed the highest intrinsic CO hydrogenation activity, likely due to the known capacity of partially reduced oxide domains to act as a reservoir of activated hydrogen species and promote spillover to the vicinal metal sites.<sup>57</sup> In contrast, for a support oxide of marked basic character such as  $\text{SmO}_x/\text{AO}$ , few atoms coming from the support oxide are concluded to exist on the cobalt nanoparticles, interacting preferentially with defect sites such as step-edges. Despite the inferred low density of decorating support atoms, they significantly decrease the CO hydrogenation

capacity of the catalyst. Such “site-selective blockage” is concluded to be responsible for the decrease in the overall TOF observed under FTS conditions with an increase in the basic character of the oxide support: i.e., decreasing  $\eta$  (Figure 3a).

**Insight into the Different Hydrocarbon Selectivities.** Deviations from the ideal Anderson–Schulz–Flory (ASF)<sup>58</sup> product distribution are often observed for Co-based catalysts. These commonly include higher  $\text{CH}_4$  and lower  $\text{C}_2$  hydrocarbon selectivities in comparison to those predicted by the model.<sup>59</sup> In addition, increments in the chain-growth probability with an increase in the hydrocarbon chain have been reported and ascribed to secondary reactions undergone by primary products. In particular,  $\alpha$ -olefins, major primary products of the reaction, might reinsert on metal sites and further participate in chain-growth processes (chain reinsertion), contributing to selectivities toward the long-chain product fractions higher than those predicted by the ASF model.<sup>60–62</sup> Although the magnitude of the impact of  $\alpha$ -olefin reinsertion on the ultimate selectivity remains debated, there is evidence of its contribution to deviations from the ASF model, particularly noticeable for chain lengths beyond 8–10 carbon atoms, for catalyst particles  $>100 \mu\text{m}$  under industrially relevant reaction conditions.<sup>31</sup> Alternatively,  $\alpha$ -olefins can also undergo secondary hydrogenation, leading to the corresponding paraffin end products, or double-bond migration and skeletal isomerization reactions, which prevent their effective participation as chain-growth initiators.<sup>63</sup> Under steady reaction conditions, the probability of  $\alpha$ -olefins of a given chain length to undergo secondary reactions depends on the number and reactivity of the active sites involved as well as their retention time within the catalyst particles. In this study, contributions from diffusion processes to the observed selectivity differences can be neglected, as the catalyst particle size and the support porosity are kept constant within the series of materials investigated.

The impact of the acid–base character of the support material on the steady-state olefin product distribution is summarized in Figure 6. Primarily,  $n$ -paraffins,  $\alpha$ -olefins, and 2-olefins were detected in the product stream under the applied reaction conditions. The fraction of *iso*-olefins was  $<1\%$  in all cases, indicating that contributions from skeletal olefin



**Figure 7.** (a) Relationship between the selectivity to long-chain hydrocarbons ( $C_{5+}$ , filled symbols;  $C_{13+}$ , open symbols) and the selectivity to methane. (b, c) Variation of the selectivity to  $C_{13+}$  hydrocarbons with the chain-growth probability for  $C_1^*$  (b) and  $C_{4-6}^*$  (c) species for the series of CoRu/ $MO_x$ @AO catalysts under steady operation conditions. Reaction conditions:  $T = 493$  K,  $P = 20$  bar, CO conversion  $40 \pm 5\%$ . Data for CoRu/ $SmO_x$ @AO have not been included, as the lower intrinsic activity of this catalyst prevented achieving the mentioned CO conversion level.

isomerization were negligible. For hydrocarbon products with different chain lengths, Figure 6a depicts the relative abundance of 2-olefins, within the olefin fraction, as a function of the  $\eta$  parameter for the oxide support. Invariably for all chain lengths, the molar fraction of 2-olefins passed through a minimum at an intermediate  $\eta$  value of 2.49 eV ( $Al_2O_3$  support), increasing for catalysts supported on oxides with either stronger basic or stronger acidic character. Olefin double-bond migration reactions might be catalyzed by metallic sites<sup>64</sup> as well as acid<sup>65</sup> and basic<sup>66</sup> sites of the oxide support. In this case, a clear signature that the kinetics of  $\alpha$ -olefin double-bond shift is governed by the acid–base character of the  $MO_x$  species is revealed on analysis of the stereoisomerism of the 2-olefin fraction as a function of the  $\eta$  descriptor. As shown in Figure 6b, the 2-butene cis/trans molar ratio decreased progressively upon an increase in the acidity of the  $MO_x$  support oxide, to reach a plateau for  $\eta > 2.52$  eV. This plateau is in fair agreement with a cis/trans 2-butene ratio of 0.67 calculated in the equilibrium at 493 K<sup>67</sup> and therefore represents a thermodynamic boundary. An analogous trend was observed, though at lower cis/trans ratio values, for  $C_5$  products. These observations are coherent with the double-bond migration reaction proceeding predominately via a carbanion intermediate, which is more stable in the cis conformation, after abstraction of an allylic H on basic sites,<sup>66</sup> i.e. on oxides with low  $\eta$ , but through a carbocation transition state, which favors trans isomers, on acidic sites,<sup>65</sup> such as those predominating on oxides with higher  $\eta$  values. As shown in Figure 6a, oxide supports of intermediate acid–base character most effectively limit the extent to which  $\alpha$ -olefin primary products undergo double-bond isomerization.

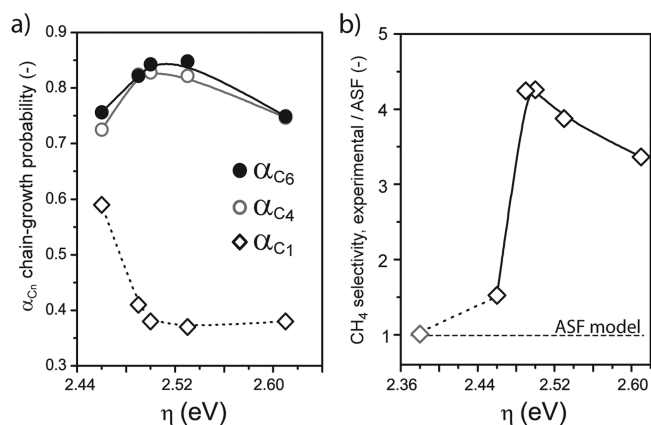
The  $\alpha$ -olefin abundance within the total hydrocarbons showed also a marked dependence on the acid–base character of the oxide support (Figure 6c). For any chain length ( $C_4$ – $C_8$ ), the proportion of  $\alpha$ -olefins decreased continuously on increasing  $\eta$ . Such depletion of  $\alpha$ -olefin products for catalysts based on the most acidic oxide supports concurs with their increased activity toward olefin double-bond migration. However, the fact that the  $\alpha$ -olefin abundance in the products increased continuously on decreasing  $\eta$  throughout the entire

series, also for  $\eta$  values smaller than 2.49 eV (corresponding to the valley observed in Figure 6a), showed that the  $\alpha$ -olefin content in the products was not solely determined by their probability of undergoing double-bond migration. The extent to which  $\alpha$ -olefins underwent other reactions such as chain reinsertion and/or hydrogenation depended also on the nature of the oxide support.

As a means of understanding the relevance of primary (FTS-related) and secondary reactions to the observed differences in hydrocarbon selectivity—in particular to the targeted  $C_{13+}$  fraction—product patterns were analyzed in detail. As depicted in Figure 7a, the selectivities to methane and to long-chain hydrocarbons did not exhibit a correlated variation, which suggests that methane production is kinetically decoupled from the formation of higher hydrocarbons.

In Figures 7b,c, the selectivity to  $C_{13+}$  hydrocarbons is plotted against the growth probability parameter for  $C_n^*$  surface species of different chain length ( $n$ ). Most catalysts displayed a rather constant value for  $\alpha_{C1}$  (ca. 0.39), despite showing notably different  $C_{13+}$  selectivities spanning a range of 20–42% (framed region in Figure 7b). Therefore, for this set of catalysts, the selectivity to long-chain hydrocarbons does not relate to the probability with which  $C_1^*$  monomers undergo chain propagation. As the single outlier in Figure 7b, CoRu/ $YO_x$ @AO showed an appreciably higher  $\alpha_{C1}$  value of 0.59, pointing to a higher reactivity of the  $C_1^*$  species toward propagation in this catalyst. When the  $C_{13+}$  selectivity was plotted against the growth probabilities for  $C_n^*$  with four or six carbon atoms, however, a general linear correlation was found involving all catalysts (Figure 7c), as previously reported by others for  $C_{5+}$  selectivities.<sup>68</sup> Similar trends were observed if other  $C_{3-10}^*$  species were considered (not shown). These results show the propagation probability for  $C_{2+}$  species to be determinant for the ultimate  $C_{13+}$  selectivity.

The same kinetic descriptors were analyzed as a function of the nature of the oxide support (Figure 8). All catalysts with  $\eta \geq 2.49$  eV showed a constant  $\alpha_{C1}$  value of  $0.39 \pm 0.02$ , notably lower than the corresponding growth probabilities determined for longer hydrocarbon species (Figure 8a). For a more alkaline support such as  $YO_x$ @AO ( $\eta = 2.46$  eV), however, a higher  $\alpha_{C1}$

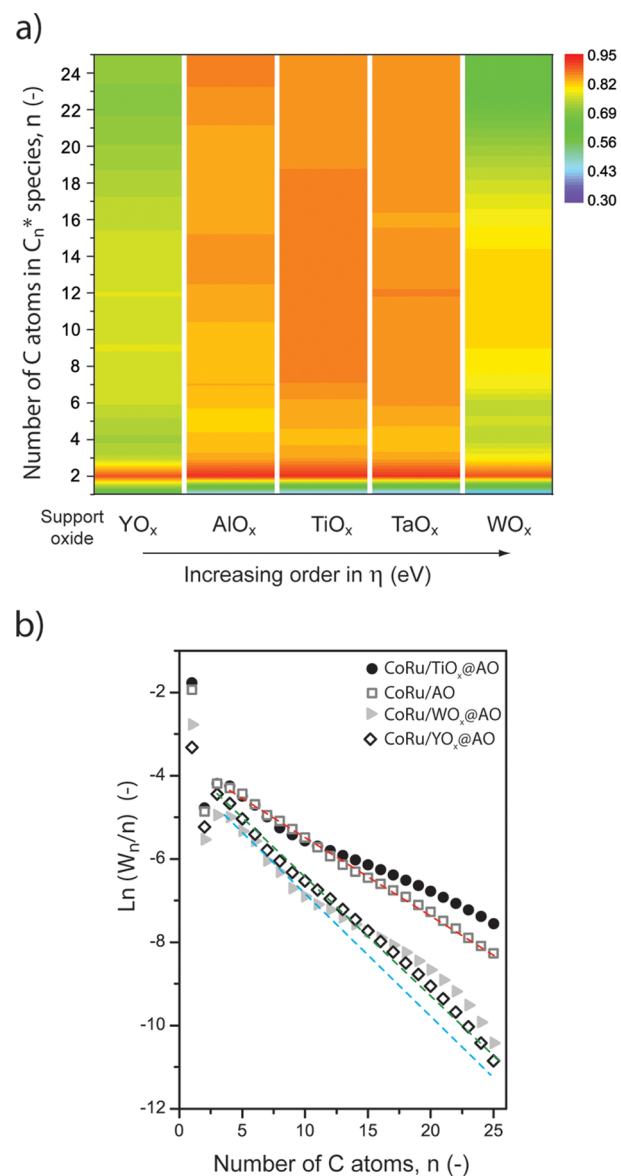


**Figure 8.** Evolution of (a) the chain-growth probability for  $C_n^*$  species and (b) the ratio between the experimental  $CH_4$  selectivity and that expected on the basis of the Anderson–Schulz–Flory distribution determined for hydrocarbons with 3–10 carbon atoms as a function of the acid–base character of the support material, represented by the  $E(\text{IMCT})$  value of adsorbed alizarin ( $\eta$ ). Reaction conditions:  $T = 493$  K,  $P = 20$  bar, CO conversion  $40 \pm 5\%$ . The gray data point in (b) corresponds to the CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO catalyst at a CO conversion level of 8%.

value of 0.59 was determined, approaching the growth probabilities of  $C_{2+}^*$  species for the same catalyst. As a result, the experimental  $CH_4$  selectivity was only ca. 50% higher than that expected from the ideal ASF distribution for this catalyst, whereas methane production was 3–4-fold higher than that predicted by the ASF model for catalysts supported on oxides with higher acidic character ( $\eta \geq 2.49$  eV) (Figure 8b). A consistent trend was observed for CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO, albeit at a lower CO conversion level. For this catalyst, synthesized on the oxide support with the strongest alkaline character of the entire series ( $\eta = 2.38$  eV), the methane selectivity matched (within  $\pm 2\%$ ) that predicted by the ASF model. Therefore, on increasing the basicity of the oxide support, the selectivity to  $CH_4$  becomes aligned with that predicted by the ASF model, which concurs with the decreased hydrogenation capacity observed with in situ CO-FTIR for CoRu/SmO<sub>x</sub>@AO.

As depicted in Figure 8a for  $C_4$  and  $C_6$ , the chain-growth probability for  $C_{3-10}$  hydrocarbons showed a volcano dependence with the acid–base nature of the support oxide, being maximum for intermediate values of  $\eta$ . For  $C_{2+}$  hydrocarbons, the measured chain growth probabilities might have contributions from both the intrinsic FTS kinetics and secondary  $\alpha$ -olefin reinsertion reactions. If the latter play a role, an increment in  $\alpha_{C_n}$  with increasing  $n$  is expected, resulting in a positive deviation from linearity in an ASF plot.<sup>28,31</sup>

Figure 9a shows the evolution of the chain-growth probability with the hydrocarbon chain length in the  $C_1$ – $C_{25}$  range for the set of investigated catalysts, arranged on the basis of the  $\eta$  parameter. In all cases, the highest chain-growth probability occurred for  $C_2$ , as is well-known for Co-based FTS catalysts. For longer chains, CoRu/YO<sub>x</sub>@AO showed the lowest chain-growth probability of the series (0.71–0.76), rather invariant with the chain length. This translated into a rather straight ASF plot for  $n > 2$  (Figure 9b), i.e. the entire product distribution can be adequately described with a single  $\alpha$  value, discarding any significant contribution from  $\alpha$ -olefin readsorption to chain growth.



**Figure 9.** (a) Contour plot of  $\alpha_{C_n}$  chain-growth probabilities for hydrocarbon species ( $n = 1$ –25) as a function of the acid–base character of the support material, represented by the  $E(\text{IMCT})$  value of adsorbed alizarin ( $\eta$ ). (b) Experimental Anderson–Schulz–Flory plots for selected CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts. Symbols correspond to experimental data, while dashed straight lines are guides to the eyes corresponding to the extrapolation of the ASF in the  $n = 3$ –8 range, to help visualize how changes in the monotony of the plot are registered for  $n > 8$  for certain catalysts (blue line for CoRu/WO<sub>x</sub>@AO, green for CoRu/YO<sub>x</sub>@AO, and red for CoRu/AO and CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO). For clarity, data for CoRu/TaO<sub>x</sub>@AO have not been included in (b).

Higher  $C_{2+}$  growth probabilities of 0.81–0.92 were observed for catalysts supported on oxides with intermediate acid–base character (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through TaO<sub>x</sub>@AO). Nonetheless, notable differences were also observed among them with regards to the evolution of  $\alpha_{C_n}$  with the hydrocarbon chain length. For CoRu/AO, the chain propagation probability remained rather constant throughout the entire range of  $n = 3$ –25, as also perceived in the linearity of the corresponding ASF plot (Figure 9b). In contrast, a noticeable increment in the chain growth parameter for  $n > 8$  was observed in the case of CoRu/TaO<sub>x</sub>@AO and, most notably, CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO (Figure 9a). Correspondingly,

a positive deviation from the linear behavior was clear in the ASF plot (Figure 9b). Such observations strongly suggest a contribution of  $\alpha$ -olefin reinsertion to the overall chain growth mechanism. Similar signs were also observed for CoRu/WO<sub>x</sub>@AO. Even though this catalyst showed a lower chain growth probability of ca. 0.79 in the short-chain range ( $n = 3-7$ ), this parameter increased for  $n > 8$ , again suggestive of a secondary contribution from  $\alpha$ -olefin reinsertion. However, in contrast to the case of CoRu/TiO<sub>x</sub>@AO,  $\alpha_{C_n}$  progressively decayed again for  $n > 15$ , to reach, for a chain length of 25 carbon atoms, an effective chain growth probability similar to that determined in the  $n = 3-7$  range, which is more indicative of the primary FTS mechanism. In the classical ASF plot, this is observed as a reconvergence of the experimental data to the linear ASF extrapolation for longer hydrocarbon chains (Figure 9b). For this catalyst, it is thus concluded that  $\alpha$ -olefin reinsertion contributed to the overall chain growth only up to a limited chain length. For increasingly longer products, the highest activity of this remarkably acidic oxide support toward olefin double-bond isomerization reactions hampers their efficient participation in chain reinsertion processes. Overall, our results prove a significant influence of the acid–base nature of the oxide support on the hydrocarbon product distribution through an interplay of both primary (intrinsic chain growth probability) and secondary phenomena: i.e.,  $\alpha$ -olefin reinsertion. An oxide support with an intermediate  $\eta$  parameter represents a balance between these factors, which explains why a catalyst supported on TiO<sub>x</sub>@AO provides the highest overall chain-growth probability and thereby a remarkably high selectivity to the C<sub>13+</sub> hydrocarbon fraction.

## CONCLUSIONS

Coating a high-surface-area  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier with a monolayer content of various metal and lanthanide oxides produces support materials with virtually identical porosities and vastly different surface acid–base characters. Further, incorporation of Co (and Ru promoter) via impregnation and calcination results in highly reducible, model Fischer–Tropsch catalysts with similarly sized Co nanoparticles in the range of >10 nm, where no particle size effects in catalysis are expected. Such a set of model catalysts represents a convenient platform to address intrinsic support effects. Under industrially relevant reaction conditions, the initial TOF (per surface Co<sup>0</sup> atom) increases with an increase in the acidity of the oxide support, as represented by a single spectroscopic parameter of the Lewis acid–base character. However, the overall reaction rate (cobalt time yield) reaches a maximum for oxide supports of intermediate acid–base character. Such volcano dependence of the metal-specific activity with the nature of the support is due to the interplay between both the number of surface-exposed cobalt sites and their intrinsic activity. For alkaline oxide supports, i.e. lanthanide oxides, few lanthanide atoms are inferred on the surface of the Co nanoparticles after reduction, which strengthens CO adsorption and significantly decreases CO hydrogenation, likely via a “selective blockage” of few cobalt sites, possibly step-edges, which are nevertheless essential for CO hydrogenation. In contrast, “unselective site-blockage” via decoration of Co nanoparticles with oxide patches (strong metal–support interaction) is concluded for stronger Lewis acid, more reducible oxide supports, particularly WO<sub>x</sub>. This causes a decrease in the number of Co sites available for catalysis. Next to the activity, the acid–base nature of the oxide

support also controls the nature and extent of secondary reactions of the  $\alpha$ -olefin products and the overall selectivity to long-chain products. The selectivity to the relevant C<sub>13+</sub> hydrocarbon fraction shows a volcano-type evolution with the acid–base character of the support. Such dependence is the result of the interplay between both intrinsic parameters, associated with the primary Fischer–Tropsch mechanism, and secondary processes, likely  $\alpha$ -olefin reinsertion, which in both cases depend on the chemical nature of the oxide support. As they have an adequate balance between these factors, Co nanoparticles supported on TiO<sub>x</sub>-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unite an optimum activity and selectivity, resulting in an outstanding cobalt time yield and C<sub>13+</sub> productivity. The insights obtained for this set of model catalysts contribute toward a general view of the support effects in cobalt Fischer–Tropsch catalysts over a broad study space and should therefore serve to guide the development of advanced catalysts.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acscatal.5b00057.

X-ray diffraction patterns for support materials, relationship between surface acidity of MO<sub>x</sub>@AO supports and the theoretical (Lewis) acidity of the corresponding M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> bulk oxides, supporting XPS data and analysis, UV–vis spectra of support materials prior to and after alizarin adsorption, comparison of CTY for CoRu/TiO<sub>x</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with literature data, dependence of the productivity to C<sub>13+</sub> hydrocarbons with the acid–base character of the oxide support, summary of the hydrocarbon selectivities obtained in the FTS experiments (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail for G.P.: prieto@kofo.mpg.de.

\*E-mail for A.M.: amart@itq.upv.es.

### Present Address

<sup>§</sup>(G.P.) Max Planck Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Sasol for providing the high-purity pseudoboehmite sample and to the Microscopy Service of the UPV for specimen preparations. This work has been funded by the Spanish Government-MINECO through “Severo Ochoa” (SEV 2012-0267) and Consolider Ingenio 2010-Multicat projects.

## REFERENCES

- (1) Dry, M. E. *Catal. Today* **2002**, *71*, 227–241.
- (2) Wood, D. A.; Nwaoha, C.; Towler, B. F. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2012**, *9*, 196–208.
- (3) van Steen, E.; Claeys, M. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 655–666.
- (4) Jahangiri, H.; Bennett, J.; Mahjoubi, P.; Wilson, K.; Gu, S. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2210–2229.
- (5) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744.

- (6) Zhang, Q.; Kang, J.; Wang, Y. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1030–1058.
- (7) de Klerk, A. In *Fischer–Tropsch Refining*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
- (8) Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3956–3964.
- (9) Prieto, G.; Martínez, A.; Concepción, P.; Moreno-Tost, R. *J. Catal.* **2009**, *266*, 129–144.
- (10) Fischer, N.; van Steen, E.; Claeys, M. *J. Catal.* **2013**, *299*, 67–80.
- (11) Tuxen, A.; Carenco, S.; Chintapalli, M.; Chuang, C.-H.; Escudero, C.; Pach, E.; Jiang, P.; Borondics, F.; Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P.; Thornton, G.; Pong, W.-F.; Guo, J.; Perez, R.; Besenbacher, F.; Salmeron, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2273–2278.
- (12) Karaca, H.; Safonova, O. V.; Chambrey, S.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, Z.; Lacroix, M.; Khodakov, A. Y. *J. Catal.* **2011**, *277*, 14–26.
- (13) Liu, J.-X.; Su, H.-Y.; Sun, D.-P.; Zhang, B.-Y.; Li, W.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16284–16287.
- (14) Prieto, G.; Concepción, P.; Murciano, R.; Martínez, A. *J. Catal.* **2013**, *302*, 37–48.
- (15) Jermwongratanchai, T.; Jacobs, G.; Shafer, W. D.; Pendyala, V. R. R.; Ma, W.; Gnanamani, M. K.; Hopps, S.; Thomas, G. A.; Kitiyanan, B.; Khalid, S.; Davis, B. H. *Catal. Today* **2014**, *228*, 15–21.
- (16) Morales, F.; Weckhuysen, B. M. In *Catalysis*; Spivey, J. J., Dooley, K. M., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2006; Vol. 19, pp 1–40.
- (17) Cook, K. M.; Poudyal, S.; Miller, J. T.; Bartholomew, C. H.; Hecker, W. C. *Appl. Catal., A* **2012**, *449*, 69–80.
- (18) Di Fronzo, A.; Pirola, C.; Comazzi, A.; Galli, F.; Bianchi, C. L.; Di Michele, A.; Vivani, R.; Nocchetti, M.; Bastianini, M.; Boffito, D. C. *Fuel* **2014**, *119*, 62–69.
- (19) Concepción, P.; López, C.; Martínez, A.; Puentes, V. F. *J. Catal.* **2004**, *228*, 321–332.
- (20) Sartipi, S.; Parashar, K.; Valero-Romero, M. J.; Santos, V. P.; van der Linden, B.; Makkee, M.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *J. Catal.* **2013**, *305*, 179–190.
- (21) Kim, J.-C.; Lee, S.; Cho, K.; Na, K.; Lee, C.; Ryoo, R. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3919–3927.
- (22) Liu, Y.; de Tymowski, B.; Florea, I.; Ersen, O.; Meny, Ch.; Nguyen, P.; Pham, Ch.; Luck, F.; Pham-Huu, C. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 393–404.
- (23) Xiong, H.; Motchelaho, M. A. M.; Moyo, M.; Jewell, L. L.; Coville, N. J. *J. Catal.* **2011**, *278*, 26–40.
- (24) Liu, P. S.; Chen, G. F. In *Porous Materials: Processing and Applications*, 1st ed.; Butterworth-Heinemann Elsevier: Oxford, U.K., 2014.
- (25) Reuel, R. C.; Bartholomew, C. H. *J. Catal.* **1984**, *85*, 78–88.
- (26) Borg, Ø.; Dietzel, P. D. C.; Spjelkavik, A. I.; Tveten, E. Z.; Walmsley, J. C.; Diplas, S.; Eri, S.; Holmen, A.; Rytter, E. *J. Catal.* **2008**, *259*, 161–164.
- (27) Schmal, M.; Aranda, D. A. G.; Soares, R. R.; Noronha, F. B.; Frydman, A. *Catal. Today* **2000**, *57*, 169–176.
- (28) Iglesia, E. *Appl. Catal., A* **1997**, *161*, 59–78.
- (29) Takahashi, N.; Mori, T.; Miyamoto, A.; Hattori, T.; Murakami, Y. *Appl. Catal.* **1988**, *38*, 61–69.
- (30) Bertole, C. J.; Mims, C. A.; Kiss, G. *J. Catal.* **2004**, *221*, 191–203.
- (31) Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J. *J. Catal.* **1991**, *129*, 238–256.
- (32) Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. *Chem. Commun.* **2002**, 1216–1217.
- (33) Martinez, A.; Prieto, G.; Rollán, J. J. *J. Catal.* **2009**, *263*, 292–305.
- (34) Khodakov, A. Y.; Griboval-Constant, A.; Bechara, R.; Zholobenko, V. L. *J. Catal.* **2002**, *206*, 230–241.
- (35) Prieto, G.; Concepción, P.; Martínez, A.; Mendoza, E. *J. Catal.* **2011**, *280*, 274–288.
- (36) Jeong, N. C.; Lee, J. S.; Tae, E. L.; Lee, Y. J.; Yoon, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10128–10132.
- (37) Reuel, R. C.; Bartholomew, C. H. *J. Catal.* **1984**, *85*, 63–77.
- (38) Iglesia, E.; Soled, S. L.; Fiato, R. A. *J. Catal.* **1992**, *137*, 212–224.
- (39) Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1612–1619.
- (40) Saib, A. M.; Moodley, D. J.; Ciobica, I. M.; Hauman, M. M.; Sigwebela, B. H.; Weststrate, C. J.; Niemantsverdriet, J. W.; van de Loosdrecht, J. *Catal. Today* **2010**, *154*, 271–282.
- (41) Prieto, G.; Meeldijk, J. D.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. *J. Catal.* **2013**, *303*, 31–40.
- (42) Soled, S. L.; Iglesia, E.; Fiato, R. A.; Baumgartner, J. E.; Vroman, H.; Miseo, S. *Top. Catal.* **2003**, *26*, 101–109.
- (43) Maitlis, P. M.; Zanotti, V. *Chem. Commun.* **2009**, 1619–1634.
- (44) Vannice, M. A. *Catal. Today* **1992**, *12*, 255–267.
- (45) Boffa, A. B.; Lin, C.; Bell, A. T.; Somorjai, G. A. *J. Catal.* **1994**, *149*, 149–158.
- (46) Iglesia, E.; Soled, S. L.; Fiato, R. A.; Via, G. H. *J. Catal.* **1993**, *143*, 345–368.
- (47) Eschemann, T. O.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P. *Catal. Today* **2014**, *228*, 89–95.
- (48) Song, D.; Li, J.; Cai, Q. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18970–18979.
- (49) Couble, J.; Bianchi, D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14544–14557.
- (50) Blyholder, G. J. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772–2777.
- (51) Bönicke, I. A.; Thieme, F.; Kirstein, W. *Surf. Sci.* **1998**, *395*, 138–147.
- (52) Norris, A. G.; McGrath, R. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 9549–9554.
- (53) Blyholder, G.; Lawless, M. *Langmuir* **1991**, *7*, 140–141.
- (54) Ojeda, M.; Nabar, R.; Nilekar, A. U.; Ishikawa, A.; Mavrikakis, M.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2010**, *272*, 287–297.
- (55) Shetty, S.; van Santen, R. A. *Catal. Today* **2011**, *171*, 168–173.
- (56) van Santen, R. A.; Ghouri, M. M.; Shetty, S.; Hensen, E. M. H. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 891–911.
- (57) Conner, W. C.; Falconer, J. L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759–788.
- (58) Friedel, R. A.; Anderson, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2307–2307.
- (59) Jacobs, G.; Davis, B. H. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3927–3944.
- (60) Smith, D. F.; Hawk, C. O.; Golden, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3221–3232.
- (61) Kuipers, E. W.; Scheper, C.; Wilson, J. H.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H. *J. Catal.* **1996**, *158*, 288–300.
- (62) Schulz, H.; Claeys, M. *Appl. Catal., A* **1999**, *186*, 71–90.
- (63) Schulz, H. *Top. Catal.* **2003**, *26*, 73–85.
- (64) Twigg, G. H. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 934–940.
- (65) Brouwer, D. M. *J. Catal.* **1962**, *1*, 22–31.
- (66) Hattori, H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537–558.
- (67) Equilibrium cis/trans 2-butene composition as simulated with Aspen Plus using an RGibbs reactor at  $T = 493$  K and  $P = 1$  atm and the predictive Soave–Redlich–Kwong (PSRK) group-contribution equation of state.
- (68) Lögdberg, S.; Lualdi, M.; Järås, S.; Walmsley, J. C.; Blekkan, E. A.; Rytter, E.; Holmen, A. *J. Catal.* **2010**, *274*, 84–98.

# **Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Chemical Nature of the Oxide Support as a Performance Descriptor**

Gonzalo Prieto<sup>\*,a,§</sup>, Mariele I. S. De Mello<sup>a,b</sup>, Patricia Concepción<sup>a</sup>, Raúl Murciano<sup>a</sup>,  
Sibele B. C. Pergher<sup>b</sup> and Agustín Martínez<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

<sup>b</sup> Laboratory of Molecular Sieves – LABPEMOL, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho 3000, Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970, Brazil.

<sup>§</sup>Current address: Max Planck Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 45470, Mülheim an der Ruhr, Germany.

\* Correspondence to: G. Prieto (prieto@kofo.mpg.de); A. Martínez (amart@itq.upv.es).

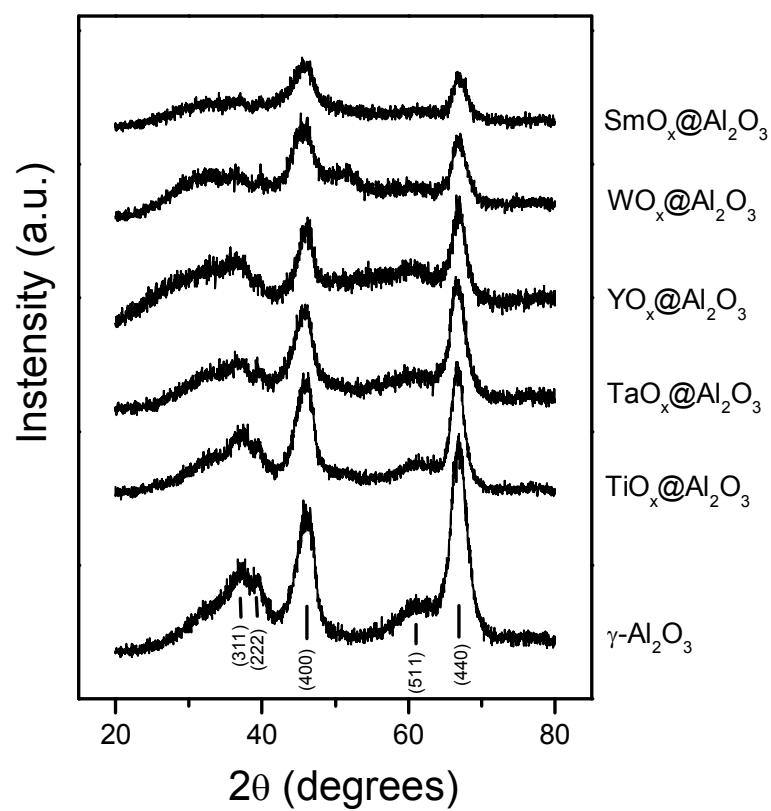
## 1. Supporting Methods

### *Synthesis of $MO_x@AO$ support materials.*

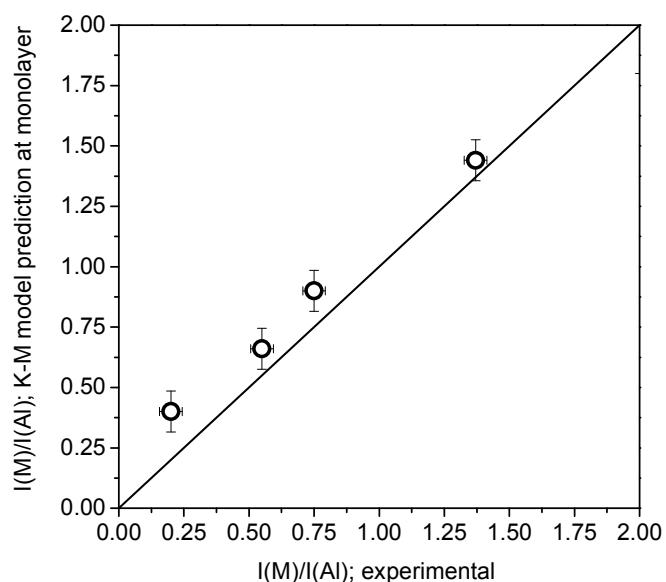
The loadings corresponding to the experimental “monolayer” coverage of several oxides deposited on the surface of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  have been determined in earlier studies. For those  $MO_x$  oxides investigated here as overlayer on the support materials, such experimental monolayer loadings correspond to 4 Ti/nm<sup>2</sup> [1], 5 Ta/nm<sup>2</sup> [2], 5 W/nm<sup>2</sup> [3]. For  $YO_x$  and  $SmO_x$ , also a monolayer coverage of 5 at/nm<sup>2</sup> has been adopted, as it has been previously reported for other lanthanide oxides [4].

Organometallic compounds have been employed as precursors to achieve high (ideally 2D) dispersions of the transition metal oxides on the surface of the alumina carrier. In the case of Sm, a nitrate precursor was employed, as nitrates have been reported to be suited precursors to achieve 2D coverage of lanthanide oxides on oxide carriers [5].  $Ti(OC_2H_5)_4$  (>95%, Alfa-Aesar),  $Y(O_2C_5H_7)_3$  (99.9% REO, Alfa-Aesar),  $Ta(OC_2H_5)_5$  (99.98%, Aldrich) and  $W(O_6C_{12}H_{30})$  (99.8%, 5% w/v in ethanol, Alfa-Aesar), and  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Sigma Aldrich) were used as received, without further purification. The  $\gamma$ - $Al_2O_3$  carrier was dehydrated in a three-neck flask at 623 K for 20 h. For transition metal oxides, a solution of the corresponding organic metal precursors in dry ethanol (methanol in the case of  $Y(O_2C_5H_7)_3$ ), was prepared under anhydrous atmosphere in a globe box, and injected onto the dehydrated  $Al_2O_3$  under dry  $N_2$ . In all cases, the amount of dissolved metal precursor was set to yield the metal loading corresponding to the desired nominal monolayer coverage (indicated above). The resulting suspension was vigorously stirred at 313 K under dry  $N_2$ , and subsequently the solvent was evaporated in a rotary evaporator. The obtained solid was dried at 333 K in an oven for 10 h and then calcined in a flow of air at 773 K for 3 h (heating rate 3 K min<sup>-1</sup>). In the case of  $SmO_x@AO$ , the dried  $Al_2O_3$  substrate was impregnated to incipient wetness with an aqueous solution of  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . The solid was also dried at 333 K in an oven for 10 h and then calcined in a flow of air at 773 K for 3 h (heating rate 3 K min<sup>-1</sup>).

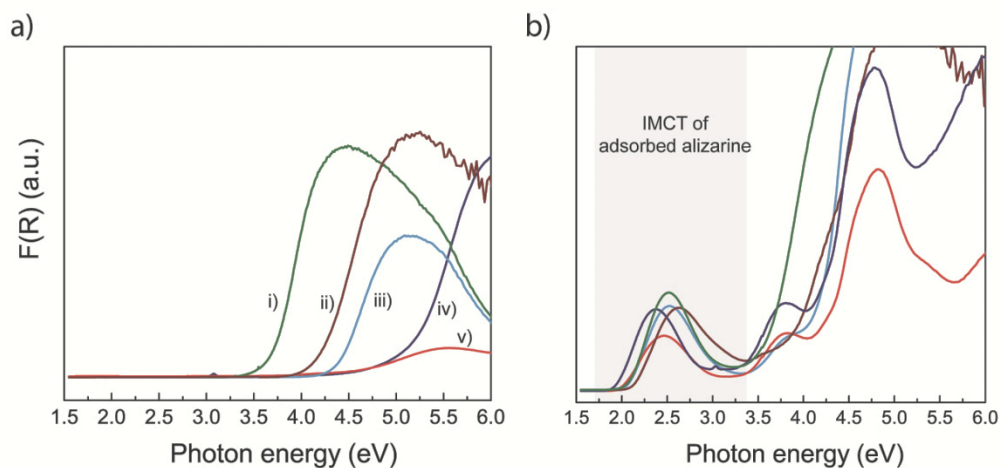
## 2. Supporting Figures



**Figure S1:** X-ray diffraction patterns of the series of support materials. Selected reflections of  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  are indicated.

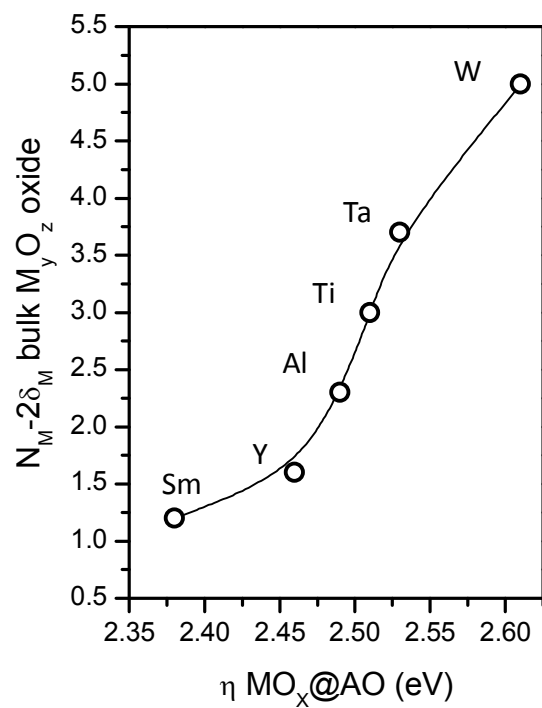


**Figure S2:** Parity plot of the surface M/Al XPS intensity ratios, as determined experimentally for MO<sub>x</sub>@AO support materials and predicted by the Kerkhof-Moulijn quantitative model [6], for the case of a monolayer coverage of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface by the MO<sub>x</sub> oxides. From left to right, the experimental points correspond to SmO<sub>x</sub>@AO, YO<sub>x</sub>@AO, TiO<sub>x</sub>@AO and WO<sub>x</sub>@AO. The diagonal line corresponds to  $x=y$  and is intended as a guide to the eyes. Scofield photoelectron cross-sections [7] were used, and photoelectron inelastic mean free paths, as predicted with the model by Penn and co-workers [8], were used as escape depths.  $x$ -error bars represent the standard error as determined from independent integrations, with Shirley background subtraction, of the experimental XPS profiles, while  $y$ -error bars correspond to a 15% (applied to the average of intensity ratios here), as estimated from the sensitivity of the model to estimations of the photoelectron escape depths by different models and to the propagation of the error associated to the bulk chemical compositions determined via ICP-OES.

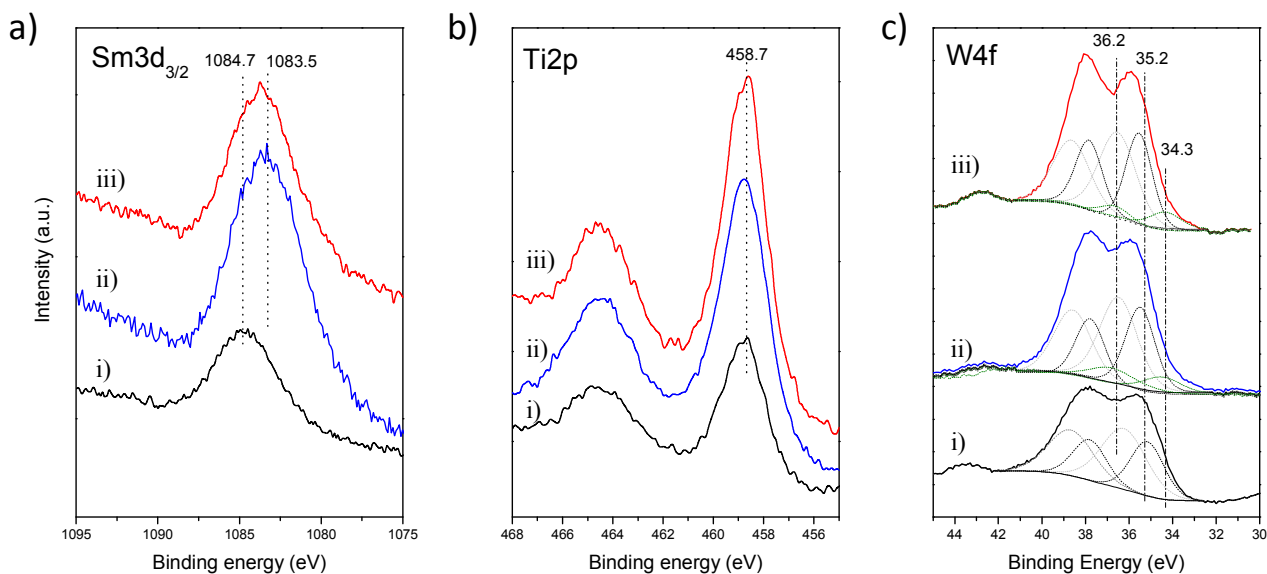


**Figure S3:** Diffuse-reflectance UV-vis spectra for MO<sub>x</sub>@AO support oxides prior to (a) and after alizarine adsorption (b). i) TiO<sub>x</sub>@AO, ii) WO<sub>x</sub>@AO, iii) TaO<sub>x</sub>@AO, iv) SmO<sub>x</sub>@AO, v) YO<sub>x</sub>@AO. The same spectra color code applies to both panels. In panel b, the region where the band for the IMCT of the adsorbed probe is detected has been shaded.

As shown in Fig. S3, the MO<sub>x</sub>@AO support oxides showed absorption edge energies in the UV range, without noteworthy absorption in the visible region (<3.1 eV), prior to adsorption of alizarine. Absorption edge energies for the dispersed MO<sub>x</sub> oxides ranged in 3.5-5.7 eV, i.e. 15-35% higher than those for the corresponding bulk oxides, indicating the absence of crystal-like species. After alizarine adsorption, a distinctive, intense band was registered in all cases peaking in the region of 2-2.7 eV, which is associated to the IMCT of the adsorbed probe molecule [9].

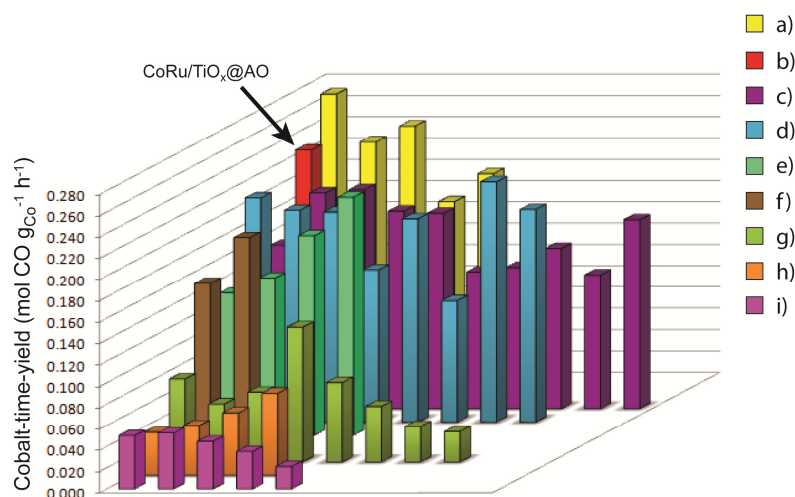


**Figure S4:** Relationship between the surface acidity determined for the monolayer-like  $\text{MO}_x$  oxides supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (or the pristine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  substrate, AO) and the theoretical (Lewis) acidity of the corresponding bulk oxides represented by  $N_M - 2\delta_M$ , where  $N_M$  stands for the formal oxidation state and  $\delta_M$  is the Sanderson's partial charge of the cations in the bulk oxides, i.e.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{WO}_3$  [9]. The individual labels in the plot refer to the "M" elements.



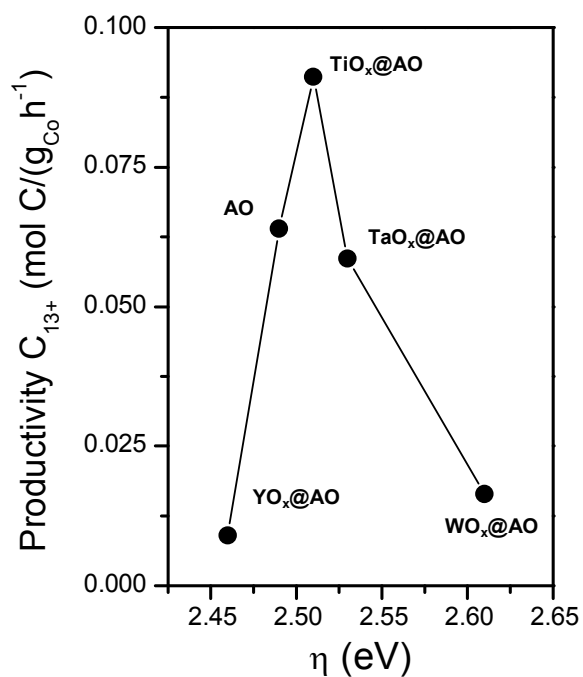
**Figure S5:** X-ray photoelectron spectra for the  $\text{MO}_x$  species in a)  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x@AO$ , b)  $\text{CoRu}/\text{TiO}_x@AO$  and c)  $\text{CoRu}/\text{WO}_x@AO$  catalysts as-calcined (i), after *in situ* reduction (ii) and after *in situ* exposure to flow of synthesis gas ( $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) at 493 K for 4 h (iii).

*In situ* XPS experiments were performed on selected catalysts to investigate the reducibility of the  $\text{MO}_x$  species. For  $\text{CoRu}/\text{SmO}_x@AO$ , a  $\text{Sm}3d_{3/2}$  binding energy (BE) of 1084.7 eV was determined for the calcined catalyst. After reduction, a slightly lower BE of 1083.5 eV was registered, which remained the same after exposure of the catalyst to CO hydrogenation conditions. Both BE values are in accordance with Sm existing as  $\text{Sm}^{3+}$  (Nguyen, et al. *Langmuir* 2009, 25, 11142–11148) and therefore no reduction of the  $\text{SmO}_x$  species during catalyst pretreatment or usage can be inferred. The slight decrease in the  $\text{Sm}3d_{3/2}$  binding energy experienced upon catalyst reduction indicates a change in the coordination environment of  $\text{Sm}^{3+}$ , which might be ascribed to a surface de-carbonation, as also ascertained during the *in situ* reduction of the same catalyst monitored by FTIR. In the case of  $\text{CoRu}/\text{TiO}_x@AO$ , a  $\text{Ti}2p$  BE of 458.7 eV, typical of  $\text{Ti}^{4+}$ , was observed for the catalyst both prior to and after *in situ* reduction or subsequent exposure to CO hydrogenation conditions. These results indicate that  $\text{TiO}_x$  do not undergo a significant reduction during catalyst pre-treatment, at least not to an extent unequivocally detectable by XPS. For  $\text{CoRu}/\text{WO}_x@AO$  samples, the less resolved valley of the  $\text{W}4f_{7/2}$  and  $\text{W}4f_{5/2}$  XPS line relate to the presence of several components. Thus, on the calcined sample, two components at BE of 35.2 and 36.2 eV corresponding to  $\text{W}^{6+}$  states of oxide and hydroxide species, respectively, can be detected, while an additional component at 34.3 eV ascribed to reduced  $\text{W}^{5+}$  species is observed for the catalysts both after *in situ* reduction as well as after exposure to CO hydrogenation conditions, indicating the partial reduction of  $\text{WO}_x$  species upon catalyst activation.

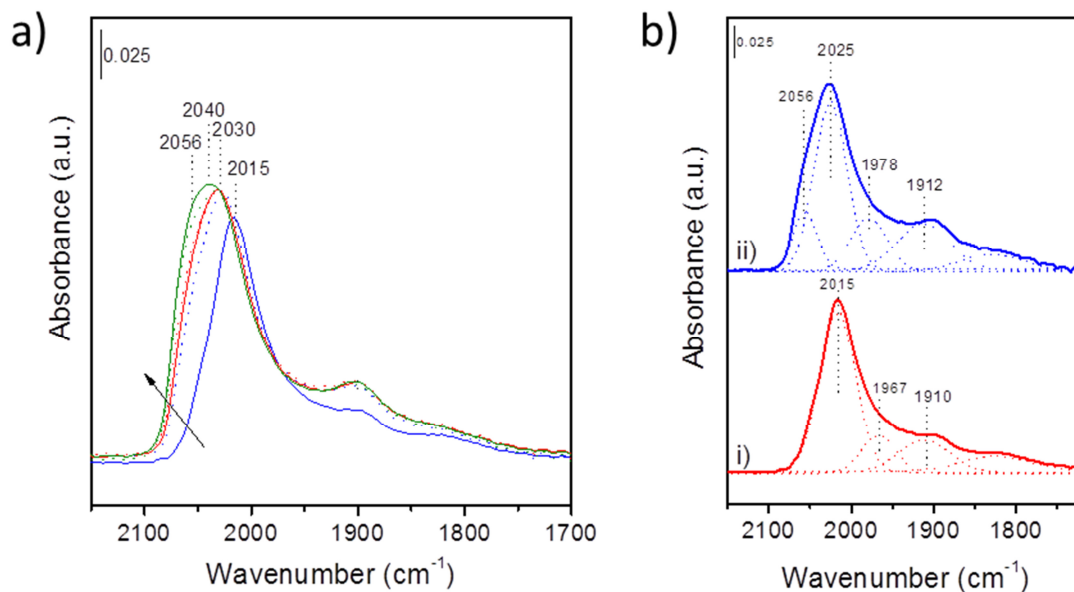


**Figure S6:** Comparison of the cobalt-time-yield (CTY) achieved at 493 K with the CoRu/TiO<sub>x</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with those reported in the literature for a number of Co-based catalysts, prepared by impregnation on a variety of commercially available carrier materials: a) [10], b) this work, c) [11], d) [12], e) [13], f) [14], g) [15], h) [16], i) [17]. Different columns for each series correspond to different catalysts reported in the same study.

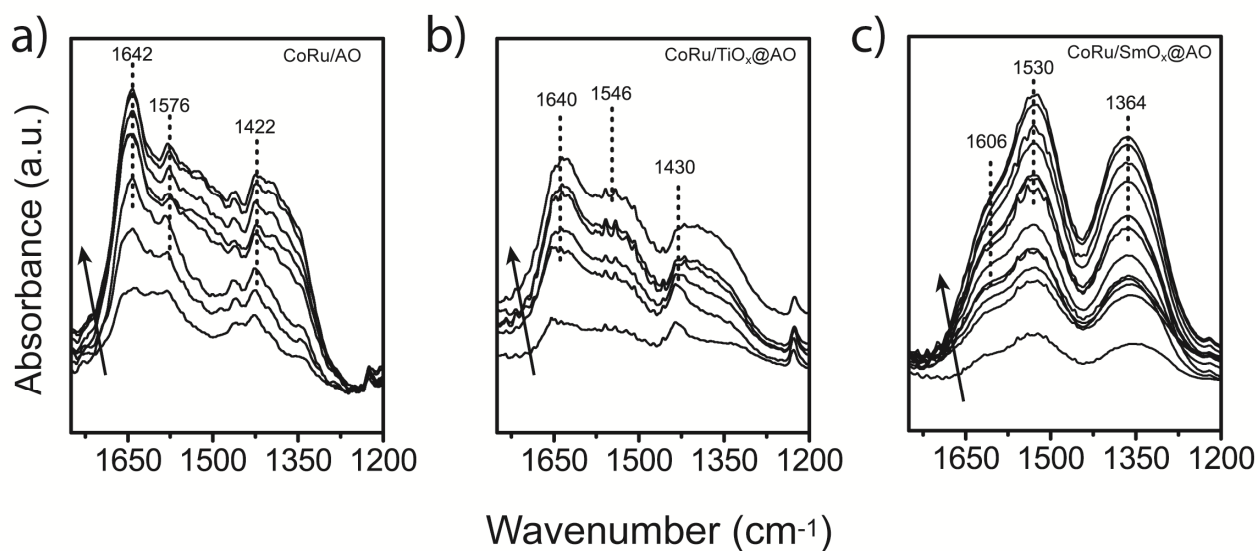
The CoRu/TiO<sub>x</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesized in the present study displays higher cobalt-specific catalytic activity than a large collection of Co-based Fischer-Tropsch catalysts prepared by impregnation on a wide array of commercially available support materials including SiC, TiO<sub>x</sub>-modified SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, reported in the literature. Comparable or slightly higher cobalt-time-yields were reported by Eschemann et al. [10] for Co/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared on the commercial P25 TiO<sub>2</sub> support (Evonik) for Co loadings in the range of 4-12 wt%. On bulk TiO<sub>2</sub>, higher Co loadings could be achieved via multiple, consecutive impregnation-calcination cycles, but the CTY decreased due to a decrease in the metal dispersion. Conversely, the high specific surface area of the TiO<sub>x</sub>@AO support reported here results in a higher metal-specific catalytic activity at a higher metal loading of 20wt%, enabling superior activities per mass of catalyst.



**Figure S7:** Evolution of the  $C_{13+}$  hydrocarbons productivity with the acid-base character of the oxide support material (represented by the spectroscopic parameter  $\eta$ , see main text) for the series of CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts. Reaction conditions: T=493 K, P=20 bar, X<sub>CO</sub>=40±5%. Labels for each specific support have been included in the plot.



**Figure S8:** a) FTIR spectra after adsorption of CO at 298 K with increasing CO dosage on CoRu/AO after *in situ* reduction. The spectra are shown at three selected dosis from 0.25 mbar CO (blue) to full coverage (green). Full-line spectra correspond to a first CO dosing cycle on the as-reduced catalyst, while dotted-line spectra correspond to a second CO dosing cycle after desorption of the previously adsorbed CO via cell evacuation. b) Deconvoluted FTIR spectra recorded under 0.25 mbar CO at 298 K, i) during a first CO dosing cycle on the as-reduced catalyst, and ii) during a second CO dosing cycle after desorption of the previously adsorbed CO.



**Figure S9:** Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectra after adsorption of CO at 298 K, with step-wise increasing dosages, on selected CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts after reduction. The arrow indicates increasing CO dosage in the range of 0.4-8.5 mbar. Here, the spectral region of 1200-1700 cm<sup>-1</sup> is shown for those FTIR spectra also given as Figure 4a-c (main text).

### 3. Supporting Tables.

**Table S1.** Hydrocarbon selectivity obtained in the FTS with the CoRu/MO<sub>x</sub>@AO catalysts. Reaction conditions: T=493 K, P=20 bar, H<sub>2</sub>/CO=2, X<sub>CO</sub>= 40±5%.

Catalyst	CO <sub>2</sub> selectivity (%C)	Hydrocarbon selectivity <sup>a</sup> (%C, CO <sub>2</sub> -free basis)			
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>13+</sub>
CoRu/AO	0.6	14.7	12.8	42.0	30.5
CoRu/YO <sub>x</sub> @AO	0.7	10.1	25.6	48.4	15.9
CoRu/TiO <sub>x</sub> @AO	0.5	14.6	11.2	33.7	40.5
CoRu/TaO <sub>x</sub> @AO	0.4	15.5	11.5	32.2	40.8
CoRu/WO <sub>x</sub> @AO	0.8	19.6	19.3	41.4	19.7

<sup>a</sup> The reported selectivities correspond to times-on-stream of 8-16 h, once a pseudo-steady state had been reached. Variations of <5% were observed for longer times-on-stream up to 95 h.

### References

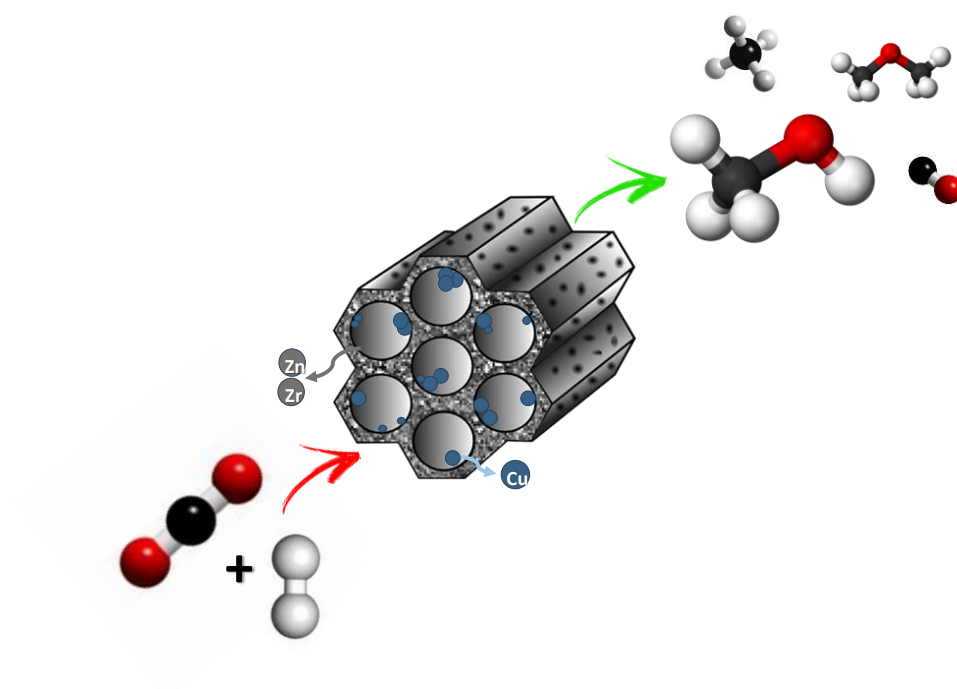
- <sup>1</sup> Yingjun, L.; Qinpei, Z.; Yongfa, Z.; Linlin, G.; Youqi, T. in *Preparation of Catalysts V*, Poncelet, G., Jacobs, P.A., Grange, P., Delmon, B. Eds.; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1991**, p. 69-76.
- <sup>2</sup> Chen, Y.; Fierro, J.L.G.; Tanaka, T.; Wachs, I.E., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5243-5250.
- <sup>3</sup> Kim, T.; Burrows, A.; Kiely, C.J., Wachs, I.E. *J. Catal.* **2007**, *246*, 370-381.
- <sup>4</sup> Bettman, M.; Chase, R.E.; Otto, K.; Weber, W.H. *J. Catal.* **1989**, *117*, 447-454.
- <sup>5</sup> Sauer, J.; Marlow, F.; Spliethoff, B.; Schüth, F. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 217-224.
- <sup>6</sup> Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J.A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1612-1619.
- <sup>7</sup> Scofield, J.H. Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326, **1973**.
- <sup>8</sup> Tanuma, S.; Powel, C.J.; Penn, D.R. *Surf. Interf. Anal.* **1993**, *20*, 77-89.
- <sup>9</sup> Jeong, N.C.; Lee, J.S.; Tae, E.L.; Lee, Y.J.; Yoon, K.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10128-10132.
- <sup>10</sup> Eschemann, T. O.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P. *Catal. Today* **2014**, *228*, 89-95.
- <sup>11</sup> Martinez, A.; Prieto, G.; Rollán, J. *J. Catal.* **2009**, *263*, 292-305.
- <sup>12</sup> Todic, B.; Ma, W.; Jacobs, G.; David, B.H.; Bukur, D.B. *J. Catal.* **2014**, *311*, 325-338.
- <sup>13</sup> Eggenhuisen, T.M.; Munnik, P.; Talsma, H.; de Jongh, P.E.; de Jong, K.P. *J. Catal.* **2013**, *297*, 306-313.
- <sup>14</sup> Liu, Y.; de Tymowski, B.; Florea, I.; Ersen, O.; Meny, Ch.; Nguyen, P.; Pham, Ch.; Luck, F.; Pham-Huu, C. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 393-404.
- <sup>15</sup> den Breejen, J. P.; Sietsma, J.R.A.; Friedrich, H.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P. *J. Catal.* **2010**, *270*, 146-152.
- <sup>16</sup> Díaz, J.A.; Calvo-Serrano, M.; de la Osa, A.R.; García-Minguillán, A.M.; Romero, A.; Giroir-Fendler, A.; Valverde, J.L. *Appl. Catal. A* **2014**, *44*, 57-61.
- <sup>17</sup> Feltes, T.E.; Espinosa-Alonso, L.; de Smit, E.; D'Souza, L.; Meyer, R.J.; Weckhuysen, B.M.; Regalbutto, J.R. *J. Catal.* **2010**, *270*, 95-102.

#### 4.1. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo supõem-se uma informação muito valiosa que auxilia a compreender as influências do “efeito do suporte” nos catalisadores de Co-Ru para a SFT. Estes conhecimentos servirão para conduzir futuras investigações, encaminhadas a investigar estes sistemas catalíticos, e que poderiam derivar na competitividade industrial dos catalisadores de Co para a SFT.

Verificou-se que a identidade dos óxidos estudados como suportes determina as propriedades eletrônicas (poder eletro doador-receptor ou caráter ácido-básico segundo o conceito de Lewis) das fases suportadas. A análise do caráter ácido-básico resultou na seguinte ordem:  $\text{SmO}_x > \text{YO}_x > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_x > \text{TaO}_x > \text{WO}_x$ , em que o  $\text{SmO}_x$  apresentou o caráter mais básico com o parâmetro espectroscópico ( $\eta$ ) igual a 2,38 eV e o  $\text{WO}_x$  um forte caráter ácido de Lewis de 2,61 eV.

Os resultados da reação mostraram uma relação direta entre o caráter ácido-básico de Lewis do material de suporte e a atividade catalítica intrínseca dos átomos de cobalto expostos à superfície. A CTY (*Cobalt time yield*) e a seletividade a  $\text{C}_{13+}$  mostraram melhores resultados para valores intermediários de  $\eta$  ( $\text{TiO}_x@AO$ ,  $\eta = 2,50$  eV), ou seja, caráter ácido-básico intermediário.



## 5. NOVO SISTEMA CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

## 5.1. INTRODUÇÃO

Como se observa no capítulo de revisão da literatura, o contato entre os metais nos catalisadores baseados em Cu para a reação de Síntese de Metanol é o ponto principal para um bom desempenho e resultado na reação. Assim, é evidente que se necessitam novos sistemas catalíticos avançados que consigam lograr maior contato entre o metal principal (Cu) e os óxidos promotores conduzindo a catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis.

Na literatura foram publicados alguns trabalhos em que a localização de nanopartículas metálicas ou em forma de óxidos nos canais de materiais mesoporosos ordenados revelaram-se como uma boa estratégia para realizar estudos fundamentais (KHODAKOV et al, 2002; BERG, VAN DEN et al, 2006, 2009; SIETSMA et al, 2007; POLARZ et al, 2008) e, mostraram ótima atividade catalítica (TAGUCHI; SCHÜTH, 2005; BERG, VAN DEN et al, 2009; PRIETO; MARTÍNEZ; MURCIANO; et al, 2009).

Entre as razões pelas quais esta estratégia de preparo dos catalisadores ser tão bem-sucedida pode-se destacar o controle do tamanho das nanopartículas metálicas e, também, a redução da desativação por sinterização das fases ativas devido ao impedimento estérico a que estão submetidas as nanopartículas localizadas no interior dos mesoporos da matriz de sílica SBA-15.

Como o efeito promotor de ZnO em Cu é essencial para catalisadores mais ativos, é razoável pensar que a utilização de métodos de preparo que permitam o controle em nível molecular a interface Cu-ZnO, também irá maximizar o número de centros ativos na formação de metanol e, por conseguinte, a atividade catalítica. A princípio, isso poderia ser conseguindo com a localização das fases ativas (Cu e óxidos promotores, ZnO e ZrO<sub>2</sub>) no interior de materiais mesoporosos estruturados, no qual haverá maior superfície de contato entre ambas as fases.

Considerando esta estratégia, neste capítulo foram empregadas três metodologias diferentes na tentativa de forçar a localização simultânea de cargas metálicas de espécies de Cu e Zn (Cu+Zn = 30 %p) e Zr em diferentes concentrações (0-15 %p), nos canais da matriz de sílica mesoestruturada SBA-15. Na literatura praticamente não existem precedentes da incorporação simultânea dos precursores Cu e Zn, no interior dos canais da SBA-15 mediante

esta metodologia, apenas foi encontrado o estudo de GARCÍA-TRENCO e MARTÍNEZ (2013), contudo, a incorporação de precursores de Cu, Zn e Zr ainda não foi relatada.

Posteriormente os catalisadores serão caracterizados e submetidos a reação de Síntese de Metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> com o objetivo de compreender o sistema Cu/Zn/Zr e de avaliar a atividade catalítica dos catalisadores em presença da influência do Zr.

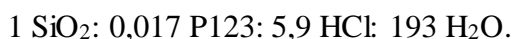
## **5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **5.2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS E CATALISADORES**

Os reagentes comerciais empregados nos procedimentos experimentais ao longo do presente trabalho de tese foram utilizados na forma a qual foram adquiridos, ou seja, sem aplicar tratamentos posteriores.

#### **5.2.1.1. SÍNTESE DO SUPORTE MESOESTRUTURADO SBA-15**

A síntese dos suportes mesoestruturado do tipo SBA-15 foi realizada ajustando alguns parâmetros segundo a publicação de Zhao e colaboradores (1998). Os reagentes empregados foram silicato de tetraortoetila (TEOS, Merk) como fonte de silício e como agente micelante o copolímero tribloco não iônico Pluronic 123 (P123, Aldrich, PM = 5800 g/mol), e HCl 37 %p (Scharlab). A composição molar do gel de síntese corresponde as seguintes proporções:



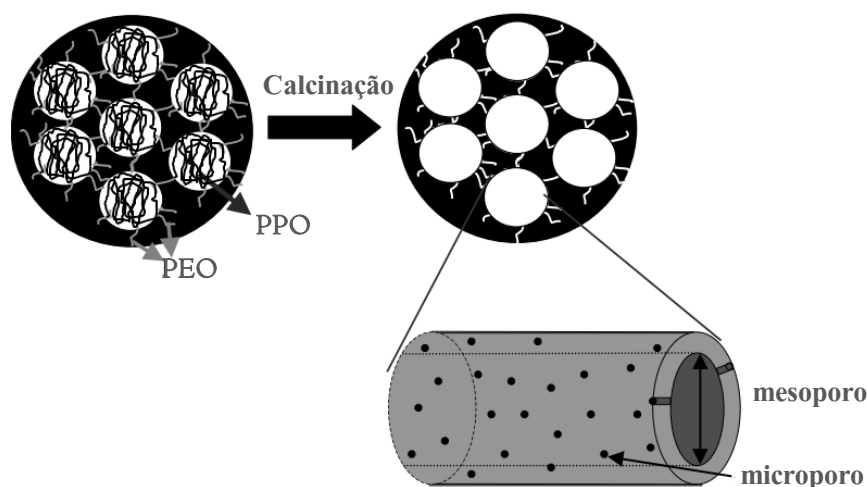
Para realizar a síntese, inicialmente dissolveu-se P123 em uma dissolução aquosa de ácido clorídrico (HCl) em um banho a 35°C, durante 2 horas. A continuação, adicionou-se o TEOS e a solução resultante agitou-se durante 20 horas a temperatura de 35°C.

Posteriormente a mistura resultante foi transferida para potes de polipropileno e submetida ao procedimento de síntese hidrotermal em estático a temperatura de 100°C durante 48 horas. Depois do tempo transcorrido o material formado foi filtrado e lavado com água destilada e seco a 100°C durante 12 horas. Para finalizar, foi realizada a calcinação para a

retirada da matéria orgânica contida no mesmo, empregando fluxo de ar de  $\pm 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  durante 5 horas (rampa térmica de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Na Figura 24 mostra-se uma representação do suporte SBA-15 no qual se observam os típicos canais ordenados.

**Figura 24:** Esquema representativo da SBA-15 antes e depois da calcinação.



PEO: poli (óxido de etileno) e PPO: poli (óxido de propileno).

Fonte: Adaptado de MEYNEN et al, (2009)

### 5.2.1.2. INCORPORAÇÃO DO SISTEMA METÁLICO NA MATRIZ SBA-15

Foram preparados catalisadores para a síntese de metanol baseados na incorporação do sistema catalítico Cu/ZnO ou Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> na matriz sílica SBA-15. Para isso foi empregado os métodos conhecidos como ADP (*Ammonia Driving Deposition-Precipitation*) adaptado de Guo e colaboradores (2009) e García-Trenco e Martínez (2013), HDP (*Homogeneous Deposition Precipitation*) adaptado de Wang e colaboradores (2014) e PD (*Precipitation-Deposition*) adaptado de Frusteri e colaboradores (2015).

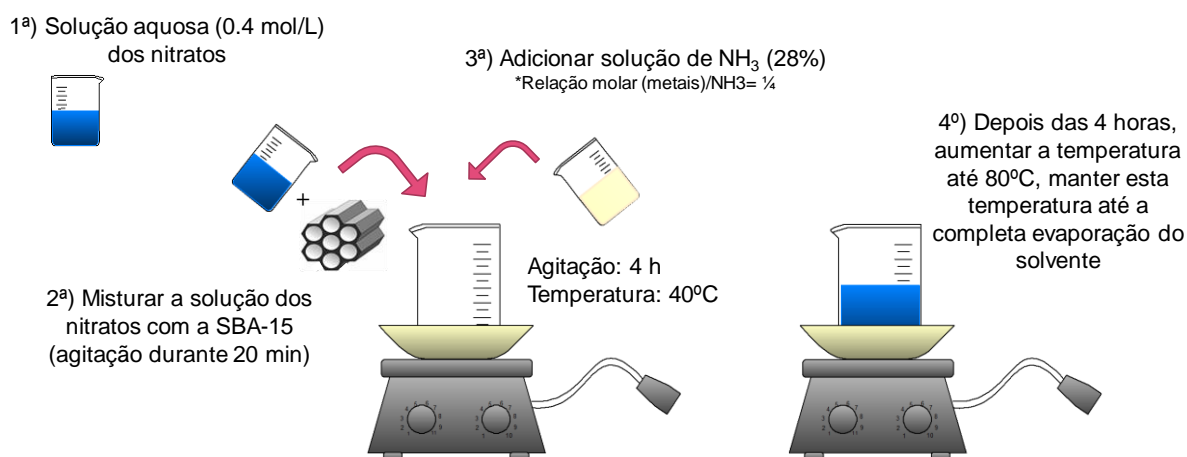
As quantidades utilizadas dos nitratos de Cu e Zn (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $\geq 99\%$ , Aldrich) foram correspondentes para obter uma relação mássica nominal Cu/Zn de 2 (20 %p de Cu e 10 %p Zn), em todos os catalisadores. Já o conteúdo metálico nominal de Zr variou-se de 0-15 %p.

A continuação, serão descritos os procedimentos de incorporação metálica realizados:

### **Incorporação pelo Método ADP (Ammonia Driving Deposition-Precipitation)**

Neste método uma solução aquosa (0,4 mol/L) contendo os precursores metálicos Cu/Zn ou Cu/Zn/Zr foi preparada. A esta solução foi adicionada a matriz de sílica SBA-15 e mantida sob agitação durante 20 minutos ou até obter uma pasta homogênea. Logo após foi acrescentada uma solução de NH<sub>3</sub> (28%) e mantido sob agitação durante 4 horas a temperatura de 40 °C, onde a relação molar (metais)/NH<sub>3</sub> é de ¼ e pH inicial entre 11-12. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 80 °C e mantida até a completa evaporação do solvente (Figura 25). A amostra foi seca a 60-80 °C durante 12 horas e calcinada empregando fluxo de ar de  $\pm 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de 550 °C durante 5 horas (rampa térmica de 1 °C/min). Reagentes usados: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O da Aldrich ( $\geq 99\%$ ), solução de hidróxido de amônio 28 % NH<sub>3</sub> base (Aldrich).

**Figura 25:** Esquema do preparo dos catalisadores pelo método ADP.



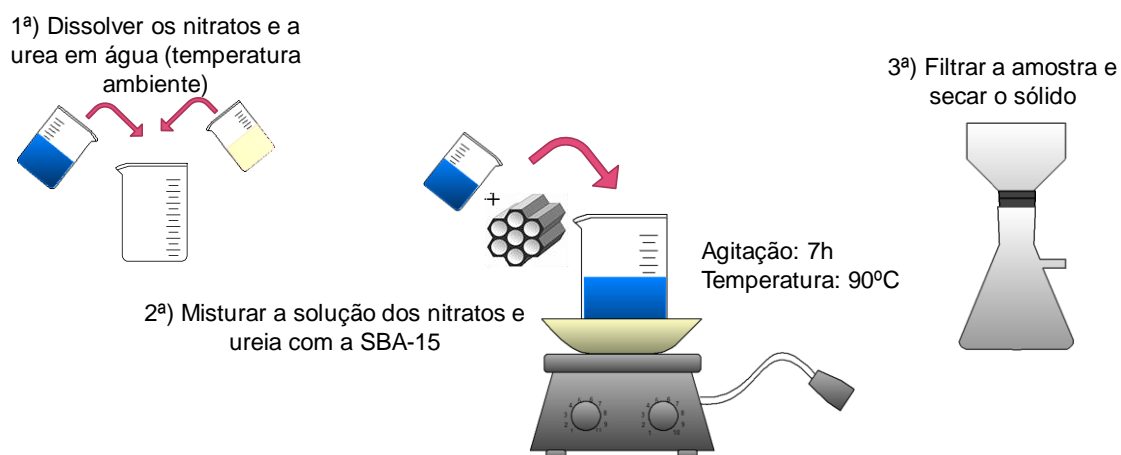
Exemplo do procedimento de incorporação para o catalisador Cu/Zn (20%Cu/10%Zn): para o preparo da solução aquosa dos metais foram misturados 5,4 g de nitrato de Cu e 3,25 g de nitrato de Zn em 80 mL de água destilada. A esta solução foi adicionada 5 g da SBA-15 e mantida sob agitação durante 20 minutos ou até obter uma pasta homogênea. Logo após foi acrescentado lentamente 8,2 g de uma solução de NH<sub>3</sub> (28%) e mantido sob agitação durante 4 horas a temperatura de 40 °C, onde a relação molar (metais)/NH<sub>3</sub> é de ¼ e pH inicial entre 11-

12. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 80 °C e mantida até a completa evaporação do solvente. A amostra foi seca a 60-80 °C durante 12 horas e calcinada empregando fluxo de ar de  $\pm 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de 550 °C durante 5 horas (rampa térmica de 1 °C/min).

### Incorporação pelo Método HDP (Homogeneous Deposition Precipitation)

Foi preparada uma solução aquosa contendo os precursores metálicos de Cu/Zn ou Cu/Zn/Zr e, adicionada a ureia (quantidade  $\pm 5$  vezes em excesso de OH para a precipitação de todos os metais) em temperatura ambiente. Após a mistura estar homogênea foi adicionada a matriz de sílica SBA-15 para formar uma suspensão e a temperatura aumentada para 90 °C, a suspensão foi mantida sob agitação durante 7 horas (vide Figura 26). Ao término das 7 horas a amostra foi filtrada e seca a 60-80°C durante 12 horas e calcinada, empregando fluxo de ar de  $\pm 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de 450 °C durante 4 horas (rampa térmica de 1 °C/min). Reagentes usados:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  da Aldrich ( $\geq 99\%$ ) e ureia em pellets ( $\geq 90\%$ ) Aldrich.

**Figura 26:** Esquema do preparo dos catalisadores pelo método HDP.



Exemplo do procedimento de incorporação para o catalisador Cu/Zn/Zr (20%Cu/10%Zn/3%Zr): para o preparo da solução aquosa dos metais foram misturados 5,8 g de nitrato de Cu, 3,5 g de nitrato de Zn e 0,98 g de oxinitrato de zircônio em 112 mL de água

destilada. 13,4 g de ureia foram dissolvidos em 112 mL de água destilada e adicionados à solução aquosa dos metais (temperatura ambiente). À solução formada contendo os metais e a ureia foram adicionados 5 g da SBA-15 e a temperatura aumentada para 90 °C. A suspensão formada foi mantida sob agitação durante 7 horas (pH = 6,5-7,0). Ao término a amostra foi filtrada e seca a 60-80 °C durante 12 horas e calcinada, empregando fluxo de ar de  $\pm 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de 450°C durante 4 horas (rampa térmica de 1 °C/min).

#### **Incorporação pelo Método PD (Precipitation-Deposition)**

Uma solução de carbonato de amônia -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  - contendo a matriz de sílica foi preparada (em excesso). Outra solução aquosa de 50 mL contendo os nitratos precursores (Cu/Zn ou Cu/Zn/Zr) foi preparada, e adicionada gota a gota na solução contendo a matriz de sílica a 70 °C. Juntamente com a solução contendo os nitratos foi gotejada uma solução aquosa de 50 mL de carbonato de amônia para garantir a formação de carbonatos e mantido sob agitação durante 2 horas. O pH foi mantido na faixa de 7-7,5 (Figura 27). Durante o passo de precipitação a solução possuía uma cor azul intensa e depois da precipitação adquiriu cor azul céu. Após as 2 horas a amostra foi filtrada, lavada com água quente e seca a 60-80 °C durante 12 horas e calcinada, empregando fluxo de ar de  $\pm 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de 400°C durante 4 horas (rampa térmica de 1°C/min). Reagentes usados:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  da Aldrich ( $\geq 99\%$ ) e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  30 %  $\text{NH}_3$  base (Aldrich).

Exemplo do procedimento de incorporação para o catalisador Cu/Zn (20%Cu/10%Zn). Para este procedimento foram preparadas três soluções:

1ª solução: 9,2 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foram dissolvidos em 500 mL de água destilada em temperatura ambiente;

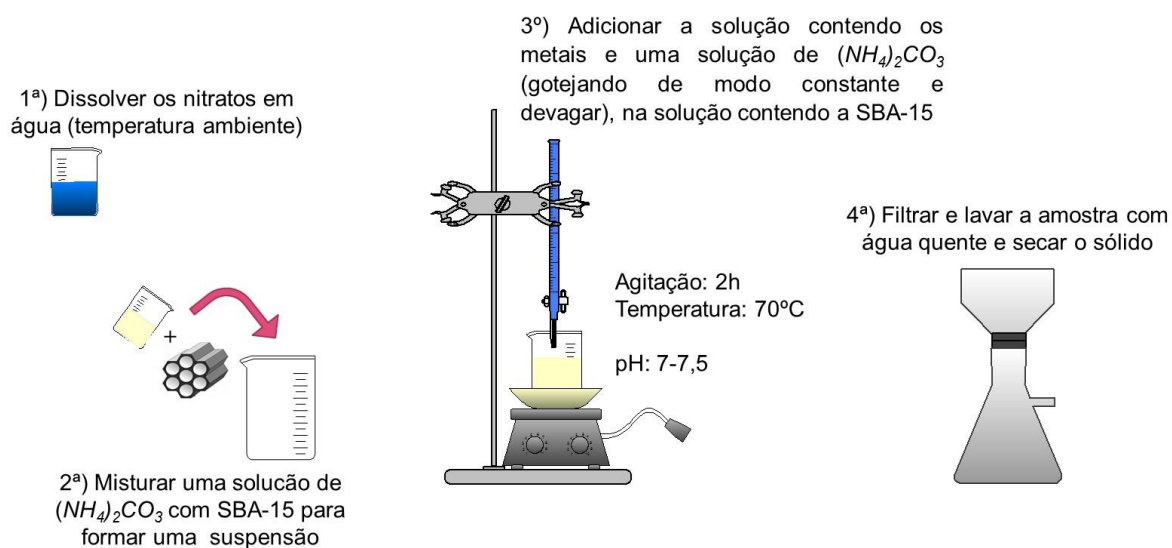
2ª solução: 5,4 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e 3,25 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  foram dissolvidos em 50 mL de água destilada a temperatura ambiente;

3ª solução: 2,3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foram dissolvidos em 50 mL de água destilada em temperatura ambiente.

Primeiramente 5 g da SBA-15 foi adicionada a solução de 500 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (solução 1) e aquecida até 70 °C. Logo após foi adicionado lentamente (gota a gota) a solução de 50 mL contendo os metais (solução 2) e a solução de 50 mL contendo o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (solução 3), simultaneamente. Após o término da adição das duas soluções à solução contendo

a SBA-15, a mistura foi mantida em agitação durante 2 horas a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o pH foi mantido na faixa de 7-7,5. A amostra foi filtrada, lavada com água quente e seca a  $60\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas e calcinada, empregando fluxo de ar de  $\pm 150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  a temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas (rampa térmica de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

**Figura 27:** Esquema do preparo dos catalisadores pelo método PD.



A fim de comparar os métodos selecionados (ADP, HDP e PD) com um método convencional de incorporação de cargas metálicas sobre o suporte, foi preparada uma amostra empregando o método de impregnação a volume de poro sobre o suporte SBA-15, com as quantidades correspondentes dos nitratos de Cu e Zn para obter uma relação mássica nominal de Cu/Zn de 2 e um conteúdo metálico (Cu+Zn) de 30 % em peso. A impregnação foi realizada em três etapas consecutivas empregando uma secagem intermediária a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora. Depois da terceira impregnação, a amostra foi seca a  $60\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e calcinada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  em fluxo de ar de  $\pm 150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  durante 4 horas (rampa térmica de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). A nomenclatura empregada para esta amostra foi VCZ/S15.

Na Tabela 3: Condições de cada metodologia de incorporação empregada. mostra-se as condições empregadas para cada metodologia de incorporação empregada.

**Tabela 3:** Condições de cada metodologia de incorporação empregada.

<b>Método</b>	<b>Agente precipitante</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Lavagem</b>	<b>Secagem</b>	<b>Calcinação</b>
ADP	Solução de NH <sub>3</sub> (28%)	Início: 40°C Término: 80°C	Evaporação do solvente	60-80 °C overnight	550°C/5 horas (1°C/min) em ar
HDP	Ureia	90°C	Filtração sem lavagem	60-80 °C overnight	450°C/4 horas (1°C/min) em ar
PD	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70°C	Filtração e lavagem com água quente	60-80 °C overnight	400°C/4 horas (1°C/min) em ar
VP	-	Temperatura ambiente	-	60-80 °C overnight	400°C/4 horas (1°C/min) em ar

### 5.2.1.3. NOMENCLATURA DOS CATALISADORES

Os materiais foram preparados considerando um conteúdo metálico Cu+Zn ou Cu+Zn+Zr. A nomenclatura e o conteúdo metálico estão descrito na Tabela 4, em que se observa: XCZ/S15 (para os catalisadores de Cu/Zn, livre de Zr) ou XCZZY/S15 (para os catalisadores promovidos por ZrO<sub>2</sub>, Cu/Zn/Zr), onde:

- a primeira letra X se refere ao método (A = ADP, H = HDP, P = PD e V = VP),
- a segunda e terceira letras (CZ) aos elementos C = Cu e Z = Zn;
- a quarta letra (Z) ao elemento Z = Zr;
- e a letra Y se refere a porcentagem de Zr, e
- /S15 que se refere ao suporte SBA-15.

**Tabela 4:** Resumo do conteúdo metálico e nomenclatura dos catalisadores

<b>Método</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Nomenclatura</b>
ADP (Ammonia Driving Deposition-Precipitation)	20% Cu/10% Zn	ACZ/S15
	20% Cu/10% Zn/3% Zr	ACZZ3/S15
	20% Cu/10% Zn/6% Zr	ACZZ6/S15
	20% Cu/10% Zn/12% Zr	ACZZ12/S15
HDP (Homogeneous Deposition Precipitation)	20% Cu/10% Zn	HCZ/S15
	20% Cu/10% Zn/3% Zr	HCZZ3/S15
	20% Cu/10% Zn/6% Zr	HCZZ6/S15
	20% Cu/10% Zn/12% Zr	HCZZ12/S15
PD (Precipitation-Deposition)	20% Cu/10% Zn	PCZ/S15
	20% Cu/10% Zn/3% Zr	PCZZ3/S15
	20% Cu/10% Zn/8% Zr	PCZZ8/S15
VP (Impregnação a Volume de Poros)	20% Cu/10% Zn	VCZ/S15

## 5.2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares. A seguir se comenta o princípio de cada técnica bem como, as condições das análises e os equipamentos empregados.

### 5.2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ (XRD)

A técnica difração de raios-X é baseada na análise da radiação difratada por um sólido sobre o qual se incide com um feixe de raios X monocromáticos com um ângulo variável. O comprimento de onda dos raios X ( $\sim 1\text{\AA}$ ) é da ordem de grandeza do espaçamento interplanar da maioria das estruturas cristalinas, causando fenômenos de dispersão. A difração se produz como consequência das interferências construtivas devido à periodicidade cristalina da amostra. Para cada linha de difração, o ângulo de incidência da radiação é relacionado com o

espaçamento interplanar da periodicidade cristalina de acordo com a equação de Bragg (5.1) (CULLITY; STOCK, 1956):

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (5.1)$$

Onde  $n$  é um número inteiro ( $n=1,2,3,\dots$ ),  $d$  é a distância entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller ( $h,k,l$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X.

Esta técnica tem sido utilizada neste estudo para identificar as fases cristalinas dos óxidos metálicos e de metal suportado, e para estimar quantitativamente o tamanho médio de cristalito do metal suportado. A este respeito, a largura para adquirir sinais de difração de raios X é devido as imperfeições na estrutura cristalina da fase estudada. O nível de imperfeição da estrutura relaciona-se principalmente com o tamanho dos cristais, de modo que cristais menores resultam em sinais de difração mais largas. A aplicação deste conceito para o estudo do tamanho de cristalito foi realizada por meio da equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), que refere-se a largura do pico de difração a metade de sua intensidade máxima (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), com o tamanho médio de cristalito, de acordo com a equação 5.2:

$$d_{\text{cristal}} = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (5.2)$$

onde  $\kappa$  é um fator geométrico interpretável como a suporta esfericidade dos cristais,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5405 Å para a linha  $K\alpha$ -Cu, empregado neste trabalho) e FWHM e  $\theta$  são a largura a metade da intensidade máxima (corrigida pela largura do pico instrumental) e a posição do sinal de difração analisada, respectivamente.

Os difratogramas de raios X das amostras em pó foram adquiridos, de forma geral, a temperatura ambiente, em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, utilizando-se uma fonte de radiação de Cu- $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com um filtro de níquel, com voltagem de 30kV e corrente 10mA, utilizando um detector Lynxeye. Os dados foram coletados na faixa de ângulo  $2\theta = 0,5-65^\circ$  empregando um incremento de  $0,01^\circ$  por passo durante a varredura.

Ao mesmo tempo, combinou-se a técnica de difração de raios X em pó com um tratamento de redução com H<sub>2</sub> *in situ* (H<sub>2</sub>-DRX). As medidas foram realizadas em geometria de Bragg-Bretano empregando um difratômetro X'Pert PRO da PANalytical equipado com um detector PANalytical X'Celerator. Usou-se radiação de raios X de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0,5$ ), e uma voltagem e intensidade de tubo de 45 Kv e 40 mA, respectivamente. A longitude do braço do goniômetro foi de 240 mm, e utilizou-se uma abertura fixa de  $1/4^\circ$ . A faixa de medida foi de  $15,0^\circ$  a  $60,0^\circ$  ( $2\theta$ ), com um passo de  $0,017^\circ$  ( $2\theta$ ) e um tempo de medida de 200 segundo por passo.

Para a realização das medidas de redução *in situ* as amostras foram introduzidas em uma câmara de reação Anton-Paar XRK-900 acoplada ao difratômetro, e tratadas com um fluxo de 60 mL/min de hidrogênio ao 10% em nitrogênio. A continuação aqueceu-se a amostra até  $250^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Uma vez alcançada esta temperatura mediu-se dois difratogramas de forma sucessiva para assegurar-se de que a reação havia ocorrido completamente, utilizando-se o segundo para o cálculo de tamanho de Cu<sup>0</sup>.

O tamanho médio de cristalito determinado para a fase CuO obtêm-se aplicando a equação de Scherer sobre a difração a  $38,8^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondente ao plano (111). Por outro lado, o tamanho de cristalito da fase Cu<sup>0</sup> determinou-se a partir da difração a  $43,1^\circ$  ( $2\theta$ ) pertencente ao plano (111). Em ambos os casos, a altura do pico instrumental se determinou previamente empregando um padrão de LaB<sub>6</sub>, e se assumiu um fator de forma de  $k = 0,9$ .

#### 5.2.2.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A técnica de adsorção de gases se fundamenta no estudo dos fenômenos de adsorção e dessorção gás-sólido para obter informações sobre as propriedades texturais do adsorvente. A interpretação das isotermas de adsorção-dessorção empregando as propriedades geométricas do adsorbato e a modelização matemática dos fenômenos superficiais que determinam a termodinâmica dos processos de adsorção e dessorção permite obter informação acerca da superfície específica aparente, o diâmetro dos poros e o volume de poro do sólido estudado.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram registradas a  $-196^\circ\text{C}$  em um equipamento Micrometrics ASAP 2020. As amostras, aproximadamente 200 mg, foram

tratadas a vácuo antes das medidas de adsorção e a temperatura empregada neste pré-tratamento foi de 200°C durante 8 horas.

A superfície específica aparente foi calculada utilizando o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T) (BRUNAUER et al, 1938). O volume de microporos se obteve a partir do gráfico t-plot empregando espessor estatístico de adsorbato de Harkins-Jura (HARKINS; JURA, 1944). A distribuição de diâmetro de poro, assim como o diâmetro médio de poro se obtiveram mediante o modelo Barret-Joyner-Halenda (B.H.J) (BARRETT et al, 1951) aplicado sobre um ramo de adsorção da isoterma.

### **5.2.2.3. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA**

#### **5.2.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)**

A técnica de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) emprega transdução dos elétrons secundários emitidos por uma amostra, ao ser submetida a um feixe de elétrons acelerados em um campo elétrico, para construir uma imagem da morfologia superficial da amostra analisada.

A técnica FESEM (*Field-Emission Scanning Electron Microscopy*) baseia-se nos mesmos princípios da técnica SEM, mas o catodo de emissão de campo permite obter um feixe de elétrons mais estreito, o que dá lugar a diferentes vantagens, entre as quais se destacam uma maior resolução de imagem, assim como evitar problemas associados a carga e danos sobre a amostra. Neste presente trabalho, foi utilizado FESEM para conhecer a morfologia de partícula dos suportes mesoestruturado SBA-15.

Uma fina camada da amostra em pó foi depositada sobre uma fita de carbono fixada no porta-amostra do equipamento. As medidas de microscopia eletrônica de varredura das amostras em pó (sem nenhum recobrimento) foram registradas em um equipamento Ultra 55 (Zeiss) operando a 3,0 kV.

#### 5.2.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (STEM)

A técnica de STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) gera uma imagem de contraste, de resolução a escala nanométrica, a partir dos elétrons transmitidos através de uma amostra ultrafina situada no caminho de um feixe de elétrons acelerados. Esta técnica foi empregada no trabalho para conhecer a estrutura mesoporosa do suporte SBA-15, assim como para estudar o tamanho, morfologia e localização das nanopartículas metálicas.

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um microscópio JEOL JEM 2100F operando a 200 kV, capaz de realizar as microanálises das amostras por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX).

As amostras foram preparadas por suspensão do sólido em etanol e tratamento em ultrassom durante 3 minutos. Posteriormente, a amostra foi deixada decantar durante 1 minuto e se extraiu uma gota da parte superior da mesma, que se depositou sobre uma lamina de cobre (300 mesh) recoberta por uma camada vazada de carbono (*holey carbon film*).

#### **5.2.2.4. ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)**

A composição química dos catalisadores foi determinada por ICP-OES em um equipamento *Varian 715-ES*. As amostras sólidas em pó (aproximadamente 20-30 mg) foram dissolvidas em uma mistura de HNO<sub>3</sub>:HF:HCl com proporções volumétricas 1:1:3. Em todos os casos, a reta de calibração foi adequada a concentração aproximada prevista de analito e determinada utilizando dissoluções padrões (Aldrich).

#### **5.5.2.5. REDUÇÃO COM H<sub>2</sub> À TEMPERATURA PROGRAMADA (H<sub>2</sub>-TPR)**

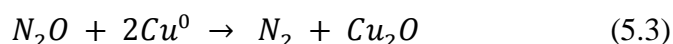
A técnica de redução termoprogramada com H<sub>2</sub>, mais comumente conhecida como H<sub>2</sub>-TPR (*temperature-programmed reduction*), geralmente é utilizada para estudar a redutibilidade dos óxidos metálicos tanto na sua forma mássica (*bulk*) como suportado. Em

todos os casos, os experimentos foram realizados em um equipamento *Autochem 2910 (Micrometrics)*.

O comportamento de redução das espécies de CuO obtidas para as amostras foi determinada por H<sub>2</sub>-TPR. Para isso 30-50 mg de amostra na granulometria 0,25-0,42 mm foram tratadas inicialmente em fluxo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, o fluxo de Ar foi substituído por uma mistura de 10 %vol. H<sub>2</sub>/Ar (50 mL/min), e a temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente até 900 °C na velocidade de 10 °C/min. Abaixo do reator foi colocado uma trampa de 2-propanol/N<sub>2</sub>(l) para reter a água formada nas reduções, foi registrado o consumo de H<sub>2</sub> em um detector de condutividade térmica (TCD), previamente calibrado utilizando a redução de uma amostra estandar CuO como referência.

#### **5.2.2.6. CROMATOGRAFIA FRONTAL REATIVA COM N<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>O-RFC).**

Para a determinação da superfície metálica de Cu<sup>0</sup> usualmente se emprega a técnica N<sub>2</sub>O-RFC (*Reactive Frontal Chromatography*). Esta técnica, desenvolvida por (CHINCHEN et al, 1987) baseia-se na decomposição de moléculas de N<sub>2</sub>O sobre a superfície de Cu<sup>0</sup> mediante a seguinte reação (equação 5.3):



A temperatura na qual é realizada a reação (geralmente em torno de 60°C), considera-se que o N<sub>2</sub>O reaciona seletivamente com a camada superficial de Cu<sup>0</sup> dando lugar a Cu<sub>2</sub>O, assim determinando a quantidade de N<sub>2</sub>O consumida e a estequiometria da equação 5.3, é possível determinar o número de átomos de Cu<sup>0</sup> na superfície do catalisador.

As medidas de N<sub>2</sub>O-RFC foram realizadas em um equipamento *Autochem II (Micrometrics)* acoplado a um espectrômetro de massas (*Omnistar from Balzers Instruments*). Para isso, 100-130 mg de amostra (tamanho de partícula de 0,25-0,42 mm) foi reduzida a temperatura de 250 °C durante 10 horas, empregando uma rampa de aquecimento de 2 °C/min num fluxo 10 %vol. H<sub>2</sub>/Ar. Posteriormente, foi reduzida a temperatura até

60 °C e foi introduzido um fluxo de He (100 mL/min) durante 60 min sendo a mistura H<sub>2</sub>/Ar retirada completamente do sistema. Finalmente, foi introduzido um fluxo de 10 mL/min de composição 2 %N<sub>2</sub>O/He durante 30 min, observando se após este tempo não foram produzidos câmbios nos sinais monitorados m/z = 44 e 28 correspondentes ao N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, respectivamente. A superfície metálica de Cu<sup>0</sup> foi determinada a partir da quantidade de N<sub>2</sub>O reacionada considerando a estequiometria de reação N<sub>2</sub>O:Cu de 1:2 e assumindo um valor de 1,46 x 10<sup>19</sup> átomos de Cu/m<sup>2</sup> para a densidade atômica do cobre (DELL et al, 1953), de acordo com a equação 5.4:

$$SA_{Cu^0} = \frac{n_{N_2O}}{g_{cat}} \cdot \frac{2 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol N}_2\text{O}} \cdot d_{Cu} \quad (5.4)$$

Mediante esta técnica, se estimou a dispersão metálica de Cu (D(Cu<sup>0</sup>)) a partir do valor de moles de átomos de cobre presentes na superfície e os moles de átomos de cobre presentes nas amostras (determinado por ICP-OES), equação 5.5:

$$D(Cu^0)\% = \frac{\text{moles de átomos de cobre na superfície}}{\text{moles de átomos de cobre na amostra}} \cdot 100 \quad (5.5)$$

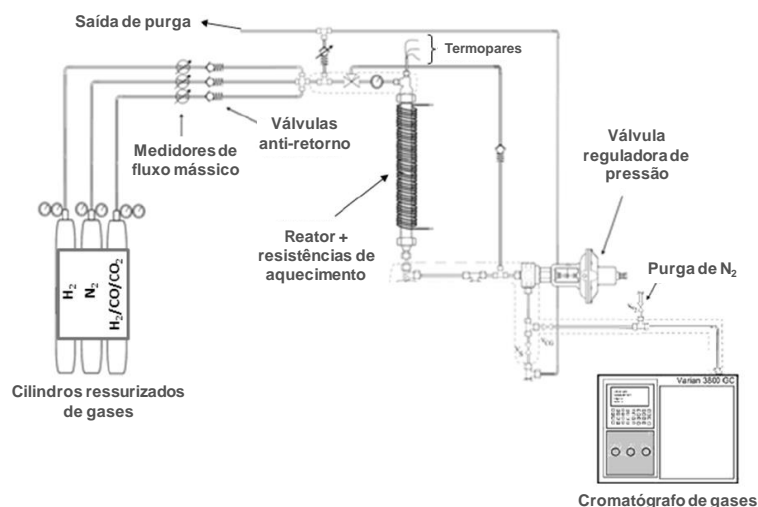
### 5.2.3. TESTES CATALÍTICOS

#### 5.2.3.1. SISTEMA DE REAÇÃO

##### 5.2.3.1.1. Sistema de reação para os testes de Síntese de Metanol

Os ensaios catalíticos de síntese de metanol foram realizadas em um reator de leito fixo, desenhado e construído pelo Instituto de Tecnologia Química (LÓPEZ, 2004; PRIETO, 2010). A Figura 27 apresenta um esquema simplificado do reator e do restante dos elementos do sistema de reação.

**Figura 28:** Esquema simplificado do sistema de reação empregado para os ensaios de síntese de metanol.



Fonte: Adaptado de GARCÍA-TRENCO (2013)

O sistema de reação pode dividir-se em três partes: alimentação, reação e análise dos produtos, tal e como se detalha a continuação.

A zona de alimentação consta de três fluxômetros mássicos para gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e a mistura de reação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar), com três válvulas antiretorno de gases, um manômetro hidráulico, uma chave de três vias e uma válvula de segurança conectada com uma saída de purga. Os gases são fornecidos mediante cilindros de alta pressão (Abelló- Linde) conectados diretamente aos fluxômetros.

A calibração dos fluxômetros foi realizada a pressão atmosférica e a temperatura ambiente, empregando um borbulhador calibrado que permite obter uma medida da velocidade de deslocamento linear de bolhas geradas pela passagem do gás através de uma coluna de água contendo um surfactante. Durante a calibração, a pressão dos gases dos fluxômetros se manteve em 1,0 MPa, de modo que esta diferença de pressão ( $\Delta P$ ) entre os dois extremos dos fluxômetros manteve-se, posteriormente, nas condições de trabalho dos mesmos, isto é, quando o reator se encontra pressurizado. A resposta dos fluxômetros é linear em toda a faixa de fluxos empregado para realizar a calibração.

A zona de reação consta, por um lado, de um reator tubular de leito fixo de 10,0 mm de diâmetro interno, fabricado em aço inoxidável 310 e, por outro lado, de uma linha de

*by-pass* que permite desviar os gases alimentados evitando que circulem pelo reator. O reator é aquecido por duas resistências de 600W de potência, controladas de forma independente por dispositivos eletrônicos (*Philips KS40*) com ajuste de PID. A linha de *by-pass* está conectada diretamente com a válvula de regulação de pressão BPR (*Back Pressure Regulator*). No interior do reator encontra-se uma bainha para termopares, fabricada em aço inoxidável 316, de 3 mm de diâmetro externo, que percorre o reator longitudinalmente ao longo do seu eixo central. Em seu interior colocaram-se três tipos de termopares tipo K (liga *Inconel® 600*, diâmetro 0,05 mm) de forma que o extremo de medida dos mesmos encontra-se equidistante ao longo de toda a extensão do leito catalítico. Os termopares superior e inferior correspondem com o ponto de medida dos sistemas de controle PID associados com as resistências aquecedoras superior e inferior, respectivamente. Em contraste, o termopar central não é incorporado em qualquer circuito completo de controle e é utilizado como uma sonda móvel para registrar o perfil longitudinal de temperatura ao longo do leito catalítico a qualquer hora da operação. Este sistema de controle de temperatura por dois pontos, permite realizar a reação de conversão da mistura reativa  $H_2/CO_2$  praticamente na ausência de gradientes longitudinais de temperatura, apesar da forte exotermicidade da reação.

Por último, a zona de análise dos produtos de reação compreende, em primeiro lugar, a válvula de controle de pressão pneumática BPR, uma linha que conecta o sistema reativo com o equipamento de cromatografia de gases, o cromatógrafo de gases e uma linha de purga.

Com o propósito de evitar a condensação de qualquer produto, todas as linhas desde o reator até o cromatógrafo mantem-se aquecidas na faixa de temperaturas de 175-200 °C. Por sua vez, dispõe de uma linha auxiliar de  $N_2$  de baixa pressão que se emprega para purgar a linha que conecta a válvula de regulação de pressão do sistema reativo com o cromatógrafo de gases.

Em termos de segurança, o sistema de reação completo encontra-se no interior de um involucro de metal que conta com um sistema de extração contínuo. Por outro lado, o laboratório conta com um detector de CO fixo (*Drager Regard-1*) de uma sensibilidade de 1 ppm e um sensor de CO pessoal (*Drager Micropac St-Ds*) com uma sensibilidade de 6 ppm.

### 5.2.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS CATALÍTICOS

#### a) Leito catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando 0,75 g de catalisador de tamanho granulométrico de 0,25-0,42 mm, diluídos com grânulos de SiC (Carlo Erba) na granulometria 0,60-0,80 mm até um volume total do leito de 6,6 cm<sup>3</sup>. O leito catalítico repousa sobre uma manta de lã de vidro compactada com espessura de 0,5 cm. A fim de assegurar a homogeneidade do leito catalítico e evitar diferenças na concentração volumétrica local de catalisador ao longo do mesmo, que poderiam ser fontes de pontos quentes nas regiões com maior relação local de catalisador/SiC devido a exotermicidade das reações, a carga do leito foi realizada em diferentes etapas contendo misturas homogêneas de catalisador e SiC. Uma vez fechado o reator, é submetido a um teste de vedação, alimentando N<sub>2</sub> até uma pressão total de 5 MPa.

#### b) Ativação do catalisador e início dos ensaios

Para os experimentos de síntese de metanol, o protocolo que se emprega habitualmente em catalisadores formados pelo sistema ternário Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é realizada uma redução *in situ* em uma mistura 5 % vol. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou 5 % vol. H<sub>2</sub>/Ar (120 mL.min<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) a uma temperatura de 240-245 °C (rampa de aquecimento de 2 °C/min) durante 10 horas a pressão atmosférica (ZHANG et al, 1997; BALTES et al, 2008). Entretanto, para a ativação dos catalisadores que empregam o sistema Cu/ZnO suportado sobre a matriz de SBA-15, foi utilizada uma temperatura de redução de 250 °C durante 10 horas, com uma rampa de aquecimento 2 °C/min e fluxo de H<sub>2</sub> puro (150 ml/min).

Posteriormente, o reator foi resfriado até 95 °C na presença do fluxo de H<sub>2</sub> e foi alimentada no reator uma mistura contendo CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar com composição volumétrica de 22:68:10 (o que corresponde a uma relação molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de aproximadamente 3), e a pressão foi elevada gradualmente até 5,0 MPa. Finalmente, a temperatura do reator foi aumentada até 240 °C (4 °C/min), a qual os ensaios catalíticos foram realizados. Para os experimentos a velocidade espacial (GHSV, *Gas Hourly Space Velocity*) foi variada na faixa de 1,0 a 23,0 L<sub>syngas</sub>/(g<sub>cat</sub> . h).

### c) Ensaaios Catalíticos

Como tempo inicial de reação considerou-se o momento no qual se alcança a temperatura de ensaio, ou seja, 240 °C. Durante os primeiros minutos, uma vez alcançadas as condições de reação foi registrado o perfil de temperatura no leito catalítico. Nos experimentos que foram detectadas a presença de regiões cuja temperatura desviava mais que dois graus da temperatura de reação, foi modificada ligeiramente a posição longitudinal das resistências até conseguir um perfil térmico para a total longitude do leito catalítico, T: 240±2 °C.

O tempo de reação empregado foi um TOS (*time on stream*) de 8 horas, a cada hora durante o experimento a corrente de produtos gasosos que saem do sistema catalítico é desviada até o cromatógrafo de gases para análises on-line.

### d) Análise dos produtos

Para a análise dos produtos de reação foi utilizado um cromatógrafo de gases *Varian 450CG*, que possui um sistema de 3 colunas empacotadas, uma coluna capilar, um detector de condutividade térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), e um detector de ionização de chama (FID, *Flame Ionization Detector*).

O sistema de colunas (uma peneira molecular 13X e duas colunas *Porapak HaysepQ*) conectadas o detector TCD, permite separar e quantificar os gases permanentes (CO, CO<sub>2</sub>, Ar e CH<sub>4</sub>), assim como outros produtos de reação, tais como o CH<sub>3</sub>OH.

A coluna capilar (*CP-Sil 5 CB*, 25 m) conectada ao detector FID, permite analisar compostos oxigenados como CH<sub>3</sub>OH e DME, assim como hidrocarbonetos desde C<sub>1</sub> até C<sub>20</sub>, discriminando entre parafinas, isoparafinas, olefinas, isoolefinas e também álcoois de cadeia longa e outros compostos oxigenados. Todos os produtos de reação foram previamente identificados mediante a análise de padrões comerciais.

Os produtos analisados on-line com o sistema de reação foram injetados diretamente na forma gasosa mediante loops de injeção nos canais dos detectores TCD e FID.

A interpretação quantitativa dos resultados cromatográficos foi realizada em base a detecção de Ar como padrão interno no detector TCD. Assim, a conversão de CO<sub>2</sub> foi calculada

a partir das áreas cromatográficas para CO<sub>2</sub> e Ar (detector TCD) e a área cromatográfica para a análise dos gases de alimentação na ausência de reação (equação 5.6):

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{W_{CO_2}^{in} - W_{CO_2}^{out}}{W_{CO_2}^{in}} \cdot 100 = \frac{\left[ \frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{Alim.} - \left[ \frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{Análise}}{\left[ \frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{Alim.}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

onde  $X_{CO_2}$  é a conversão de CO<sub>2</sub> em %,  $W_{CO_2}$  representa a vazão molar de CO<sub>2</sub> a entrada (*in*) e de saída (*out*) do reator,  $A$  corresponde a área baixo o pico cromatógrafo de CO<sub>2</sub> ou Ar e os subíndices “*Alim.*” e “*Análise*” correspondem a corrente de alimentação (na ausência de conversão catalítica) e a corrente de análise durante o experimento catalítico, respectivamente.

Para o cálculo de vazão molar de cada um dos gases detectados no canal do TCD na saída do reator, foi tomada como referência a vazão molar de Ar introduzido na alimentação, de acordo a equação 5.7, para um composto  $i$  ( $i=CO, CO_2, CH_3OH$ ):

$$W_i^{out} = \left[ \frac{A_i/A_{Ar}}{f_{i(Ar)}} \right] \cdot W_{Ar}^{in} \quad (5.7)$$

onde  $f_{i(Ar)}$  é o fator de resposta molar, para o canal do TCD, do composto  $i$  relativo a Ar.

A vazão molar de cada um dos produtos de reação detectados no canal do detector FID foi calculada utilizando como base a vazão molar de CH<sub>3</sub>OH determinado no canal do detector TCD segundo a equação 5.7. Neste caso foi empregado o coeficiente das áreas cromatográficas no canal do FID, assim como o fator de resposta cromatográfico mássico, para o canal FID, do composto  $i$  relativo a CH<sub>3</sub>OH ( $f_{i(CH_3OH)}$ ) e os correspondentes pesos moleculares (PM) segundo a equação 5.8:

$$W_i^{out} = \left[ \frac{A_i/A_{CH_3OH}}{f_{i(CH_3OH)}} \right] \cdot \frac{PM_{CH_3OH}}{PM_i} \cdot W_{CH_3OH}^{out} \quad (5.8)$$

Os fatores de resposta relativos ao Ar para os compostos CO e CO<sub>2</sub> detectados no TCD foram obtidos experimentalmente injetando amostras gasosas desde os cilindros pressurizados contendo misturas certificadas dos gases (*Abelló-Linde*). Por outro lado, o fator de resposta de CH<sub>3</sub>OH relativo ao Ar foi determinado experimentalmente empregando uma corrente de Ar saturada em CH<sub>3</sub>OH a temperatura controlada mediante o emprego do saturador. Todos os fatores de resposta empregados no detector TCD foram calculados em base molar.

Entretanto, os fatores de resposta para os compostos oxigenados detectados no FID foram obtidos experimentalmente injetando amostras padrões líquidas contendo os referidos compostos (agrupados por semelhança química) e n-heptano (como referência), preparadas por pesagem e empregando compostos comerciais de pureza conhecida (>97%). A preparação das misturas padrões foi realizada em triplicata, em três proporções relativas diferentes, de modo que os fatores de respostas relativos ao n-heptano se obtiveram calculando a média dos três resultados experimentais ( $\sigma < 10\%$ ). Os fatores de resposta obtidos relativos do n-heptano foram convertidos em fatores de resposta relativos ao CH<sub>3</sub>OH empregando o valor  $f_{(\text{CH}_3\text{OH}(\text{n-heptano}))}$  determinado experimentalmente.

O cálculo da seletividade ao produto  $i$  em base de carbono em peso, realizou-se a partir dos fluxos molares de cada um dos produtos  $i$  à saída do reator e o número de átomos de carbono na molécula do produto  $i$  ( $N(C)_i$ ), de acordo com a equação 5.9:

$$S_i(\%) = \left[ \frac{W_i^{\text{out}} \cdot N(C)_i}{\sum_i (W_i^{\text{out}} \cdot N(C)_i)} \right] \cdot 100 \quad (5.9)$$

Para cada análise o balanço de carbono em peso (B.C.) calculou-se determinando os átomos de carbono que deixam o reator na forma de produtos e CO<sub>2</sub> não convertido, de acordo com os cálculos cromatográficos, e comparando este resultado com o fluxo em peso de carbono alimentado como CO<sub>2</sub> na mistura de reativos, de acordo com a equação 5.10:

$$B.C.(\%) = \left[ \frac{\sum_i (W_i^{\text{out}} \cdot N(C)_i) + W_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{W_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \right] \cdot 100 \quad (5.10)$$

Os balanços de carbono resultantes para as análises no cromatógrafo para os experimentos de síntese do metanol foram de  $100\pm 2\%$  em todos os casos.

### **5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, os resultados serão apresentados e discutidos em relação ao efeito de promoção do zircônio e aos três métodos de síntese empregados para a confecção dos catalisadores e como esses métodos influenciaram nas características finais. Com base nos resultados de caracterização, os catalisadores foram submetidos a reação de síntese do metanol e analisados os resultados.

#### **5.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

##### **5.3.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES CU/ZN/ZR<sub>x</sub>-S15**

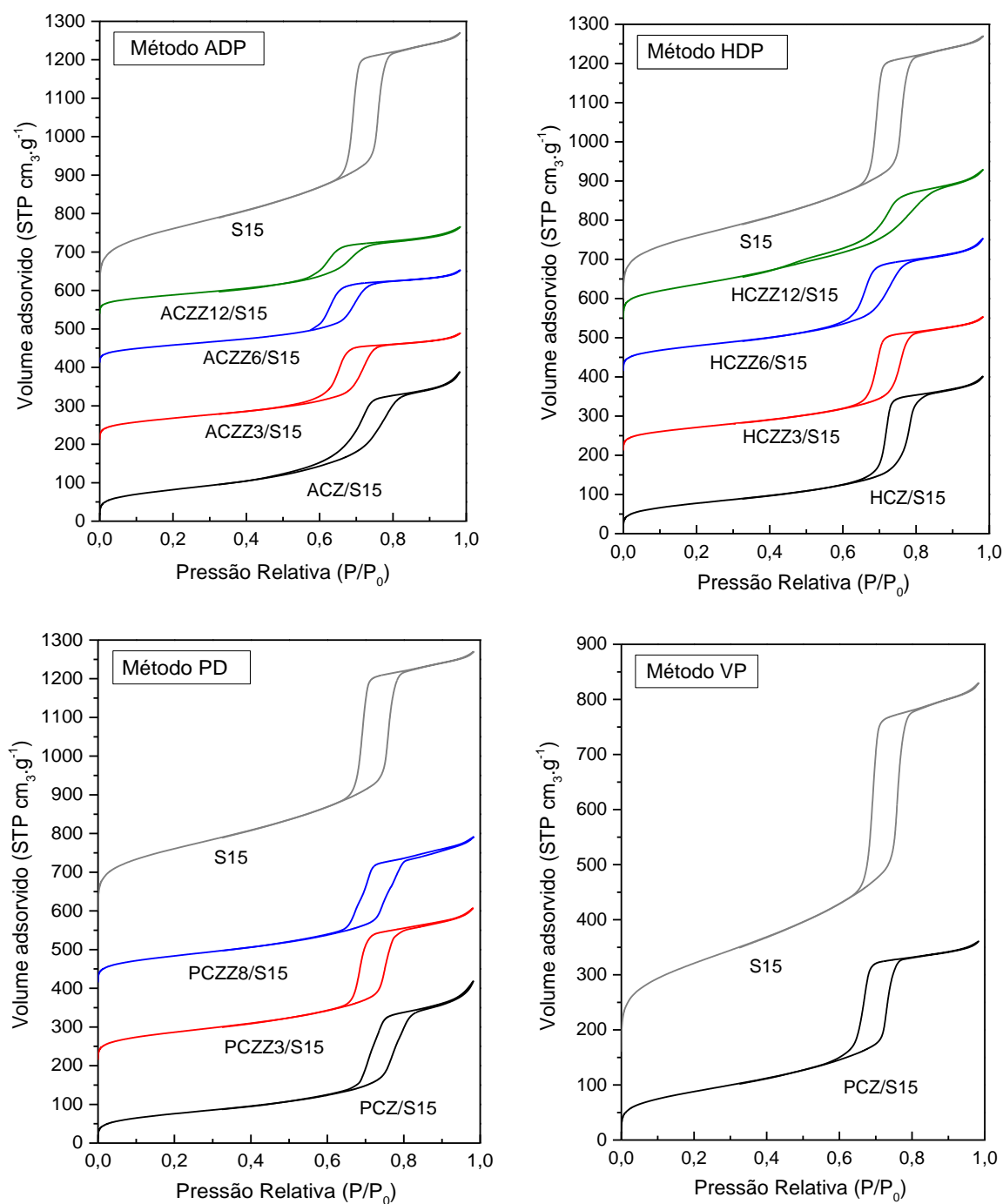
A Tabela 5 apresenta a composição química dos materiais Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 calcinados, incluindo também as amostras livres de Zr. Conforme observa-se nesta tabela, a relação Cu/Zn que possuem os materiais estão de acordo com os valores nominais (conteúdo metálico nominal de Cu e Zn mantêm-se em torno de 20 e 10 %p respectivamente, e relações mássicas Cu/Zn = 2), com desvios relativos máximos de 14%. Por outro lado, os conteúdos metálicos de Zr determinados experimentalmente estão em uma faixa de  $\pm 3$ -12 %p, e são um 13-43% inferiores aos valores nominais de 5, 10 e 15 %p. Estes resultados foram decorrentes de problemas de hidratação na fonte de zircônio usada, assim os materiais serão denominados pela quantidade real incorporada: 3, 6, 8 e 12 %.

**Tabela 5:** Composição química do sistema catalítico Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15

Catalisador	Método	% (p)			Relação mássica
		Cu	Zn	Zr	Cu/Zn
ACZ/S15	ADP	22,2	10,7	-	2,1
ACZZ3/S15	ADP	22,7	11,1	2,9	2,1
ACZZ6/S15	ADP	22,7	11,4	5,8	2,
ACZZ12/S15	ADP	20,7	10,7	12,2	1,9
HCZ/S15	HDP	22,0	10,1	-	2,2
HCZZ3/S15	HDP	21,5	9,5	2,9	2,3
HCZZ6/S15	HDP	20,6	10,7	5,7	1,9
HCZZ12/S15	HDP	17,8	11,4	12,4	1,6
PCZ/S15	PD	19,2	10,5	-	1,8
PCZZ3/S15	PD	19,9	10,7	3,6	1,9
PCZZ8/S15	PD	19,8	10,0	8,7	2,0
VCZ/S15	VP	19,9	12,5	-	1,6

Em relação as características texturais, na Figura 29 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para o suporte original SBA-15 e as amostras Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15. Aqui se observa que o suporte SBA-15 (S15) exibe uma isoterma do tipo IV característica de materiais mesoporosos, especialmente uma isoterma do tipo IVa devido a condensação capilar ser acompanhada por histerese. A histerese observada classifica-se como o tipo H1, encontrada em materiais que exibem uma estreita gama de mesoporos uniformes e geometria cilíndrica, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Ainda, a isoterma apresenta em pressões relativas (p/p<sub>0</sub>) acima de 0,8 uma inclinação indicativa de porosidade interparticular.

**Figura 29:** Isotermas de adsorção-desorção de  $N_2$  para o suporte SBA-15 (S15) e os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15<sup>a</sup>.

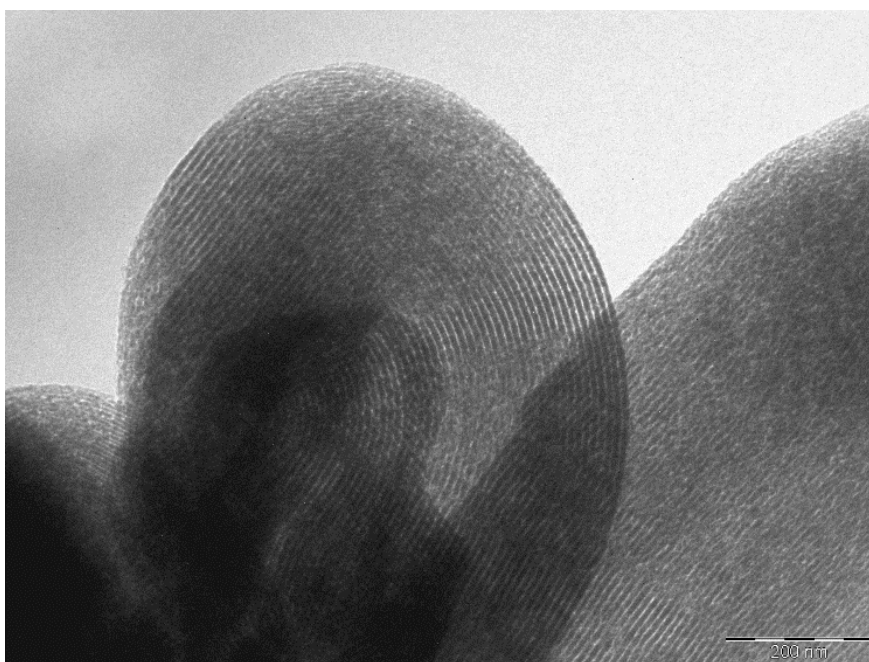


<sup>a</sup> Para os métodos ADP, HDP e DP as isotermas foram deslocadas 200 (XCZZ3/S15), 400 (XCZZ6-8/S15), 530 (XCZZ12/S15) e 450 (S15)  $cm^3.g^{-1}$ . Para os catalisadores de referência (VCZ/S15) a isoterma S15 foi deslocada 130  $cm^3.g^{-1}$ .

Por outro lado, a superfície BET do suporte utilizado ( $690 m^2.g^{-1}$ ) e o elevado volume de poro ( $1,08 cm^3.g^{-1}$ ) para este suporte virgem, são indicativos de uma estrutura porosa muito ordenada, como confirmado na imagem mostrada na Figura 29 obtida mediante microscopia de

transmissão eletrônica (TEM). Também cabe acrescentar que o diâmetro médio de poro para o suporte (S15) calculado a partir da curva de dessorção da isoterma está em torno de 8,6 nm e o volume de microporos obtido para todas as amostras incluindo o suporte é igual ou inferior a  $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Figura 30:** Imagem TEM representativa do suporte SBA-15 evidenciando sua estrutura mesoporosa ordenada.



Na Figura 29 se observa que após incorporar os precursores de Cu, Zn e Zr mediante os 3 métodos selecionados e calcinar, o volume de  $\text{N}_2$  adsorvido pelas amostras se reduz notavelmente. No entanto, as amostras carregadas com metais, exibem isotermas do tipo IV característica do suporte SBA-15.

Além disso, é notável para todas as amostras uma alteração da histerese de H1 para H5. A histerese do tipo H5, recentemente classificada pela IUPAC, se atribui a mesoporos abertos como mesoporos parcialmente bloqueados, onde a etapa de condensação capilar se apresenta mais suave (leve inclinação). Alguns autores atribuem esta alteração da histerese à desordem imposta por um grande número de variações na forma ou no tamanho dos poros (WALLACHER et al., 2004; PUIBASSET, 2007; GROSMAN; ORTEGA, 2008).

Ao mesmo tempo, se observa na isoterma de dessorção para as amostras contendo Zr que a formação da histerese se desloca para pressões relativas menores em comparação com a isoterma do suporte. Estes resultados indicam uma modificação na topologia dos mesoporos bem como um ligeiro alargamento da distribuição do tamanho de poros e menor tamanho de diâmetro de poro das amostras, sugerindo que uma parte dos óxidos se encontra nos canais mesoporosos do suporte. Entretanto, para as amostras sem a presença de Zr o fechamento da histerese se mantém muito próxima da pressão relativa do suporte virgem ou pressões relativas ligeiramente maiores, indicando aumento no diâmetro de poro do material.

Embora não termos uma explicação clara para justificar os resultados observados, estes poderiam estar relacionados com a formação de uma certa quantidade de NPs de CuO no interior e exterior dos poros do suporte SBA-15, já que as amostras exibem uma mudança na histerese de H1 a H5. Mesmo que, as amostras contenham uma certa quantidade de Zn e Zr, outras caracterizações apontam que as espécies de ZnO<sub>x</sub> e ZrO<sub>x</sub> se distribuem homogêaneamente nas paredes dos poros da SBA-15. De fato, na literatura é reportado que o Zn interage fortemente com as matrizes de silício evitando a formação de cristais de ZnO, constituindo uma camada superficial de silicato de Zn bidimensional (GIES et al., 2003; TKACHENKO et al., 2003), assim não estariam interferindo nas modificações observadas na estrutura do material.

A histerese do tipo H5 observada para os catalisadores pode ser explicado por um distúrbio estrutural local da mesoporosidade como resultado do pH básico-ligeiramente ácido (6,5-7,5) da mistura de síntese, uma vez que condições adversas de pH e temperatura podem danificar parcialmente a mesoestrutura do suporte (CIOTONEA et al., 2013).

Para o catalisador de referência (VCZ/S15), observa-se as mesmas alterações na isoterma em comparação aos demais catalisadores. Uma inclinação na área de condensação capilar, indicando uma histerese do tipo H5, porém menos acentuada que os demais catalisadores. Também se nota em pressões relativas ( $p/p_0$ ) acima de 0,8 uma inclinação indicativa de porosidade interparticular muito similar ao suporte SBA-15.

A distribuição do diâmetro de poro do suporte SBA-15 original e dos catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 se apresentam na Figura 31. Nota-se que o método e principalmente a composição do catalisador influenciam na distribuição do tamanho de poro. Catalisadores que são formados pela composição Cu/Zn/Zr inferem uma redução no diâmetro médio de poro, o que sugere que boa parte dos óxidos metálicos se localizam no interior dos canais. Todavia, os

catalisadores que apresentam apenas Cu e Zn (ACZ-S15, HCZ-S15 e PCZ-S15) exibiram aumento do diâmetro médio de poro, independentemente do método de preparo aplicado.

Para tais catalisadores observa-se nas isotermas (Figura 28) que o fechamento superior da histerese ocorre em valores de pressão relativamente mais elevados em comparação ao suporte e, uma inclinação mais acentuada da isoterma em pressões relativas maiores que 0,8, que indicam porosidade interparticular. Por certo, a presença dos óxidos metálicos nos canais bloqueando os poros pode estar relacionado às alterações observadas e de fato pode estar ocasionando uma tensão parcial e distorção dos poros e consequentemente aumento do diâmetro dos poros (NAIK et al., 2011; GHOSH et al., 2015; LI et al., 2016).

O catalisador ACZ/S15 apresentou um alargamento na distribuição de poro em torno de 6,5 a 10,5 nm com um máximo em 9,1 nm, já o catalisador HCZ/S-15 apresentou um aumento no tamanho médio de poro de quase 7% em relação ao suporte original (de 8,6 para 9,2 nm). Para o catalisador PCZ/S15 observa-se uma distribuição bimodal bem definida com máximos em 8,8 e 9,7 nm. O mesmo perfil de distribuição bimodal foi observado para o catalisador PCZZ8/S15.

O alargamento na distribuição do tamanho de poro e formação de poros maiores para os catalisadores ACZ/S15 e PCZ/S-15, pode ser gerado por processo de dissolução-reprecipitação em meio ligeiramente alcalino ( $\text{pH} = 7,5$ ) e/ou pela temperatura de síntese aplicado para o processo de precipitação (CHIRIEAC et al., 2016), porém também observa-se para estes catalisadores picos máximos remanescentes do suporte virgem.

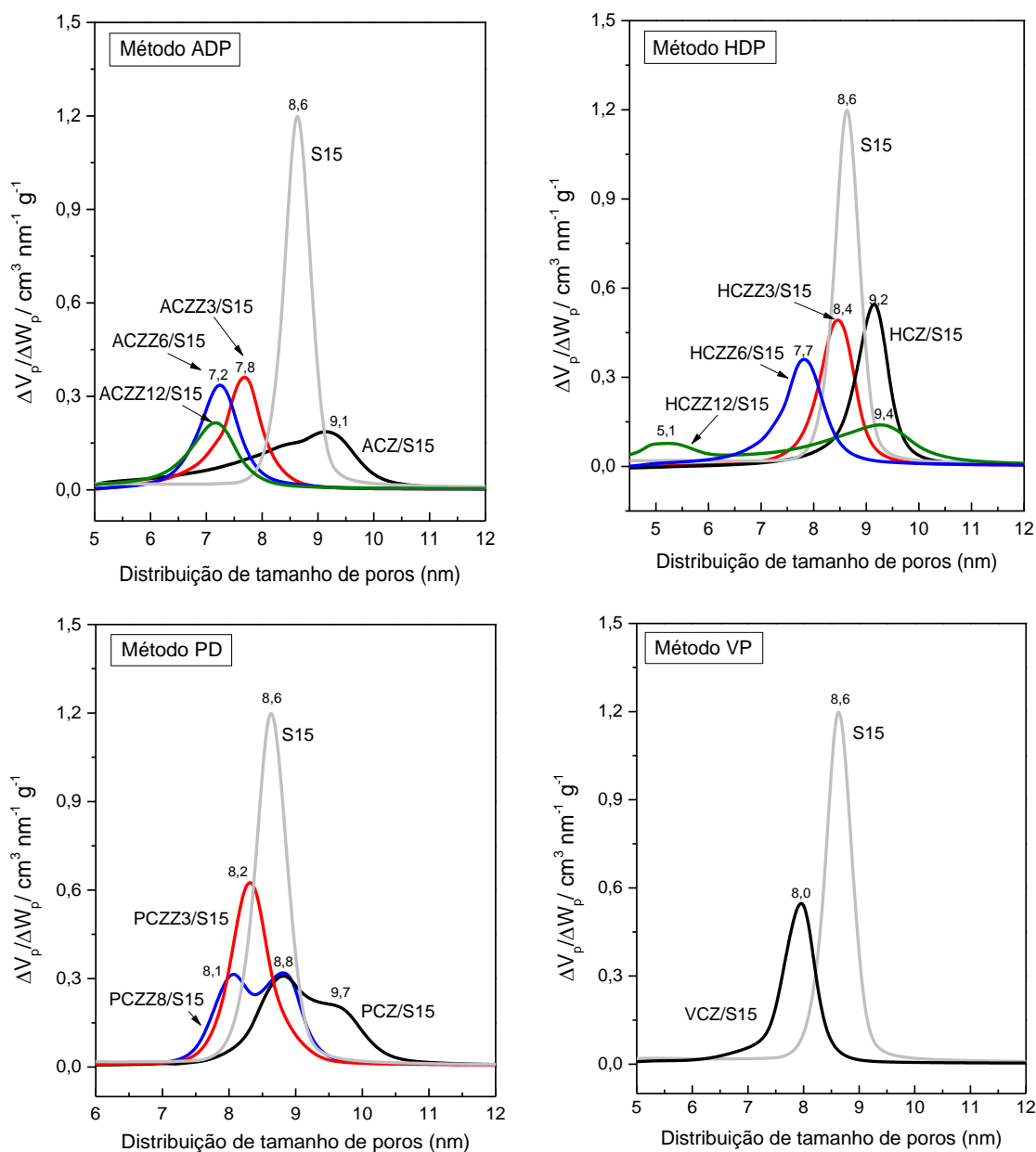
Para a amostra PCZZ8/S15 observa-se dois máximos visíveis, a 8,1 e 8,8 nm, respectivamente o primeiro é gerado pela localização das fases metálicas no mesoporos e o segundo remanescente do suporte. Enquanto que o aumento do tamanho de poro para a amostra HCZ/S15 podemos atribuir à tensão e distorção causada a estrutura pelos óxidos de cobre.

Observa-se então, que a presença de Zr na composição do catalisador inibe uma possível tensão ou distorção que o CuO poderia causar a estrutura do material e uma possível dissolução-precipitação, uma vez que este efeito é observado apenas para catalisadores com a composição de Cu/Zn.

Para o catalisador preparado através do método de impregnação a volume de poro (VCZ/S15) observa-se uma diminuição no tamanho de poro de 8,6 (S15) para 8 nm, de acordo com fechamento superior da histerese em pressão relativa menor observado na isoterma em

comparação ao suporte. Este decréscimo no tamanho médio de poro sugere a presença de Cu e ZnO no interior dos canais.

**Figura 31:** Distribuição de diâmetro de poro do suporte SBA-15 e dos catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15.



A Tabela 6 apresenta as propriedades texturais do suporte SBA-15 e dos catalisadores. Como se observa, tanto a área B.E.T. ( $210\text{-}380\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) como o volume total de poros ( $V_{\text{total}}$ ,  $0,39\text{-}0,65\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) decrescem em relação as magnitudes para o suporte original, representando uma redução significativa de 45-70% na área B.E.T. e de 40-64% no volume total de poros. O

descenso relativo de ambos parâmetros texturais é superior ao que se espera pelo simples efeito de diluição gerado pelas fases metálicas suportadas, que diminuem todas as propriedades específicas. Assim, portanto, se evidenciam fenômenos de bloqueio parcial dos poros causados pelas cargas metálicas suportadas, como já foi discutido em base as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

**Tabela 6:** Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 calcinados

Catalisador	Método	Área	Porosidade			
		B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>MPP</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MPS</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Bloqueio MP <sup>c</sup> (%)
S15	-	690	0,79	0,29	1,08	-
ACZ/S15	ADP	300	0,37	0,22	0,60	20,5
ACZZ3/S15	ADP	240	0,32	0,13	0,45	24,7
ACZZ6/S15	ADP	210	0,28	0,11	0,39	28,5
ACZZ12/S15	ADP	210	0,22	0,15	0,37	36,3
HCZ/S15	HDP	280	0,45	0,16	0,62	4,9
HCZZ3/S15	HDP	260	0,41	0,14	0,55	9,4
HCZZ6/S15	HDP	290	0,35	0,20	0,55	16,7
HCZZ12/S15	HDP	380	0,42	0,20	0,62	-
PCZ/S15	PD	270	0,35	0,30	0,65	29,6
PCZZ3/S15	PD	310	0,38	0,25	0,63	15,5
PCZZ8/S15	PD	300	0,40	0,18	0,58	0,7
VCZ/S15	VP	320	0,46	0,10	0,56	2,3

<sup>a</sup> VMP: volume de mesoporos primários decorrentes dos canais mesoporosos da estrutura.

<sup>b</sup> VMS: volume de mesoporos secundários originários da desorganização dos tubos ou canais da estrutura.

<sup>c</sup> % Bloqueio = (V<sub>MPP-suporte</sub> - V<sub>MPP-catal</sub>) / V<sub>MPP-suporte</sub> · 100

A porcentagem de mesoporos bloqueados, estimado a partir da diminuição relativa no volume de mesoporos primários e aplicando a correção devida ao efeito de diluição é mostrada na Tabela 6. Segundo as variações relativas no volume de mesoporos primário (V<sub>MPP</sub>) observa-

se que o bloqueio de mesoporos é maior para os catalisadores da série ADP, em seguida da HDP, e finalmente da série PD, que são os que apresentam menor % de bloqueio.

O bloqueio dos mesoporos é indicativo que uma certa quantidade dos óxidos metálicos se encontra no interior dos canais do suporte e a priori, se espera que a % de bloqueio aumente com o aumento de relação atômica dos metais. Todavia este efeito percebe-se apenas para os catalisadores na série ADP e HDP.

Partindo do princípio de que o bloqueio se deve unicamente à presença dos óxidos dentro dos canais mesoporosos, então caberia esperar a presença de nanopartículas (NPs) de CuO de menor tamanho (que estariam dentro dos mesoporos) na série ADP, seguindo de HDP e finalmente PD. Entretanto, isso não está de acordo com os tamanhos de cristalitos para CuO determinados por DRX nos catalisadores calcinados (mostrado a seguir), porém não pode-se descartar a possibilidade da presença de pequenos cristalitos nos catalisadores, os quais estariam confinados nos mesoporos.

Para o método ADP observa-se uma redução progressiva da área específica com o aumento da quantidade de metais incorporada, ou melhor, aumentando a incorporação do promotor ZrO<sub>2</sub> de 0 a 12% em peso o valor da área B.E.T. reduz de 300 a 210 (m<sup>2</sup>/g), ao mesmo passo que aumenta a porcentagem de bloqueio de mesoporos de 20 a 36%.

Através da porcentagem de bloqueio de mesoporos é possível observar que o efeito promotor do ZrO<sub>2</sub> direciona a uma maior inserção das NPs (CuO, ZnO e ZrO<sub>2</sub>) no interior dos canais do suporte. O mesmo comportamento observa-se para os catalisadores do método HDP, onde verifica-se maior inserção das NPs devido ao maior bloqueio de mesoporos com o aumento da quantidade de ZrO<sub>2</sub> incorporadas. Porém não se observa uma relação da área de superfície com a presença do promotor ZrO<sub>2</sub>.

Para os catalisadores da série PD, observa-se que o catalisador livre do promotor ZrO<sub>2</sub> (PCZ/S15) apresenta a menor área específica (270 m<sup>2</sup>/g), o que pode estar relacionado ao bloqueio de mesoporos, visto que apresenta a maior porcentagem de bloqueio de mesoporos (~30%). De fato, para os catalisadores PCZ3/S15 e PCZZ8/S15 a incorporação do promotor possui uma certa influência na área específica dos catalisadores quando comparados ao catalisador livre do promotor, porém não parece afetar significativamente quando se aumenta a

quantidade do promotor de 3 para 6% em peso, dado que o valor de área se mantém praticamente o mesmo.

No entanto, a incorporação do promotor  $ZrO_2$  resulta na diminuição pronunciada e do bloqueio de mesoporos. Aumentando a porcentagem de  $ZrO_2$  o bloqueio diminuiu de ~30% para o catalisador PCZ/S15 para praticamente nenhum bloqueio (~1%) para o catalisador PCZZ8/S15. Este resultado sugere que a maior parte das NPs estariam localizadas na superfície externa dos mesoporos nos catalisadores promovidos por  $ZrO_2$ .

### **5.3.1.2. PROPRIEDADES DAS FASES METÁLICAS DOS CATALISADORES CU/ZN/ZR<sub>x</sub>-S15 CALCINADOS E REDUZIDOS COM H<sub>2</sub>**

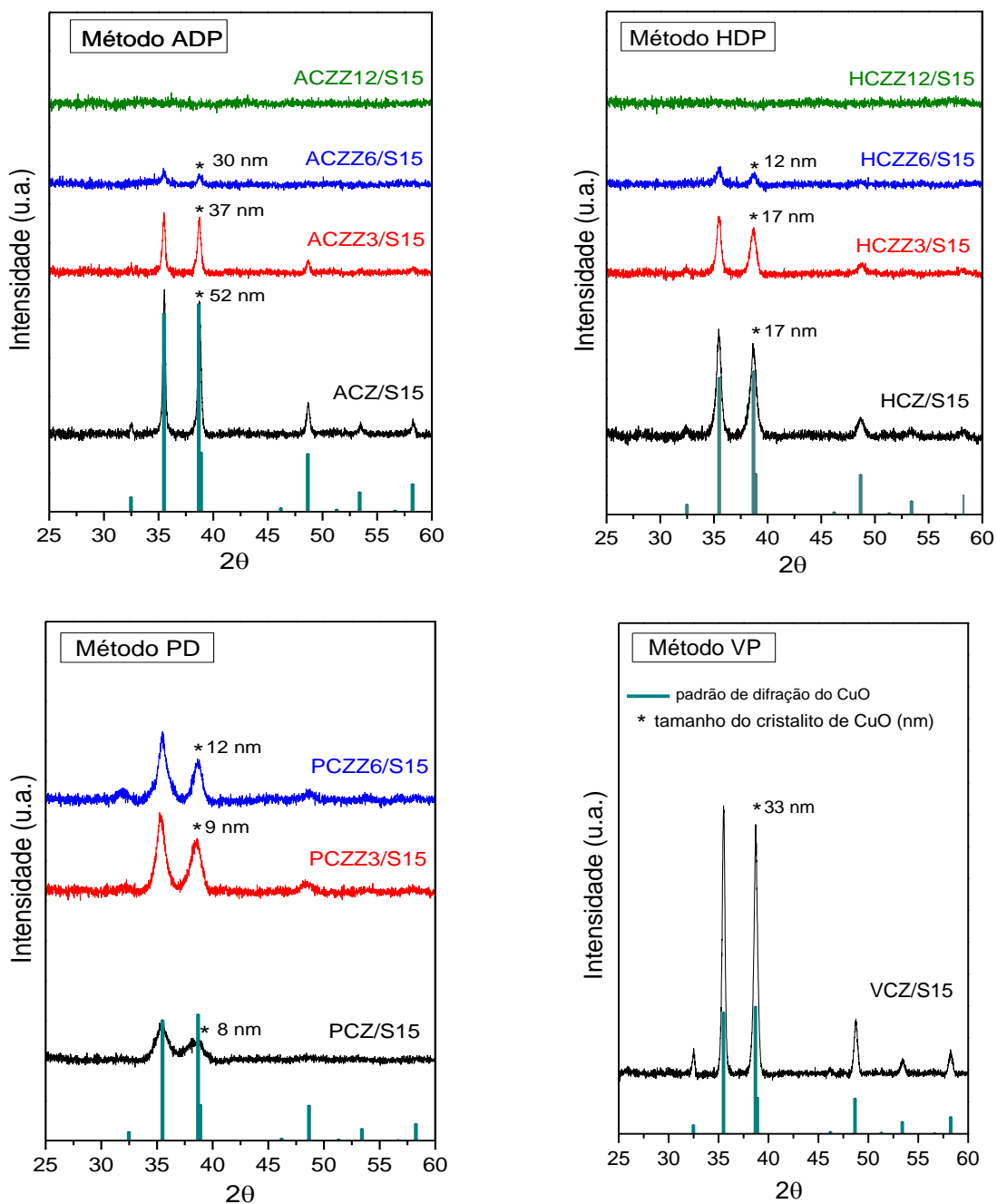
As principais propriedades das nanopartículas de Cu nas amostras Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 calcinadas e reduzidas obteve-se a partir das caracterizações pelas técnicas de DRX, N<sub>2</sub>O-RFC e H<sub>2</sub>-TPR. O catalisador de referência VCZ/S15 também foi incluído para fins comparativos.

Os difratogramas de raio X a elevados ângulos (25-60°) dos catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 calcinados apresentam-se na Figura 32. Nesta faixa de 2 theta observam-se unicamente difrações correspondentes a fase cristalina de CuO para quase todas as amostras, independentemente do método de precipitação utilizado, comprovado pela comparação com o padrão de CuO - ICSD 069094 (linhas verticais verdes nos difratogramas). Duas exceções são observadas, as amostras ACZZ12/15 e HCZZ12/S15 que possuem maior porcentagem de Zr em relação as demais. Em ambos os casos, não são observados picos de difração claros para a fase de CuO, o que indica que este se encontra muito disperso, ou como pequenos cristalitos não observáveis por DRX (de tamanho inferior a 3-4 nm, geralmente o limite de detecção desta técnica), ou como fase amorfa ou pouco cristalina.

A ausência de difrações referentes ao ZnO, sugere que as espécies de Zn poderiam encontrar-se bem dispersas na matriz de sílica. Portanto, ainda que a natureza das interações Zn-sílica são, todavia, um tema de discrepância, é provável que as espécies de Zn se encontrem bem distribuídas na superfície ou nos poros da SBA-15 constituindo uma camada bidimensional de silicato de Zn amorfo. Do mesmo modo, não são observados padrões de difração para  $ZrO_2$ , sugerindo que as espécies de Zr estão altamente dispersas ou como zircônia amorfa, de acordo

com o que apresenta a literatura para teores de  $ZrO_2$  menores a 20% em peso (DONG et al., 2009; KUWAHARA et al., 2015, 2016; OGURA et al., 2016).

**Figura 32:** Difratomogramas de DRX para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 calcinados.



Para as espécies de CuO observadas mediante DRX, é evidente para as séries de catalisadores preparados pelos métodos ADP (ACZ/S15, ACZZ3/S15 e ACZZ6/S15) e HDP

(HCZ/S15, HCZZ3/S15 e HCZZ6/S15) que a intensidade das difrações diminui com a carga de Zr, até o completo desaparecimento das difrações nos catalisadores ACZZ12/S15 e ACZZ12/S15. De maneira contrária, a série dos catalisadores preparados pelo método PD apresentam um aumento da intensidade das difrações de CuO com a incorporação de Zr.

Empregando a equação de Scherer sobre a reflexão  $2\theta = 38.8^\circ$  calculou-se o tamanho de cristalito para a fase cristalina de CuO. Os métodos de precipitação empregados acarretam na formação de uma ampla faixa de tamanho de cristalitos de CuO, com tamanhos compreendidos entre 8 e 52 nm, conforme apresenta-se na Tabela 7. O método ADP acarretou na formação dos maiores tamanhos de cristalito (30-52 nm), seguido do HDP (17-12 nm), e por fim pelo método PD (8-12 nm). O catalisador preparado por impregnação a volume de poro, VCZ/S15, gerou cristalitos de CuO de 33 nm, um valor intermédio ao observado para as amostras equivalentes preparadas pelos demais métodos.

**Tabela 7:** Distribuição do tamanho médio de cristalito determinado por DRX.

Catalisadores	DRX <sup>a</sup>
	$d(\text{CuO})$ (nm)
ACZ/S15	52
ACZZ3/S15	37
ACZZ6/S15	30
ACZZ12/S15	-
HCZ/S15	17
HCZZ3/S15	17
HCZZ6/S15	12
HCZZ12/S15	-
PCZ/S15	8
PCZZ3/S15	9
PCZZ8/S15	12

<sup>a</sup> Tamanho da partícula de Cu depois da calcinação

Um dos fatores que pode ter influenciado no tamanho do cristalito de CuO, é a temperatura de calcinação empregada em cada método de precipitação usado, 550 °C para o método ADP, 450 °C para HDP e 400 °C para o método PD.

Em princípio, caberia esperar que uma maior temperatura de calcinação favorecesse a aglomeração do CuO resultando em partículas de maior tamanho, tal como se observa para os catalisadores de cada série não promovidos por ZrO<sub>2</sub> (ACZ/S15, HCZ/S15 e PCZ/S15). Porém deve-se considerar que os cristalitos que se observam por DRX são apenas aquelas que possuem um tamanho superior ao limite de detecção da técnica (3-4 nm), e que, portanto, as NPs menores (grande parte das que estão confinados nos mesoporos) não foram detectados.

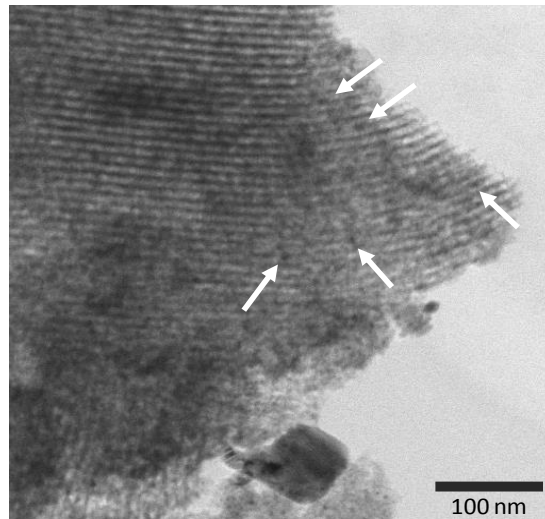
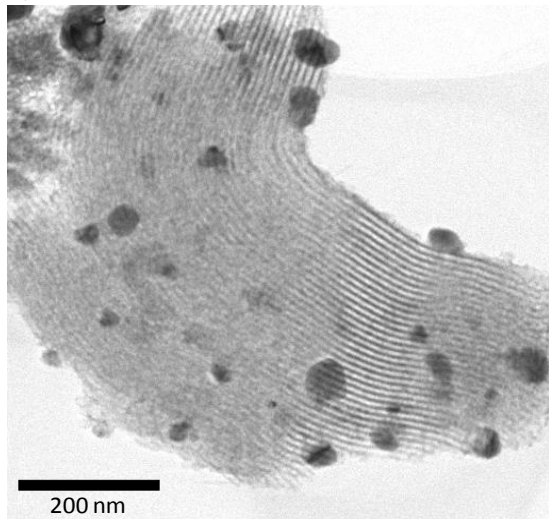
Portanto, é muito possível que os tamanhos médios obtidos por DRX não sejam representativos de todas as NPs presentes nos catalisadores, mas unicamente das que possuem um tamanho suficientemente grande para serem detectadas por DRX. De fato, a porcentagem de bloqueio de mesoporos primários é maior para a série ADP, o que sugere que em estes catalisadores uma maior proporção de Cu confinado nos canais, apesar de que o tamanho de CuO medido por DRX seja maior nesta série.

Por outra parte, a amostra obtida por impregnação a volume de poro (VCZ/S15) foi calcinada a 400 °C, como os catalisadores preparados pelo método PD. O fato de que a amostra VCZ/S15 tenha, de acordo com o DRX, um tamanho médio de CuO (33 nm) maior que o catalisador equivalente do método PD (PCZ/S15- 8 nm) é uma evidencia de que o método de impregnação resulta em catalisadores com menor dispersão do CuO do que quando se emprega um método de coprecipitação naquele que se calcina a mesma temperatura, como o método PD ( $T_{calc} = 400$  °C). Este fato valoriza o trabalho e justifica (juntamente com a baixa atividade catalítica, como se mostrará depois) o uso de métodos de coprecipitação como os empregados aqui.

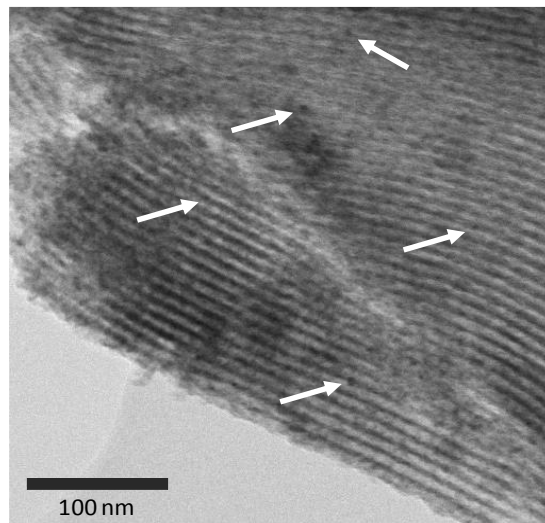
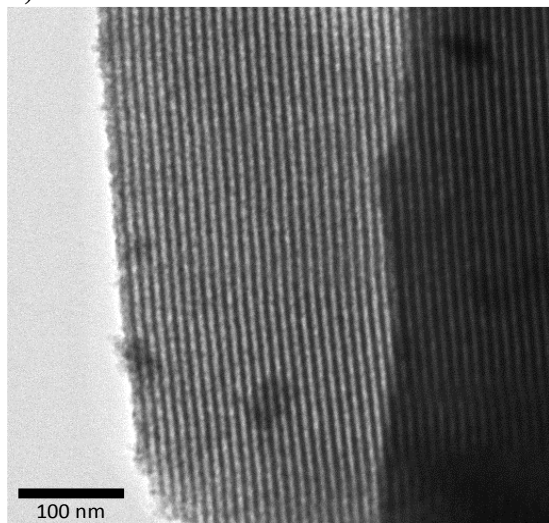
A técnica de microscopia eletrônica por transmissão STEM foi empregada para estudar a localização das NPs de Cu<sup>0</sup> nos catalisadores Cu/Zn e Cu/Zn/Zr6 para todos os métodos de precipitação. Na Figura 33 se mostram as micrografias representativas das amostras.

**Figura 33:** Micrografias de STEM para as amostras reduzidas: a) ACZ/S15, b) ACZZ6/S15 c) HCZ/S15, d) HCZZ6/S15, e) PCZ/S15 e PCZZ8/S15.

**a) ACZ/15**

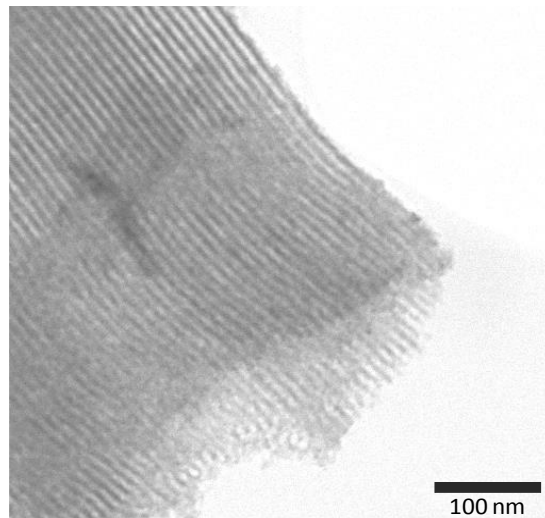
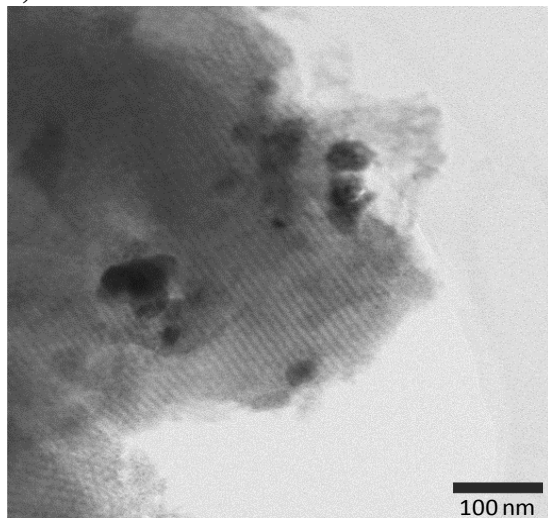


**b) ACZZ6/S15**

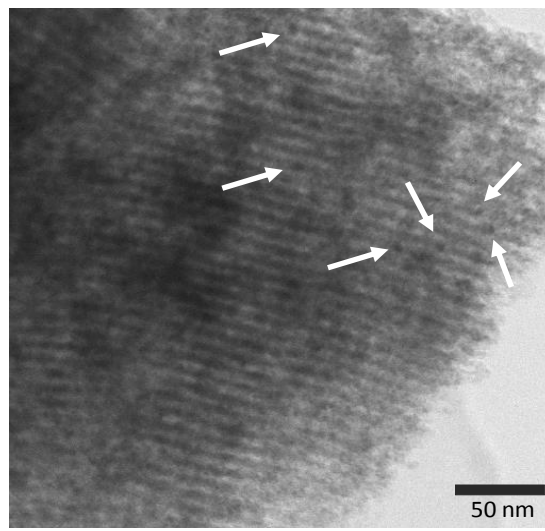
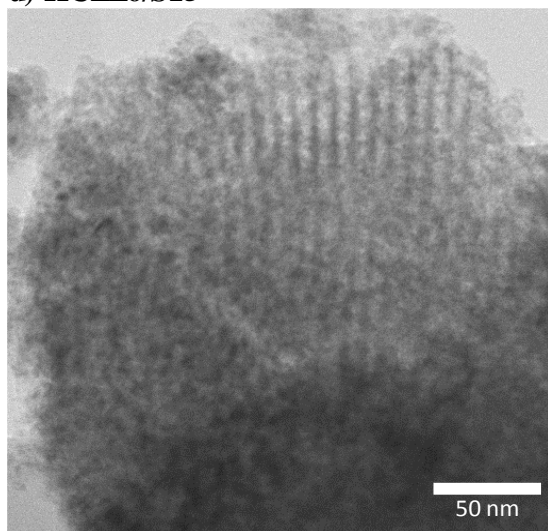


Continuação da Figura 32

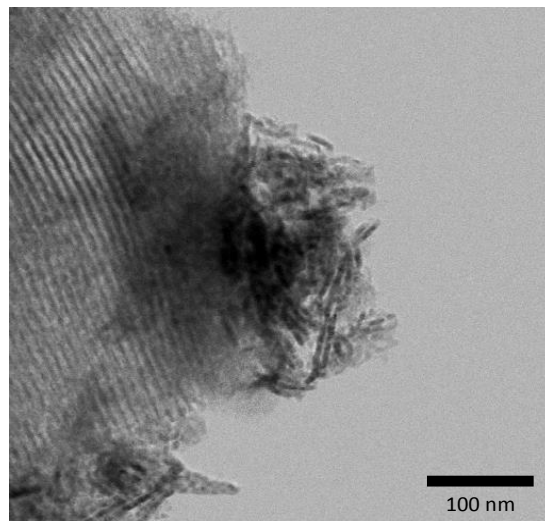
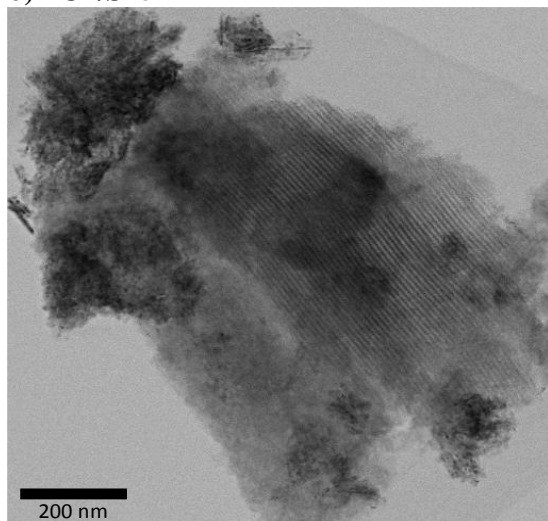
**c) HCZ/S15**



**d) HCZZ6/S15**

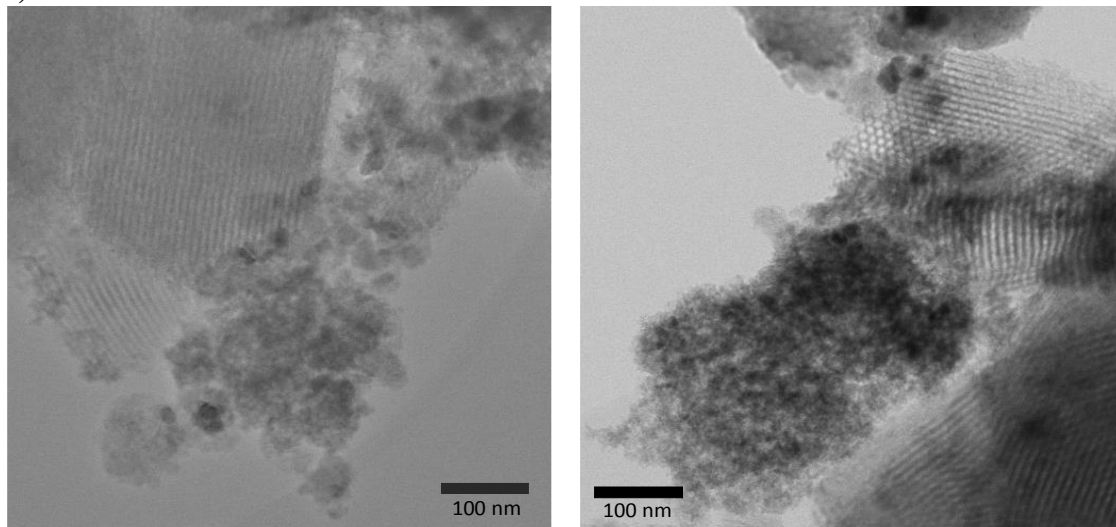


**e) PCZ/S15**



Continuação da Figura 32

**f) PCZZ8/S15**



Como se demonstra na Figura 33a e b para os catalisadores preparados pelo método ADP (ACZ/S15 e ACZZ6/S15), se observam nanopartículas (NPs) de  $\text{Cu}^0$  localizadas fora dos mesoporos do suporte de sílica SBA-15, principalmente e em maior quantidade para o catalisador ACZ/S15. Também pode-se observar NPs localizadas no interior dos mesoporos (indicadas pelas setas). Por outra parte, para o método ADP as micrografias indicam que a adição de Zr favorece uma diminuição no tamanho das NPs de  $\text{Cu}^0$ , o que está de acordo com o observado por DRX.

Para os catalisadores do método HDP (Figura 32c e d) se observa uma pequena quantidade de NPs de  $\text{Cu}^0$  fora dos mesoporos, mas que possuem uma maior quantidade de NPs dentro dos mesoporos em comparação com o método ADP. Nota-se ainda uma certa desorganização dos canais que podem ter sido provocados pelo pH e temperaturas usadas durante a precipitação.

Um comportamento diferente é observado para os catalisadores preparados pelo método de precipitação PD. Na micrografia apresentada para o catalisador PCZ/S15 se observa uma quantidade importante de uma morfologia de aspecto fibroso provavelmente formado pelas nanopartículas de  $\text{Cu}^0$ , diferente do observado para os catalisadores preparados pelos outros métodos. Esta alteração no material está de acordo com as alterações observadas na isoterma e na distribuição de tamanho médio de poros. Em comparação, o catalisador PCZZ6/S15 apresenta um aglomerado amorfo desordenado diferente da amostra PCZ/S15, onde possivelmente está presente uma quantidade de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$ . Neste método se nota

que a adição de Zr favorece uma melhor organização na estrutura e na distribuição não homogênea das nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  em relação ao catalisador livre de Zr.

Com o objetivo de observar com maior detalhe as nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  desses catalisadores, foi realizado um mapeamento com o detector EDS (STEM-EDS) (ver Figura 34). As micrografias revelaram uma distribuição homogênea dos elementos Zn e Zr ao longo da superfície estudada. Para o  $\text{Cu}^0$  observa-se que o mesmo está distribuído em toda a superfície, e como esperado apresenta regiões de maior concentração, que são precisamente onde se localizam as nanopartículas de Cu que possuem maior tamanho como verificado por DRX (ACZ/S15 e ACZZ6/S15).

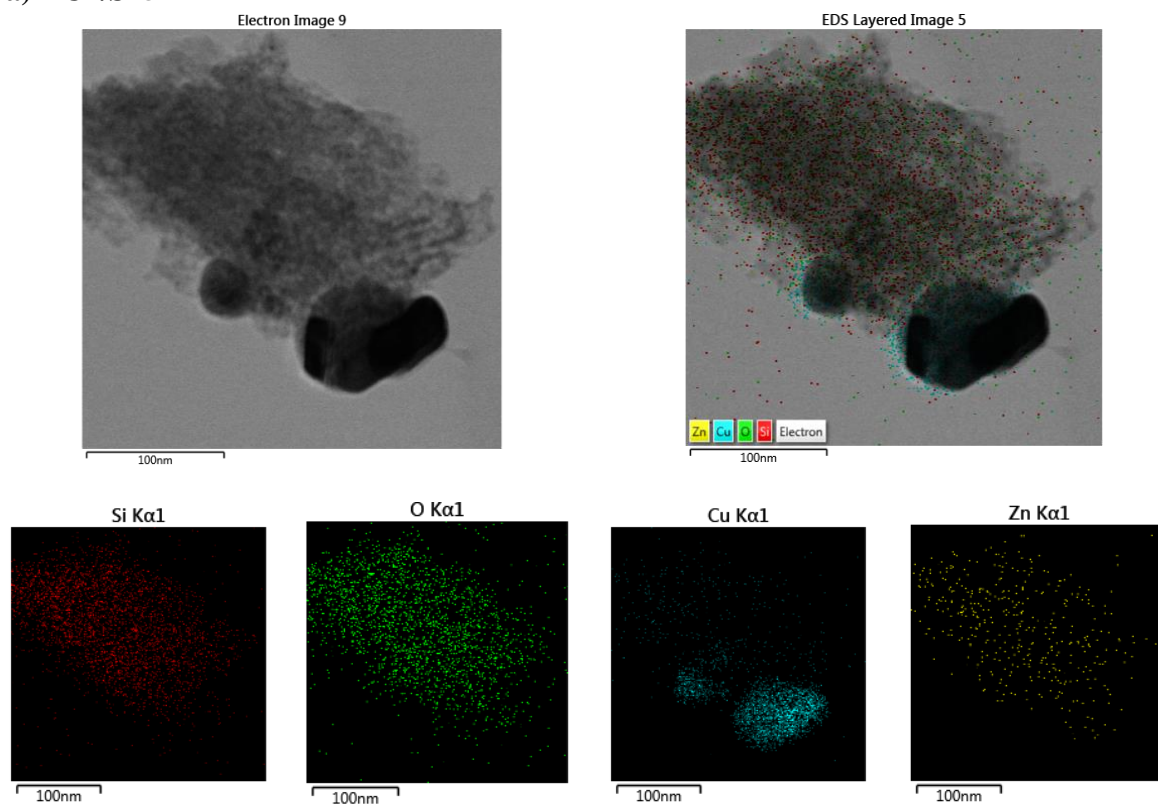
Na caracterização realizada por STEM não foi possível observar nanopartículas de Zn e ou Zr nas amostras estudadas. Em consistência com nossos resultados, outros autores também publicaram que não obtiveram sucesso em observar mediante microscopia eletrônica de transmissão partículas de ZnO no interior de matrizes de silício ordenadas como a SBA-15 e a MCM-41. Isso pode ser atribuído ao baixo contraste entre a matriz mesoporosa ordenada e os aglomerados de ZnO (TKACHENKO et al., 2003; TAGUCHI; SCHÜTH, 2005). No entanto, é possível que a formação de uma camada de silicato de Zn bidimensional causada pela forte interação entre o Zn e as paredes do suporte, poderia justificar definitivamente o fato de não observar espécies de ZnO nanopartículas mediante STEM (ZHANG et al., 2000).

Para o mapeamento realizado para o catalisador HCZZ6/S15 não se observam regiões com maiores concentrações de  $\text{Cu}^0$  na superfície estudada. Outras regiões deste catalisador foram mapeadas e não foram localizadas regiões com alta concentração ou grandes cristalitos do metal.

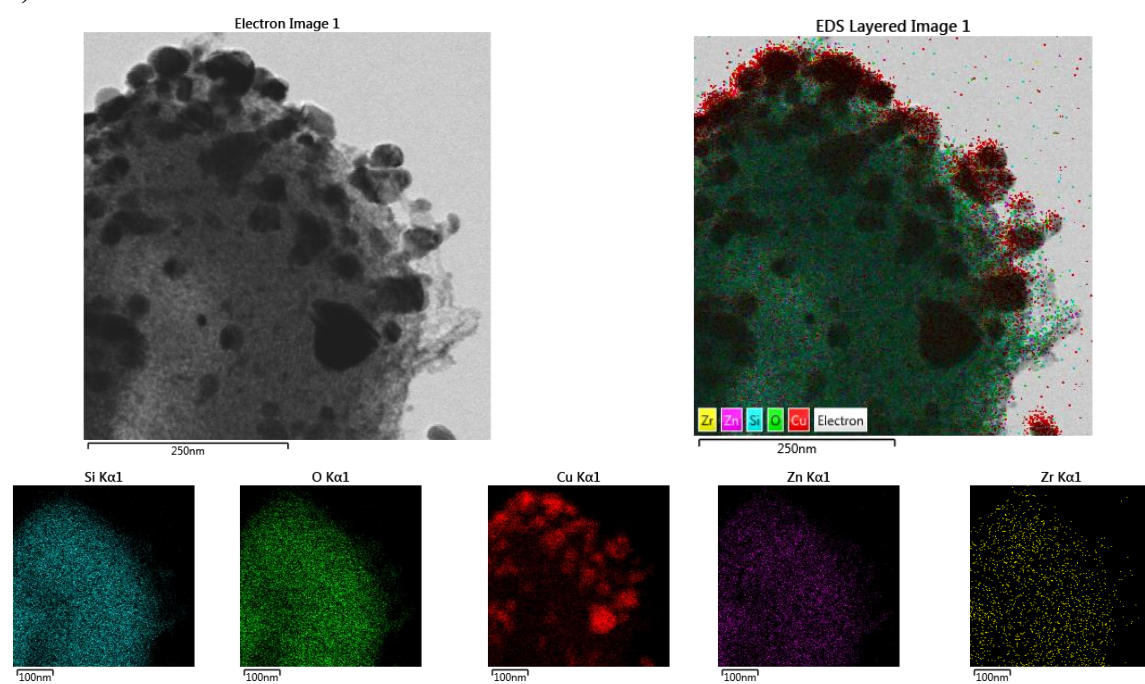
Bem como observado nas microscopias, no catalisador PCZ/S15 (Figura 32e) apresentavam-se certas regiões com uma morfologia fibrosa. Com o mapeamento permitiu-se verificar que essas regiões são na verdade partículas de cobre metálico aglomeradas. Confirmando o observado nas demais caracterizações realizadas, e contrariamente ao que ocorre nos catalisadores obtidos pelos métodos ADP e HDP, a adição de  $\text{ZrO}_2$  mediante o método DP favorece uma menor dispersão do cobre na superfície do suporte e induz um aumento do tamanho médio de cristalito do mesmo.

**Figura 34:** Micrografias de mapeamento por STEM para as amostras: a) ACZ/S15, b) ACZZ6/S15 c) HCZ/S15, d) HCZZ6/S15, e) PCZ/S15 e PCZZ8/S15 reduzidas.

**a) ACZ/S15**

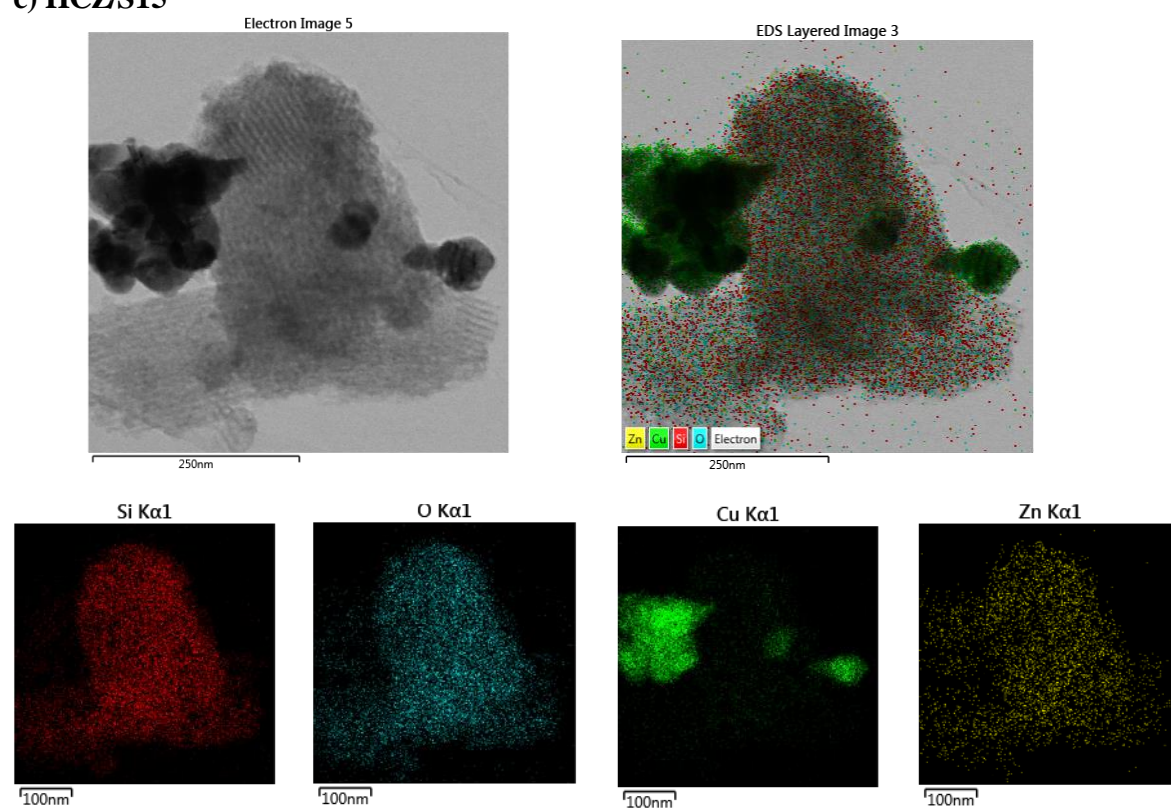


**b) ACZZ6/S15**

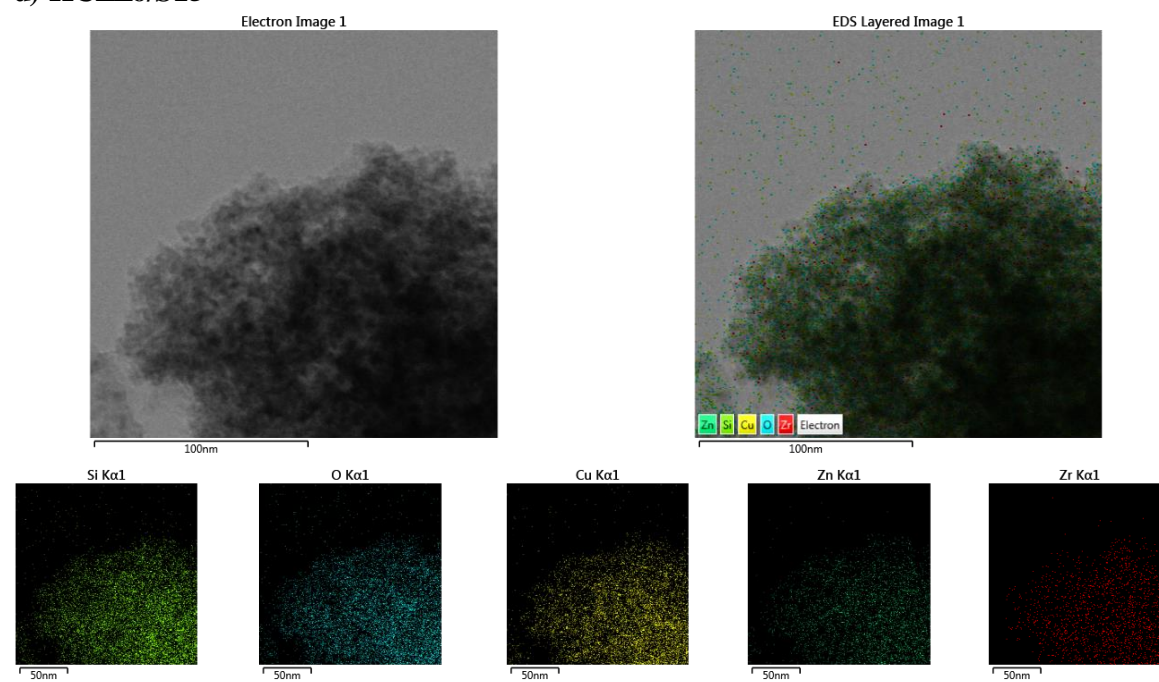


Continuação da Figura 33

## c) HCZ/S15

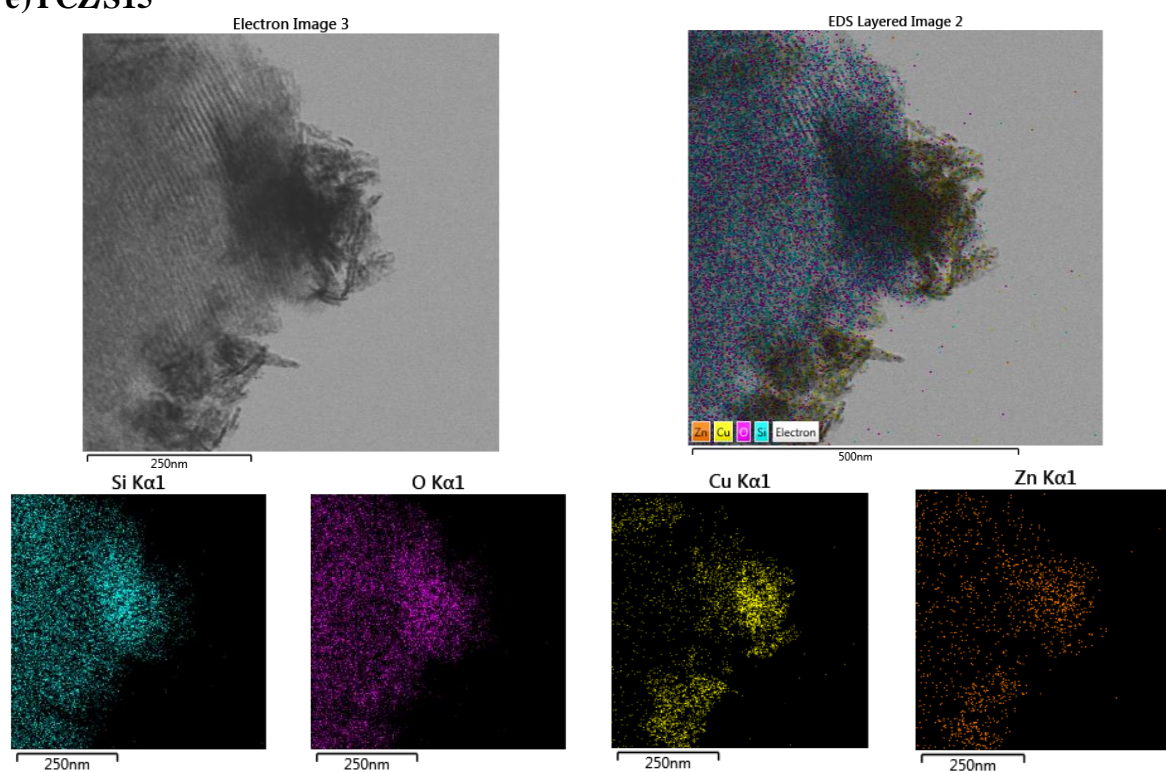


## d) HCZZ6/S15

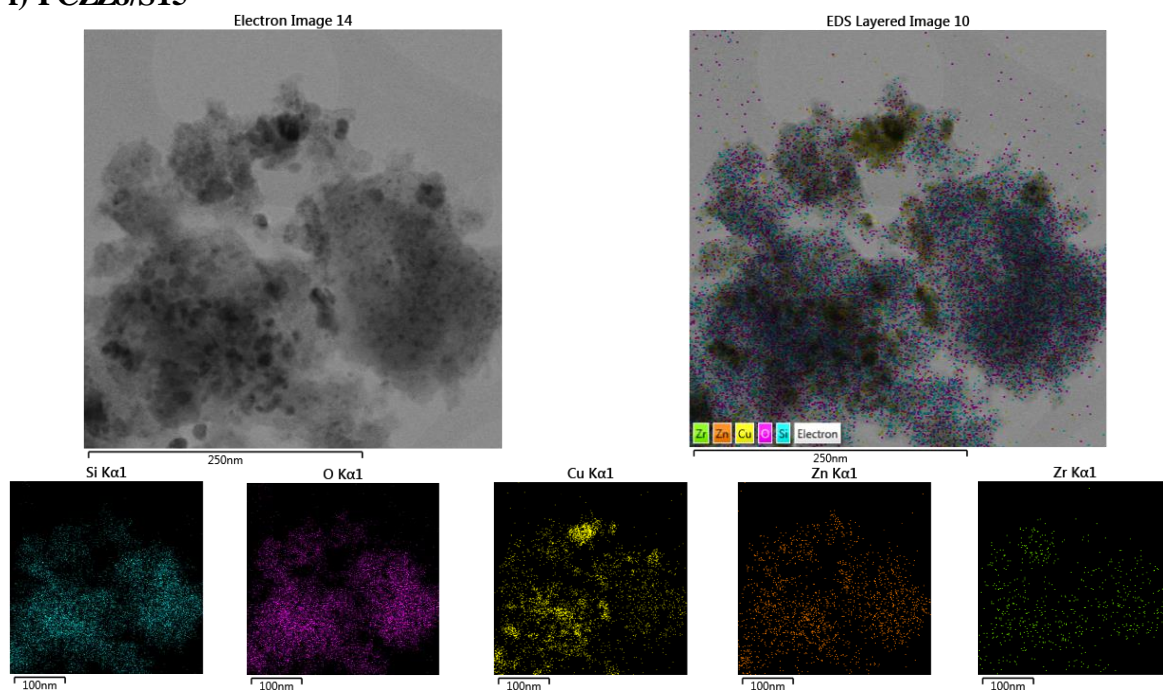


Continuação da Figura 33

e) PCZ/S15



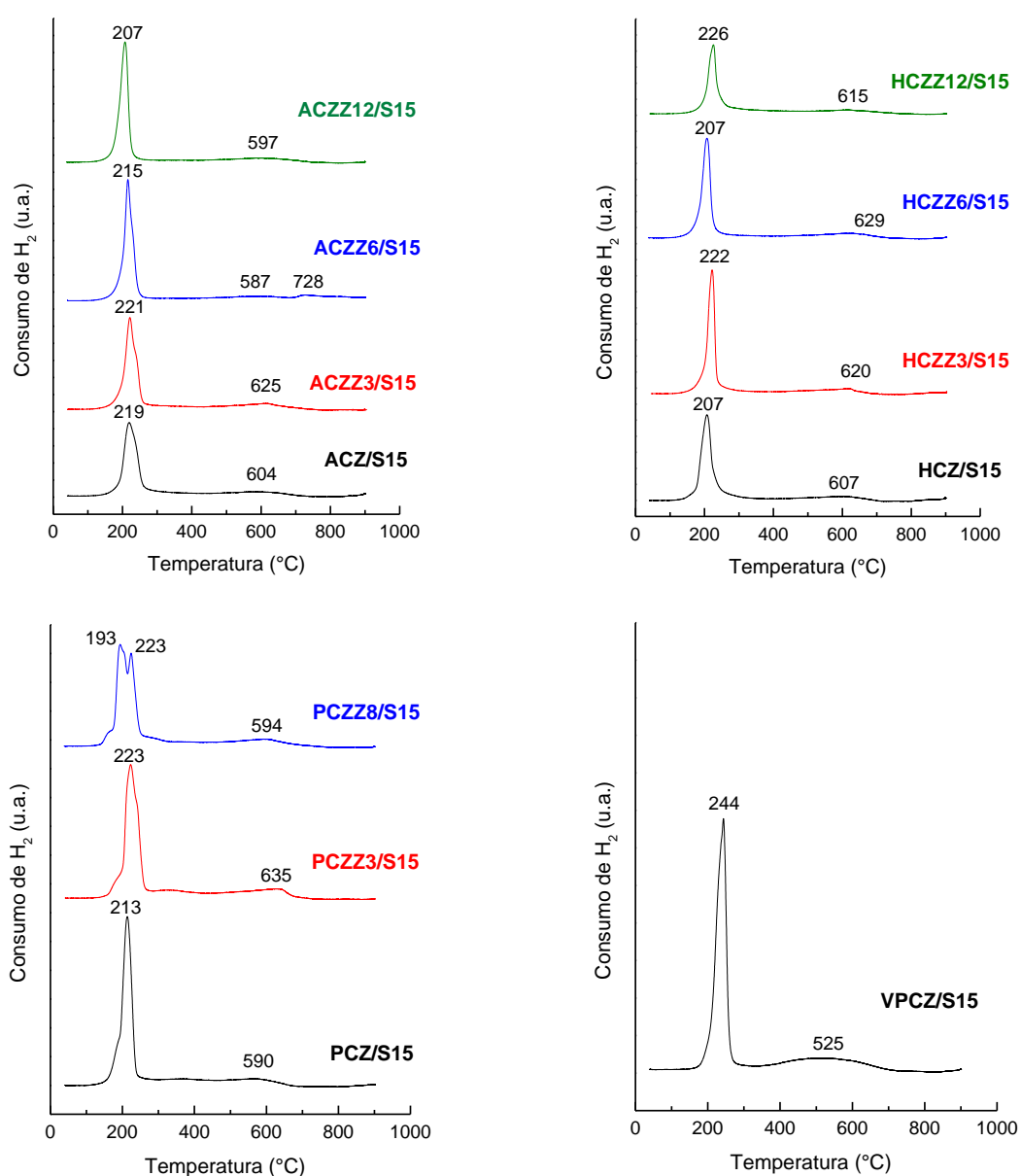
f) PCZZ8/S15



A redutibilidade dos catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 foi estudada através de experimentos de H<sub>2</sub>-TPR. Na Figura 35 apresentam-se os perfis H<sub>2</sub>-TPR para os catalisadores estudados, após o emprego de uma temperatura de 900 °C. Comparando com CuO puro

reportado na literatura (ARENA et al, 2007), que exibe um pico de redução acentuado a uma temperatura de 300 °C, o comportamento de redução dos catalisadores difere em termos de forma como temperatura de redução, indicativo que a presença ZnO e/ou ZrO<sub>2</sub> na composição dos catalisadores podem promover a dispersão e aumentar a redutibilidade da fase de CuO (MELIÁN-CABRERA et al, 2002; RIBEIRO et al, 2008). Todos os catalisadores exibem um pico centrado entre 193 e 226 °C (que se deve a redução de espécies de Cu<sup>2+</sup> em CuO à Cu<sup>0</sup>), que resulta mais ou menos assimétrico ou dividido em dois picos para uma amostra.

**Figura 35:** Perfis H<sub>2</sub>-TPR para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>/-S15 calcinados.



De fato, o catalisador PCZZ8/S15 apresenta um pico simétrico, mas com dois máximos de redução claramente visíveis em 193 e 226 °C. Os demais catalisadores exibem um perfil caracterizado por uma redução máxima em apenas um pico centrado entre 207 e 223 °C, como pode ser visualizado nos perfis de consumo de H<sub>2</sub>. A presença de ombros também pode indicar diferentes espécies de Cu e distribuição não homogênea de CuO.

As diferenças na temperatura do pico máximo de redução podem ser causadas tanto pelos diferentes níveis de interação do CuO com os óxidos promotores (ZnO, ZrO<sub>2</sub>) como pelas diferenças no tamanho das NPs de CuO (SHIMOKAWABE et al., 1990; TANG et al., 2008). A deriva da linha de base observada em 400-850 °C, com um máximo de temperatura mal resolvida (587-728 °C), foi associada a uma redução parcial do promotor ZnO (ARENA et al., 2007; BONURA et al., 2014) e/ou decomposição de espécies residuais provenientes dos precursores (FRUSTERI et al., 2015).

Para o catalisador de referência (VCZ/S15) observa-se um pico de máximo de temperatura a 244 °C. Este catalisador apresenta uma maior temperatura de redução em relação aos demais catalisadores, com diferenças na temperatura do pico máximo superiores de 25 até 37 °C em relação aos catalisadores com composição equivalente preparados pelos demais métodos (ACZ/S15, HCZ/S15 e PCZ/S15). Este resultado mostra que os demais métodos (ADP, HDP e PD) demonstram ser mais eficazes e na diminuição da temperatura de redução das NPs de CuO.

A Tabela 8 apresenta os volumes de H<sub>2</sub> consumidos por unidade de massa de catalisadores (V<sub>H2</sub>). O consumo de H<sub>2</sub> coincide (considerando o erro experimental), com o consumo teórico estimado a partir da estequiometria de redução  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$  e o conteúdo em Cu determinado por ICP-OES. Como mostra, a relação molar H<sub>2</sub>/Cu determinada experimentalmente para as amostras é muito próxima a unidade, a qual é de se esperar considerando a reação de redução proposta.

**Tabela 8:** Dados quantitativos de H<sub>2</sub>-TPR.

Catalisadores	H <sub>2</sub> -TPR	
	V <sub>H2</sub> (ml g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Relação Molar H <sub>2</sub> /Cu <sup>a</sup>
ACZ/S15	73,7	0,94
ACZZ3/S15	78,4	0,98
ACZZ6/S15	75,7	0,95
ACZZ12/S15	74,1	1,01
HCZ/S15	78,1	1,00
HCZZ3/S15	75,0	0,99
HCZZ6/S15	72,4	1,00
HCZZ12/S15	57,8	0,92
PCZ/S15	72,2	1,06
PCZZ3/S15	72,7	1,03
PCZZ8/S15	67,2	0,96
VCZ/S15	76,8	1,09

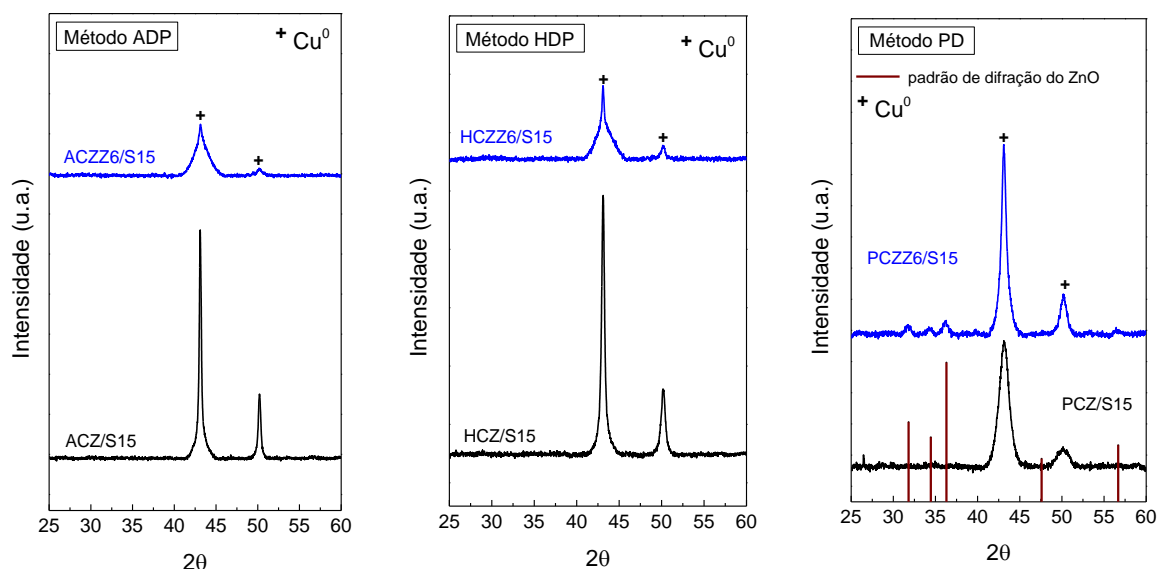
<sup>a</sup>Faixa de temperatura 150-330 °C

Considerando os perfis de H<sub>2</sub>-TPR obtidos para as amostras e a relação molar H<sub>2</sub>-TPR apresentada na Tabela 8 (calculada na faixa de temperatura de 150-330 °C), é possível concluir que todas as espécies de CuO serão completamente reduzidas a temperatura de 250°C empregada antes dos ensaios catalíticos. Contudo não podemos descartar a possibilidade de uma redução parcial de ZnO durante o processo de redução das amostras. Para os catalisadores estudados não se observa uma tendência clara da presença de Zr na composição do catalisador em relação a temperatura de redução.

Na Figura 36 apresentam-se os difratogramas de DRX obtidos através da redução *in situ* em H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-DRX). Para as amostras calcinadas utilizou-se a reflexão situada a 38,7° (2θ) correspondente a fase cristalina CuO e para as amostras reduzidas utilizou-se a reflexão situada a 43,1° para o Cu<sup>0</sup>. Para todo os catalisadores se observa a completa redução de CuO a Cu<sup>0</sup> após a redução *in situ* a 250 °C no difratômetro. Unicamente para o catalisador PCZZ8/S15 (método

PD) se observam 3 reflexões pouco intensas a aproximadamente  $31,7^\circ$ ,  $34,3^\circ$ ,  $36,2^\circ$  que não são observados nos demais catalisadores e que não parecem corresponder ao CuO que não tenha sido reduzido. Na verdade, são difrações de NPs de ZnO que podem ser confirmadas de acordo com o padrão de difração de ZnO (ICSD 67848), mostrado na Figura 35. Isso indica que este promotor está pouco disperso e, portanto, haverá uma menor interface do Cu com o ZnO, pelo qual se perde parte do efeito promotor e diminui o desempenho catalítico deste catalisador, como se observa nos experimentos descritos mais adiante.

**Figura 36:** Difratoogramas de DRX após a redução *in situ* em  $H_2$  para os catalisadores: ACZ/S15, ACZZ6/S15, HCZ/S15, HCZZ6/S15 PCZ/S15 e PCZZ8/S15.



A reflexão de maior intensidade ( $2\theta = 43,1^\circ$ ) na amostra ACZ/S15 (sem  $ZrO_2$ ) reduzida apresenta uma base mais ampla que acoplado ao pico intenso mais estreito indica a presença de cristalitos de  $Cu^0$  de pelo menos dois tamanhos diferentes. O fato de que a base ampla seja pouco intensa em relação a intensidade total dessa reflexão provavelmente indica que a contribuição de NPs de  $Cu^0$  de maior tamanho predominam sobre as de menor tamanho. O mesmo efeito, mas menos pronunciado, se observa no catalisador HCZ/S15 reduzido, o que sugere que neste catalisador a proporção de NPs menores (provavelmente confinadas dentro dos canais) seja maior, em contraste, para a amostra a HCZZ6/S15 reduzida este efeito é mais pronunciado. Embora nestes estes canais também poderiam haver NPs pequenas na superfície externa (fora dos mesoporos). No caso de a base da reflexão ampla ser de maior intensidade

que os anteriores, o que indica uma maior contribuição de NPs pequenas nestes catalisadores em relação a ACZ/S15 e HCZ/S15.

Os DRX das amostras reduzidas, por tanto, sugerem que os catalisadores preparados pelos métodos ADP e HDP apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos de cristalito de CuO que mais provavelmente correspondem as NPs localizadas na superfície externa (as de maior tamanho) e confinadas dentro dos mesoporos (as de menor tamanho). Este fato praticamente não se observa para os catalisadores obtidos pelo método PD, onde as reflexões de CuO são mais simétricas e, portanto, as NPs metálicas possuem um tamanho mais homogêneo (poderia se considerar uma distribuição de tamanhos unimodal) em comparação as NPs dos métodos ADP e HDP.

No entanto, o cálculo do tamanho de cristalito de Cu<sup>0</sup> nos catalisadores que mostram uma distribuição bimodal não é simples e deve-se deconvolucionar a reflexão. Unicamente para o catalisador HCZZ6/S15 reduzido, para o qual a contribuição de pequenas NPs apresenta-se maior, foi tentado estimar os dois tamanhos obtendo-se um valor de 4 nm para as menores NPs e de 20 nm para as maiores, tal como se mostra na Tabela 9.

**Tabela 9:** Tamanho de cristalito para os catalisadores reduzidos *in situ* nos experimentos de H<sub>2</sub>-DRX.

Catalisadores	Tamanho de cristalito (nm)	
	CuO <sup>a</sup>	Cu <sup>0b</sup>
ACZ/S15	52	49
ACZZ6/S15	30	7
HCZ/S15	17	30
HCZZ6/S15	12	4/20
PCZ/S15	8	7
PCZZ8/S15	12	15

<sup>a</sup> tamanho de cristalito de Cu depois da calcinação (CuO), calculado a partir da reflexão de difração situada a 38,7.

<sup>b</sup> tamanho de cristalito de Cu depois da redução (Cu<sup>0</sup>) com H<sub>2</sub> a 250 °C, calculado a partir da reflexão de difração situada a 43,1°.

Para os outros catalisadores em que se percebe uma distribuição bimodal (ACZ/S15 e HCZ/S15), a largura a meia altura da reflexão a  $43,1^\circ$  ( $2\theta$ ) que se adquire para o cálculo do tamanho por Scherer está na zona da reflexão estreita, e, portanto, os valores obtidos devem corresponder principalmente para as maiores NPs. Isto deve ser considerado, já que nestes catalisadores também haverá uma certa quantidade de NPs menores dentro dos canais (embora menor que em HCZZ6/S15).

Considerando os comentários anteriores, pode-se observar que na ausência de  $ZrO_2$  o método PD resulta um menor tamanho de cristalito de  $Cu^0$  (7 nm), seguido do método HDP (30 nm) e finalmente o método ADP, que gera cristalitos de maior tamanho médio (49 nm).

Para os catalisadores preparados pelos métodos ADP e HDP, a incorporação do promotor  $ZrO_2$  produz uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos de  $Cu^0$ , aumentando a dispersão deste metal. Porém para os catalisadores preparados pelo método PD, se observa que o tamanho médio de partícula de  $Cu^0$  aumenta com a incorporação de  $ZrO_2$ .

O maior efeito de  $ZrO_2$  sobre o tamanho de  $Cu^0$  (e, portanto, em sua dispersão) se observa para o método ADP. Assim, a presença em 6% em peso de  $ZrO_2$  (ACZZ6/S15) produz uma diminuição do tamanho médio do  $Cu^0$  de 49 nm (para ACZ/S15) a 7 nm. Para os catalisadores (reduzidos) promovidos com 6-8% em peso de  $ZrO_2$ , o método ADP é o que resulta em um menor tamanho médio de  $Cu^0$ , seguido do método HDP e finalmente de DP.

Portanto, estes resultados indicam que o método de coprecipitação empregado apresenta grande influência sobre a dispersão (e localização) da NPs de  $Cu^0$ , e também sobre o efeito do promotor  $ZrO_2$ . Estas diferenças são claramente refletidas no desempenho catalítico dos catalisadores.

Por fim, a caracterização por  $N_2O$ -RFC dos catalisadores depois de serem reduzidos *in situ* em  $H_2$  a temperatura de  $250^\circ C$  é representada na Tabela 10. Para esta caracterização foram escolhidos para cada método os catalisadores livres do promotor  $ZrO_2$  (ACZ/S15, HCZ/S15 e PCZ/S15) e com um valor intermediário (6-8%) de  $ZrO_2$  (ACZZ6/S15, HCZZ6/S15 e PCZZ8/S15).

Para os catalisadores analisados observa-se um máximo na área de superfície de  $Cu^0$   $AS(Cu^0)$  para a amostra ACZZ6/S15, que assume um valor de  $9,7\ m^2/g_{cat}$  que corresponde a um valor por gramo de Cu de  $42,7\ m^2/g_{Cu}$ . A  $AS(Cu^0)$  destes catalisadores mostra uma tendência nítida a aumentar desde 2,1 a  $9,7\ m^2/g_{cat}$  com a promoção de  $ZrO_2$ . Se observam

valores de até 4,5 vezes maior para o método ADP e 1,7 vezes para os métodos HDP e PD, em comparação com os catalisadores livres da promoção de  $ZrO_2$ .

**Tabela 10:** Propriedades metálicas do sistema catalítico Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 determinadas por N<sub>2</sub>O-RFC

Catalisadores	AS(Cu <sup>0</sup> ) N <sub>2</sub> O-RFC		d(Cu <sup>0</sup> ) <sub>N<sub>2</sub>O</sub> <sup>a</sup> (nm)	d(Cu <sup>0</sup> ) <sub>DRX</sub> <sup>b</sup> (nm)
	(m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	(m <sup>2</sup> /g <sub>Cu</sub> )		
ACZ/S15	2,1	9,5	70,8	49,1
ACZZ6/S15	9,7	42,7	15,7	7,0
HCZ/S15	4,9	22,3	30,1	30,0
HCZZ6/S15	6,7	32,5	20,6	4,0/20,0
PCZ/S15	2,5	13,0	51,4	7,0
PCZZ8/S15	4,4	22,2	30,1	15,0

<sup>a</sup>  $d(Cu^0)_{N_2O} = 6 \cdot 10^3 / [AS(Cu^0)_{N_2O} \cdot r]$

<sup>b</sup> tamanho de cristalito de Cu<sup>0</sup> obtido através da equação de Scherer nos difratogramas dos catalisadores reduzidos *in situ* nos experimentos de H<sub>2</sub>-DRX.

Como observou-se anteriormente, para os catalisadores preparados pelos métodos ADP e HDP a incorporação do promotor  $ZrO_2$  levou a uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos de Cu<sup>0</sup> e aumentando a dispersão deste metal. Aqui observamos que a diminuição do tamanho de cristalito e maior dispersão acarretou no aumento da AS(Cu<sup>0</sup>) para estes catalisadores. Entretanto, para o método PD a incorporação de  $ZrO_2$  levou ao aumento do tamanho médio de partícula de Cu<sup>0</sup> e para estes catalisadores favoreceu o aumento da AS(Cu<sup>0</sup>).

Observa-se uma notável diferença entre os valores de d(Cu<sup>0</sup>) obtidos pelas técnicas de N<sub>2</sub>O-RFC e H<sub>2</sub>-DRX para os métodos ADP e PD, principalmente para o catalisador PCZZ8/S15 que apresentou um valor de d(Cu<sup>0</sup>) de 7 nm por H<sub>2</sub>-DRX e de 51 nm por N<sub>2</sub>O-RFC.

De fato, é possível que outros parâmetros estejam afetando as medidas de N<sub>2</sub>O-RFC. Na literatura reportam que a presença de ZnO poderia afetar nas medidas de AS(Cu<sup>0</sup>), dado que sob condições de redução espécies parcialmente reduzidas de ZnO<sub>x</sub> poderiam migrar para a superfície de Cu<sup>0</sup>, e portanto contribuir para a diminuição da superfície de Cu<sup>0</sup> (BRANDS et al., 1996; FUJITANI; NAKAMURA, 2000). Este efeito da migração de ZnO para

a superfície de Cu denomina-se como SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), ou seja, uma forte interação metal-suporte (ZANDER et al., 2013; KULD et al., 2016), dando origem ao efeito de decoração (espécies de Zn ( $ZnO_x$ ,  $x < 1$ ) parcialmente reduzidas na superfície de Cu) (KUNKES et al., 2015). Ao mesmo tempo que o  $N_2O$  oxida a superfície de cobre e também as espécies de ZnO parcialmente reduzidas na superfície de Cu, sítios de defeitos de oxigênio podem ter sido gerados na interface Cu-ZnO. Neste caso, o  $N_2O$  exploraria tanto a superfície de Cu como as vacâncias de oxigênio (FICHTL et al., 2014; KULD et al., 2014b).

Portanto, sugere-se que a promoção de  $ZrO_2$  nos catalisadores influencia no efeito da migração do ZnO para a superfície de cobre, resultando em um menor efeito de decoração para estes catalisadores.

### 5.3.1.3. RESUMO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização de fisissorção de  $N_2$ , DRX, STEM revelaram que as espécies de ZnO e/ou  $ZrO_2$  se mostraram bem dispersas na matriz SBA-15, independentemente do método de preparação (ADP, HDP ou PD) utilizado ou da concentração de Zr empregada. É provável que o ZnO esteja presente na forma amorfa ou em forma de uma camada de silicato amorfo recobrimo as paredes do suporte, tal como foi proposto em base a estudos prévios.

O emprego do método ADP neste trabalho resultou na formação das maiores nanopartículas de Cu em relação aos demais métodos, principalmente na ausência de  $ZrO_2$ , as quais se localizam na superfície externa do suporte. Porém, quando se aumenta a concentração de  $ZrO_2$  o tamanho das NPs diminuiu, até um valor abaixo de 3-4 nm quando a porcentagem de  $ZrO_2$  é  $> 6\%$  em peso, indicando uma maior localização das NPs no interior dos mesoporos. O mesmo comportamento da influência do promotor ( $ZrO_2$ ) sobre as NPs de CuO se observa para o método HDP. Em contrapartida a presença do promotor nos catalisadores do método PD ocasionou num aumento das NPs de CuO, possivelmente devido as condições empregadas neste método. As diferenças observadas no tamanho de nanopartículas podem estar relacionadas com a temperatura de calcinação usada em cada método.

Todos os catalisadores apresentaram uma alteração nas isotermas de adsorção, indicando uma possível desorganização do material e de forma mais evidente o bloqueio de poros. Tais alterações são mais evidentes para os catalisadores de composição Cu/Zn,

principalmente na distribuição de tamanho médio de cristalito. A localização de NPs de CuO no interior dos canais é confirmada por STEM.

Os resultados obtidos a partir da técnica de H<sub>2</sub>-TPR são consistentes com uma redução completa das espécies de CuO a Cu<sup>0</sup> após empregar uma temperatura de redução de 250 °C, a mesma temperatura que se usa antes de realizar os ensaios catalíticos. Sutis diferenças nas temperaturas máximas entre os catalisadores podem ser explicadas pela diferença de interação entre o Cu e os óxidos promotores ou pela diferença entre os tamanhos das NPs de CuO, ocasionadas pelos diferentes métodos de precipitação aplicados.

Finalmente, a superfície de Cu<sup>0</sup> determinada por N<sub>2</sub>O-RFC conduziu a valores de superfície de Cu em até 9,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, entretanto, não mostra uma relação clara entre o tamanho de NPs de Cu e área de superfície Cu<sup>0</sup>. Estes resultados podem ser atribuídos a contribuições na superfície metálica de Cu<sup>0</sup> de espécies de ZnOx parcialmente reduzidas, efeitos de decoração ou pela contribuição das vacâncias de oxigênio do ZnO na interface de Cu<sup>0</sup>-ZnO como tem sido relatado em outros estudos. Por certo, a presença de ZrO<sub>2</sub> para todos os catalisadores analisados por esta técnica resultou no aumento da área de superfície Cu<sup>0</sup>.

Os resultados indicam que o método de coprecipitação empregado apresenta grande influência sobre a dispersão (e localização) da NPs de Cu<sup>0</sup>, e também sobre o efeito do promotor ZrO<sub>2</sub>. A contribuição do efeito de promoção nos catalisadores por ZrO<sub>2</sub> observa-se através da diminuição do tamanho de NPs de CuO, maior organização da estrutura do material, bem como uma maior dispersão das NPs de CuO na superfície do suporte e maior localização das NPs no interior dos canais.

### 5.3.2. ENSAIOS DA SÍNTESE DE METANOL

#### **5.3.2.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> A METANOL**

Antes de apresentar os resultados obtidos com as séries de catalisadores preparados neste trabalho se mostram os resultados de uma análise termodinâmica do processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol com o fim, de determinar os valores de concentração de equilíbrio para a reação de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade/rendimento a metanol nas

condições de reação empregadas neste estudo (240 °C, 5,0 MPa, relação  $H_2/CO_2 = 3$ ). As simulações termodinâmicas foram realizadas utilizando o software CHEMCAD 6.0 (Chemstations Inc.) considerando as principais reações envolvidas na hidrogenação de  $CO_2$  a metanol:

- 1- Hidrogenação do  $CO_2$  a metanol:  $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$
- 2- Hidrogenação do CO a metanol:  $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$
- 3- WGSR inversa:  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$

Na Tabela 11 se apresentam as frações molares de  $CO_2$ ,  $CH_3OH$ , CO,  $H_2$  e  $H_2O$  a diferentes temperaturas (220 - 280 °C) e pressões (3,0 – 5,0 MPa) para uma relação molar  $H_2/CO_2$  de 3 no gás reagente.

**Tabela 11:** Composições molares de equilíbrio a diferentes temperaturas e pressões ( $H_2/CO_2 = 3$ ).

T (°C)	P (MPa)	$CO_2$	$CH_3OH$	CO	$H_2$	$H_2O$
220	3,0	0,2118	0,0474	0,0145	0,6644	0,0814
220	4,0	0,2072	0,0627	0,0115	0,6444	0,0949
220	5,0	0,2025	0,0762	0,0094	0,6263	0,1070
240	3,0	0,2102	0,0320	0,0238	0,6782	0,0754
240	4,0	0,2077	0,0451	0,0197	0,6626	0,0856
240	5,0	0,2048	0,0570	0,0167	0,6477	0,0953
260	3,0	0,2058	0,0199	0,0343	0,6859	0,0750
260	4,0	0,2048	0,0301	0,0302	0,6747	0,0818
260	5,0	0,2034	0,0401	0,0266	0,6633	0,0889
280	3,0	0,1997	0,0116	0,0445	0,6881	0,0789
280	4,0	0,1995	0,0187	0,0412	0,6808	0,0830
280	5,0	0,1990	0,0262	0,0379	0,6728	0,0877

A partir das composições molares de equilíbrio anteriores foram calculadas as conversões de  $CO_2$  (%) e as seletividades e rendimentos a metanol (% em base carbono) para todos os produtos que contenham carbono ( $CH_3OH$ , CO). Os correspondentes valores se mostram na Tabela 12:

**Tabela 12:** Conversões de equilíbrio de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO<sub>2</sub></sub>), seletividades e rendimentos a metanol e CO a diferentes temperaturas e pressões (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).

T (°C)	P (MPa)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (equilíbrio) (%)	Distribuição de Produtos (%C)		Rendimento (%C)	
			CH <sub>3</sub> OH	CO	CH <sub>3</sub> OH	CO
220	3,0	22,61	76,60	23,40	17,32	5,29
220	4,0	26,37	84,56	15,44	22,30	4,07
220	5,0	29,72	88,99	11,01	26,45	3,27
240	3,0	20,96	57,40	42,60	12,03	8,93
240	4,0	23,78	69,57	30,43	16,54	7,24
<b>240</b>	<b>5,0</b>	<b>26,47</b>	<b>77,34</b>	<b>22,66</b>	<b>20,48</b>	<b>6,00</b>
260	3,0	20,84	36,73	63,27	7,65	13,18
260	4,0	22,74	49,96	50,04	11,36	11,38
260	5,0	24,70	60,12	39,88	14,85	9,85
280	3,0	21,92	20,69	79,31	4,54	17,38
280	4,0	23,07	31,23	68,77	7,21	15,87
280	5,0	24,36	40,93	59,07	9,97	14,39

A análise termodinâmica indica, de acordo com o caráter exotérmico das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> e CO a metanol (SAEIDI; AMIN; et al., 2014; ARESTA et al., 2016), que tanto a conversão de CO<sub>2</sub> como a seletividade e o rendimento a metanol no equilíbrio aumentam ao diminuir a temperatura e ao aumentar a pressão. Pelo contrário, a reação inversa de deslocamento de gás de água (WGS) é uma reação endotérmica e, portanto, a formação de CO se vê favorecida com um aumento da temperatura de reação. Nas condições de reação empregadas neste estudo (240 °C, 5,0 MPa) a conversão de CO<sub>2</sub> em equilíbrio é de 26,47%, ao mesmo tempo que a seletividade ao metanol é de 77,34% (base C), o que equivale a um rendimento a este produto de 20,48% (base C).

### 5.3.2.2. HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> SOBRE CATALISADORES CU/ZN/ZR<sub>x</sub>-S15

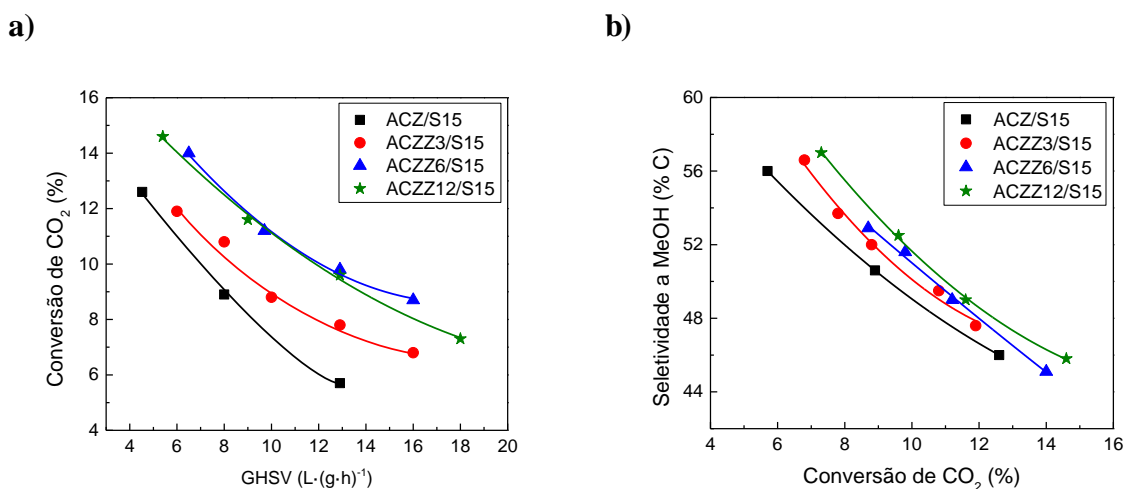
Os experimentos catalíticos da síntese de metanol foram realizados a temperatura de 240°C e 5,0 MPa, sendo os catalisadores previamente reduzidos em fluxo de H<sub>2</sub> puro a uma

temperatura de 250 °C. Para cada catalisador variou-se a velocidade espacial (GHSV) nas condições anteriores com o objetivo de obter uma faixa de conversões de CO<sub>2</sub> e assim poder comparar as seletividades aos referentes produtos de reação a conversão constante.

### Influência da incorporação de ZrO<sub>2</sub> em catalisadores preparados pelo método ADP

Na Figura 37 são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos a diferentes velocidades espaciais (GHSV) para os catalisadores preparados pelo método de precipitação ADP. Na Figura 37a se apresenta a variação da conversão de CO<sub>2</sub> com a velocidade espacial (GHSV) e na Figura 37b a seletividade ao metanol (o produto de interesse nesta reação) com a conversão de CO<sub>2</sub>, respectivamente. Dentre os produtos de reação que contêm carbono em sua composição, metanol e CO são de longe a maioria, com uma seletividade conjunta (MeOH + CO) igual ou superior a 99,5% nas condições de reação estudada. Além dos dois principais produtos, também se observou a formação de metano (CH<sub>4</sub>) e o éter dimetílico (DME) em concentração muito baixa, com seletividades inferiores a 0,4% em ambas os casos. A baixa seletividade ao DME, formado pela desidratação de MeOH sobre centros ácidos, sugere uma baixa concentração e/ou força dos centros ácidos superficiais nestes materiais.

**Figura 37:** a) Conversão de CO<sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO<sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>/S15 preparados pelo método ADP.



Nas condições da reação estudadas, os catalisadores obtidos pelo método de ADP mostraram conversões de CO<sub>2</sub>, seletividades ao metanol e rendimentos ao metanol em intervalos de 5,7-14,6%, 45,1-57,0% e 3,2-6,7%, respectivamente. Esses valores são significativamente inferiores aos estabelecidos pelo equilíbrio termodinâmico nas condições de reação utilizadas neste trabalho ( $X_{\text{CO}_2\text{-equil}} = 26,47\%$ ,  $S_{\text{MeOH-equil}} = 77,34\%$ ,  $R_{\text{MeOH-equil}} = 20,48\%$ ) e, portanto, os resultados catalíticos obtidos na hidrogenação de CO<sub>2</sub> ao metanol estão sob controle cinético, o que permite estudar adequadamente a influência do método de preparação e a adição (e quantidade) de ZrO<sub>2</sub> no desempenho catalítico dos catalisadores preparados. Como se observará mais adiante, este critério também é compatível para o resto dos catalisadores estudados independentemente do método de preparação e da composição química dos mesmos.

Como seria de esperar, a conversão de CO<sub>2</sub> diminui gradualmente com o aumento da GHSV, ou seja, ao diminuir o tempo de contato entre a alimentação e o catalisador. Figura 37a mostra claramente que, durante todo o intervalo de GHSV estudado, os catalisadores promovidos com ZrO<sub>2</sub> são mais ativos do que o catalisador em que o Cu está promovido unicamente com ZnO (ACZ/S15). A uma velocidade espacial determinada, a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta com a quantidade de ZrO<sub>2</sub> até uma concentração de aproximadamente 6% em peso (ACZZ6/S15), acima disto não se observa alterações significativas na conversão.

Por outro lado, para todos os catalisadores a seletividade ao metanol diminui continuamente (e a seletividade a CO aumenta) com o aumento de conversão de CO<sub>2</sub>, como se mostra na Figura 37b. Portanto, quando o tempo de residência é suficientemente longo (menor velocidade espacial), a formação do CO prevalece sobre a formação de MeOH, devido tanto a reação de degradação do metanol a CO e H<sub>2</sub> [ $\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ] como a reação inversa de deslocamento de gás de água que também forma o CO (BONURA et al., 2014). De acordo com os resultados mostrados na Figura 36b, a incorporação de ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores preparados pelo método de ADP resulta em um aumento na seletividade de metanol em detrimento do CO. Neste caso, e ao contrário do que acontece com a conversão, a seletividade de metanol aumenta continuamente, embora de forma mais moderada, ao aumentar o teor em Zr de 2,9% para 12,2%.

Como resultado de sua maior atividade e seletividade ao metanol, os catalisadores com maior quantidade de ZrO<sub>2</sub>, ACZZ6/S15 e ACZZ12/S15, são aqueles que apresentaram maior rendimento ao metanol quando comparado a uma velocidade espacial constante. Por exemplo, a GHSV = 12,9 L/(g<sub>cat</sub>·h) o rendimento ao metanol diminui na ordem: ACZZ6/S15 (5,1%) ≥

ACZZ12/S15 (5,0%) > ACZZ3/S15 (4,2%) > ACZ/S15 (3,2%). Por outro lado, em todo intervalo de GHSV estudado o máximo rendimento de metanol (6,7%) se obteve para o catalisador com maior quantidade de  $ZrO_2$  (ACZZ12/S15) a  $GHSV = 5,4 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ . Nestas condições este catalisador possui uma conversão de  $CO_2$  14,6% com uma seletividade de 45,8% ao metanol.

Portanto, quando catalisadores são preparados pelo método de ADP, a presença de  $ZrO_2$  na composição ao lado de Cu e ZnO conduz a uma melhoria tanto na atividade catalítica (conversão de  $CO_2$ ) como na seletividade ao metanol. Os resultados de caracterização por DRX mostraram uma diminuição progressiva da intensidade e um alargamento das difrações devido ao CuO com a incorporação de  $ZrO_2$  ao catalisador até concentrações de Zr de 6%, em peso, indicando uma melhoria na dispersão e do grau de inserção no interior de mesoporos de nanopartículas de CuO na presença de  $ZrO_2$ . Por outro lado, um aumento na concentração de Zr de 6 para 12%, em peso, não produziu mudanças significativas na intensidade das reflexões de CuO ao aumentar a % de Zr de 6 a 12% em peso.

O aumento da dispersão do cobre com a adição de  $ZrO_2$  verificou-se também em catalisadores reduzidos em  $H_2$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por microscopia electrónica (STEM) e em experimentos *in situ*  $H_2$ -DRX, a partir do qual se determinaram um tamanho médio de 49 nm para as nanopartículas de  $Cu^0$  no catalisador não promovido com  $ZrO_2$  (ACZ/S15) e de 7 nm para o promovido com 6% de Zr (ACZZ6/S15). Além disso, o catalisador ACZZ6/S15 apresentou uma área de  $Cu^0$  (determinado pela técnica de  $N_2O$ -RFC) aproximadamente 4,5 vezes maior do que o catalisador ACZ/S15.

Com base nestes resultados de caracterização, pode ser concluir que o aumento da atividade e seletividade para catalisadores de metanol promovido com  $ZrO_2$  preparados pelo método de ADP se deve a um aumento na dispersão de  $Cu^0$  (ou o que equivale a uma diminuição no tamanho médio das nanopartículas de metálicas de Cu), dando origem a um maior efeito de inserção das mesmas no interior dos canais mesoporosos do suporte SBA-15. Este efeito resultou em um aumento notável da área metálica de Cu, e, portanto, do número de centros ativos acessíveis para os reagentes ( $CO_2$ ,  $H_2$ ) na presença de  $ZrO_2$ , que conduz ao aumento da atividade catalítica observada. No entanto, para quantidade de Zr na faixa de 6% para 12%, em peso, não se observa um efeito significativo do  $ZrO_2$  na dispersão (e grau de inserção) do  $Cu^0$ , o que explicaria a atividade similar obtida para os catalisadores ACZZ6/S15 e ACZZ12/S15.

A formação de metanol em sistemas catalíticos Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (não confinados em SBA-15) se tem relacionado com a hidrogenação de intermediários de reação (espécie tipo formiato e/ou metoxi, apesar de sua natureza ainda ser motivo de discussão na literatura) na interface entre o Cu<sup>0</sup> e dos óxidos promotores (ARENA et al., 2008; WANG et al., 2011). Portanto, é de esperar que a presença de nanopartículas de Cu<sup>0</sup> menores nos catalisadores promovidos com ZrO<sub>2</sub> favorecem uma maior superfície de contato entre o metal e os promotores de óxidos. Além disso, a maior inserção de nanopartículas de Cu<sup>0</sup> nos mesoporos da SBA-15 observado em presença do promotor ZrO<sub>2</sub> também favoreceria uma maior superfície de contato metal-óxido, já que os resultados de caracterização (DRX e STEM-EDX) discutidos acima mostraram que tanto o ZnO como o ZrO<sub>2</sub> encontram-se altamente dispersos e homogeneamente distribuídos sobre a superfície do suporte SBA-15.

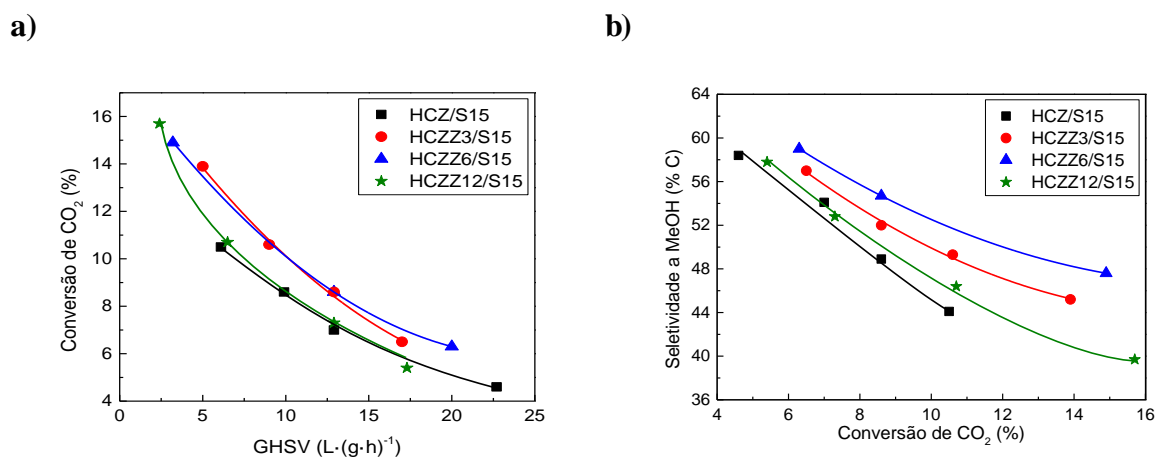
Sendo assim, a maior seletividade ao metanol dos catalisadores promovidos com ZrO<sub>2</sub> obtidos pelo método ADP poderia ser explicada pela maior superfície de contato entre o metal (Cu<sup>0</sup>) e os óxidos promotores que favoreceria uma maior concentração de intermediários de reação que dão origem à formação seletiva de metanol após sua hidrogenação.

### **Influência da incorporação de ZrO<sub>2</sub> em catalisadores preparados pelo método HDP**

Na Figura 38 se apresentam a variação da conversão de CO<sub>2</sub> com a velocidade espacial (GHSV) e da seletividade ao metanol com a conversão de CO<sub>2</sub> para os catalisadores preparados pelo método de precipitação HDP. Novamente, o metanol e CO apresentam-se como a maioria dentro os produtos obtidos, com uma seletividade conjunta (MeOH + CO) igual ou superior a 98,9% nas condições de reação estudada. Em relação a produção de metano (CH<sub>4</sub>) e éter dimetílico (DME), observou-se seletividades inferiores a 1,1% em ambas os casos.

Para as condições de reação estudadas, os catalisadores obtidos pelo método de HDP mostraram conversões de CO<sub>2</sub>, seletividades ao metanol e rendimentos ao metanol em intervalos de 4,6-15,7%, 39,7-59,0% e 2,7-7,1%, respectivamente.

**Figura 38:** a) Conversão de CO<sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO<sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>/S15 preparados pelo método HDP.



Para esta série de catalisadores visualizam-se um comportamento similar ao observado para a série ADP, em relação a variação da conversão com a GHSV e da seletividade ao metanol com a conversão de CO<sub>2</sub>, em que a conversão de CO<sub>2</sub> diminui gradualmente com o aumento da GHSV e a seletividade ao metanol diminui com o aumento da conversão. Na Figura 38a se observa claramente, no intervalo de GHSV estudado, um aumento da conversão de CO<sub>2</sub> com a adição de 3% em peso de Zr ao catalisador (ACZZ3/S15). Um aumento da quantidade de Zr em até 6% em peso (ACZZ6/S15) não gerou alterações adicionais na conversão de CO<sub>2</sub>, enquanto que a adição de maiores quantidades de Zr (12% em peso) resulta em uma diminuição da atividade. Portanto, para os catalisadores obtidos pelo método HDP a concentração ótima de Zr que leva a uma maior atividade encontra-se compreendida entre 3 e 6% em peso.

Em contrapartida, para todos os catalisadores a seletividade ao metanol diminui continuamente (e a seletividade de CO aumenta) com o grau de conversão de CO<sub>2</sub>, como se mostra na Figura 38b. Conforme os resultados observados para os catalisadores preparados pelo método HDP, a seletividade ao metanol aumenta em detrimento do CO com a incorporação de ZrO<sub>2</sub>. Para esta série observa-se um máximo na seletividade ao metanol para o catalisador HCZZ6/S15 com uma quantidade intermediária (6% em peso) de Zr.

Como resultado de sua maior atividade e seletividade ao metanol, os catalisadores, HCZZ3/S15 e HCZZ6/S15, são os quais apresentaram maior rendimento ao metanol quando comparado a uma velocidade espacial constante. Por exemplo, a GHSV = 12,9 L/(g<sub>cat</sub>·h) o rendimento ao metanol diminui na ordem: HCZZ6/S15 (4,7%) > HCZZ3/S15 (4,5%) >

HCZZ12/S15 (3,9%)  $\geq$  HCZ/S15 (3,8%). Em todo o intervalo de GHSV estudado o máximo rendimento ao metanol (7,1%) se obteve para o catalisador HCZZ6/S15 a GHSV = 3,2 L/(g<sub>cat</sub>· h). Nestas condições este catalisador possui uma conversão de CO<sub>2</sub> de 14,9% com uma seletividade de 47,6% ao metanol.

Nesta série de catalisadores preparados pelo método HDP, o efeito da presença e concentração de ZrO<sub>2</sub> (ao lado de Cu e ZnO) na seletividade ao metanol mostrou-se maior que o observado para os catalisadores da série ADP. As diferenças na seletividade entre os catalisadores desta série, como se observa na Figura 37b, aumentam com o aumento da conversão de CO<sub>2</sub>.

Da mesma forma para a série ADP, para os catalisadores preparados pelo método HDP, o aumento da conversão de CO<sub>2</sub> com a incorporação de ZrO<sub>2</sub>, pode ser explicado pela melhor dispersão e melhoria no grau de inserção de nanopartículas Cu<sup>0</sup>, de acordo com os resultados de DRX, *in situ* H<sub>2</sub>-DRX, STEM e isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> (% de bloqueio de mesoporos).

Os resultados de caracterização por DRX mostraram uma diminuição progressiva da intensidade das difrações do CuO com a incorporação de ZrO<sub>2</sub> ao catalisador até concentrações de Zr de 6%, em peso, indicando uma melhoria na dispersão e no grau de inserção no interior de mesoporos de nanopartículas de CuO na presença de ZrO<sub>2</sub>O. O aumento na concentração de Zr de 6 para 12%, em peso, não produziu mudanças significativas na intensidade das reflexões de CuO ao aumentar a % de Zr de 6 a 12% em peso.

Pelos experimentos de *in situ* H<sub>2</sub>-DRX e por STEM observou-se um aumento na dispersão do cobre com a adição do promotor ZrO<sub>2</sub>, assim como a redução do tamanho médio das nanopartículas de Cu<sup>0</sup> do catalisador não promovido com ZrO<sub>2</sub> (HCZ/S15) de 30 nm para nanopartículas de 4 e 20 nm para o catalisador promovido com 6% de Zr (HCZZ6/S16). A maior dispersão de Cu resultou em um aumento na superfície metálica de Cu em até 1,5 vezes maior para o catalisador HCZZ6/S15 em comparação ao catalisador HCZ/S15.

Os resultados de caracterização para esta série mostram um aumento da atividade e seletividade para catalisadores de metanol promovido com ZrO<sub>2</sub>. Tal fato se deve ao efeito de promoção do Zr no aumento na dispersão de Cu<sup>0</sup>, dando origem a um maior efeito de localização das mesmas no interior dos canais mesoporosos do suporte e conseqüentemente aumento da área metálica de Cu, e, portanto, do número de centros ativos acessíveis para os reagentes (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), que conduz ao aumento da atividade catalítica observada.

No entanto, os resultados de caracterização para esta série indicam que o aumento na dispersão e na área metálica de Cu com a incorporação do promotor  $ZrO_2$  é menos acentuada, em termos relativos, que o observado para a série de ADP para uma quantidade semelhante de Zr. Este fato poderia explicar que a presença de  $ZrO_2$  nos catalisadores desta série (HDP) tem um efeito menor sobre a conversão de  $CO_2$  do que na série ADP e que a conversão atinge um "platô" para quantidades de Zr entre 3% e 6% em peso, e que diminua ao aumentar a quantidade em Zr de 6% a 12% em peso. De fato, os resultados dos experimentos *in situ*  $H_2$ -DRX sugerem que o catalisador HCZZ6/S15, para o qual não se observa um aumento na atividade (a GHSV constante) em relação ao de menor concentração de Zr (HCZZ3/S15), possui uma distribuição bimodal de tamanho médio de nanopartículas de  $Cu^0$  de aproximadamente 4 e 20 nm, por isso a contribuição das nanopartículas de maior tamanho na atividade catalítica será relativamente baixa.

O aumento da seletividade ao metanol mostrou-se influenciada pela presença e concentração de  $ZrO_2$  até uma concentração aproximada de 6% em peso, a qual também poderia relacionar-se com a melhoria na dispersão de Cu e do grau de inserção, o que favoreceria um contato mais íntimo entre o metal e os óxidos promotores e, por conseguinte, uma maior área de interface metal-óxidos onde se encontram localizados preferencialmente os centros seletivos ao metanol.

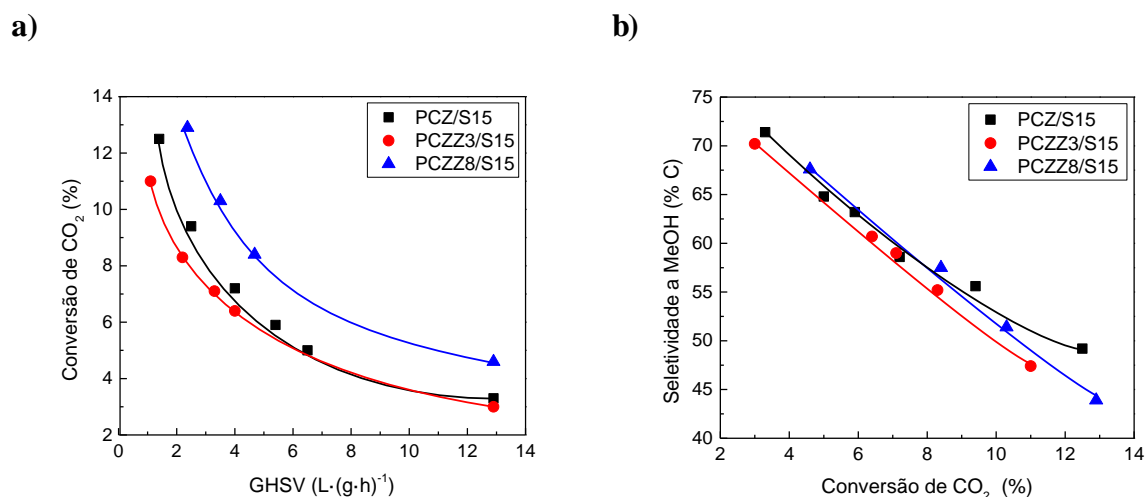
Por outro lado, é interessante notar que para os catalisadores HDP se observa um aumento da seletividade ao DME com a concentração de  $ZrO_2$ , atingindo valores de até 1,1% (uma ordem de magnitude maior do que a seletividade dos catalisadores da série ADP) para o catalisador com maior quantidade em Zr (HCZZ12/S15) a uma conversão de  $CO_2$  de 15,7%. Este resultado pode estar relacionado com uma maior acidez dos catalisadores preparados pelo método HDP, especialmente em altos níveis de  $ZrO_2$ . Porém, se faz necessário medidas de acidez nestes materiais, por exemplo através de FTIR-piridina e  $NH_3$ -TPD, para confirmar esta hipótese.

### **Influência da incorporação de $ZrO_2$ em catalisadores preparados pelo método PD**

Os resultados dos ensaios catalíticos a diferentes velocidades espaciais (GHSV) para os catalisadores preparados pelo método de precipitação PD **¡Error! No se encuentra el origen**

de la referencia.apresentam-se na Figura 39. A seletividade conjunta para os produtos majoritários desta reação (MeOH + CO) obtida foi igual ou superior a 98,2% nas condições de reação estudada. Além dos dois principais produtos, também se observou a formação de metano (CH<sub>4</sub>) e o éter dimetílico (DME) em baixa concentração, com seletividades inferiores a 1,8% em ambas os casos. A baixa seletividade ao DME, sugere uma baixa concentração e/ou força dos centros ácidos superficiais nestes materiais, como comentado anteriormente, entretanto, este método apresenta a maior seletividade ao DME entre os três métodos de co-precipitação estudados.

**Figura 39:** a) Conversão de CO<sub>2</sub> em função da velocidade espacial (GHSV) e b) seletividade ao metanol em função da conversão de CO<sub>2</sub> para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>/S15 preparados pelo método PD.



Os catalisadores obtidos pelo método de PD mostraram conversões de CO<sub>2</sub>, seletividades ao metanol e rendimentos ao metanol em intervalos de 3-12,9%, 43,9-67,6% e 2,0-6,2%, respectivamente. Esses valores são significativamente inferiores aos estabelecidos pelo equilíbrio termodinâmico nas condições de reação utilizadas neste trabalho e, portanto, os resultados catalíticos obtidos na hidrogenação de CO<sub>2</sub> ao metanol estão sob controle cinético.

Com respeito a variação da conversão de CO<sub>2</sub> com a GHSV e da seletividade ao metanol com a conversão, se observam os mesmos comportamentos (como seria de esperar) apresentados pelas séries ADP e HDP, ou seja, a conversão de CO<sub>2</sub> diminui gradualmente com o aumento da GHSV e a seletividade ao metanol diminui com o aumento da conversão.

Diferentemente do observado nos catalisadores preparados pelos outros dois métodos de co-precipitação (ADP e HDP), a incorporação de Zr em uma concentração aproximada de 3% em peso (catalisador PCZZ3/S15) não se observam alterações significativas na atividade catalítica (conversão de  $\text{CO}_2$ ). Unicamente se observa um aumento da atividade ao aumentar a quantidade em Zr até 8% em peso (PCZZ8/S15), como se mostra na Figura 39a. Está claro que catalisadores promovidos com  $\text{ZrO}_2$  em concentrações de Zr maiores que 3% em peso mostram-se mais ativos que catalisador em que o Cu está promovido unicamente com ZnO (PCZ/S15) ou em catalisadores com concentrações de Zr menor ou igual a 3% em peso.

De forma geral, a seletividade ao metanol diminui continuamente (e a seletividade de CO aumenta) com o grau de conversão de  $\text{CO}_2$ , de acordo com os resultados mostrados na Figura 39b. No entanto, para estes catalisadores ao contrário do que acontece com a conversão, a seletividade de metanol não se vê afetada pela presença de  $\text{ZrO}_2$ , nas quantidades de Zr usadas neste estudo, isto é, ao aumentar a quantidade em Zr de 3,6 para 8,7%, diferentemente do observado para os catalisadores das séries ADP e HDP.

O catalisador PCZZ8/S15, que contém a maior quantidade de  $\text{ZrO}_2$  apresentou a maior atividade, seletividade ao metanol e, quando comparado a uma velocidade espacial constante maior rendimento ao metanol. Por exemplo, a  $\text{GHSV} = 12,9 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$  o rendimento ao metanol diminui na ordem: PCZZ8/S15 (3,1%) > PCZ/S15 (2,2%) > ACZZ3/S15 (2,0%). Por outro lado, em todo intervalo de GHSV estudado o máximo rendimento de metanol (6,2%) se obteve para o catalisador PCZ/S15 a  $\text{GHSV} = 1,4 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ . Nestas condições este catalisador possui uma conversão de  $\text{CO}_2$  12,5% com uma seletividade de 49,2% ao metanol.

A pouca influência da presença de  $\text{ZrO}_2$  nesta série de catalisadores pode ser explicada considerando que, diferentemente dos métodos ADP e HDP, a incorporação de  $\text{ZrO}_2$  pelo método PD resultou no aumento do tamanho das nanopartículas de cobre, tanto nos catalisadores calcinados como nos reduzidos. Os resultados de caracterização por DRX mostraram um aumento das NPs de CuO desde aproximadamente 8 nm para a amostra não promovida (PCZ/S15) a aproximadamente 12 nm depois da incorporação de  $\text{ZrO}_2$  em uma quantidade de Zr de 8% (PCZZ8/S15) em peso. No caso dos catalisadores reduzidos, os dados de  $\text{H}_2$ -DRX mostraram um aumento do tamanho de NPs de Cu metálico ( $\text{Cu}^0$ ) desde 7 nm para o catalisador livre de  $\text{ZrO}_2$  até 15 nm para o catalisador promovido com 8% de Zr.

Ainda, segundo os dados de adsorção de  $\text{N}_2$  a % de bloqueio de mesoporos primários diminui para os catalisadores desta série ao incorporar  $\text{ZrO}_2$ , especialmente para o catalisador

com 8% em peso de Zr, para o qual a % de bloqueio é de unicamente 0,7%, o que infere uma menor inserção das NPs de CuO nos mesoporos dos catalisadores promovidos em comparação ao que não contem ZrO<sub>2</sub>. Em resumo, estes resultados indicam uma menor dispersão de Cu nos catalisadores promovidos em relação ao que não contem ZrO<sub>2</sub>.

Por outro lado, os resultados obtidos pela técnica de N<sub>2</sub>O-RFC mostraram um aumento na área metálica do Cu de 13,0 m<sup>2</sup>/g<sub>Cu</sub> para o catalisador livre de Zr (PCZ/S15) a 22,2 m<sup>2</sup>/g<sub>Cu</sub> para o catalisador promovido com 8% em peso de Zr. Este resultado é inesperado considerando os resultados de menor dispersão do Cu<sup>0</sup> obtidos pelas técnicas de DRX e H<sub>2</sub>-DRX, ou seja, apresenta um maior tamanho médio de partículas do Cu<sup>0</sup> para o catalisador promovido. Este fato pode sugerir que o tamanho médio de partícula obtido por DRX ou H<sub>2</sub>-DRX podem não ser representativos, já que esta técnica não detecta NPs menores (< 4 nm).

Entretanto, com os dados de caracterização que se tem até o momento não é possível apresentar uma explicação clara à aparente contradição entre os dados de DRX (e H<sub>2</sub>-DRX) e adsorção de N<sub>2</sub> (% de bloqueio) e os dados de N<sub>2</sub>O-RFC. Porém, observando-se os resultados catalíticos, tem se a indicação que a maior área metálica obtida por N<sub>2</sub>O-RFC para o catalisador PCZZ8/S15 em relação ao PCZ/S15 (sem Zr) é um dado confiável, uma vez que está de acordo com a maior atividade catalítica (maior conversão de CO<sub>2</sub> a GHSV constante) observada para PCZZ8/S15.

O fato que de a presença de ZrO<sub>2</sub> praticamente não modifique a seletividade ao metanol apesar do aumento da área metálica, pode-se explicar considerando a aglomeração do ZnO observada por H<sub>2</sub>-DRX no catalisador PCZZ8/S15 reduzido, em que se observa claramente reflexões de ZnO. Isto faz com que o ZnO esteja muito menos disperso e que a área de contato entre Cu<sup>0</sup> e o ZnO seja menor, pelo que se perde parte do efeito promotor do ZnO na seletividade a metanol.

#### *Catalisador de Referencia (sem Zr) obtido por Impregnação a Volume de Poro (VCZ/S15)*

Realizou-se ensaios de síntese do metanol para o catalisador de referência VCZ/S15 e os resultados apresenta-se na **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** A uma velocidade equivalente, este catalisador apresentou uma conversão de CO<sub>2</sub> muito menor que a obtida com os catalisadores não promovidos preparados por qualquer dos outros três métodos

de co-precipitação empregados no estudo. Assim, para a GHSV = 12,9 L/(g<sub>cat</sub>·h), a conversão de CO<sub>2</sub> observada foi de 1,3% para o catalisador obtido por impregnação e de 3,3-7,0% para os catalisadores preparados por co-precipitação em ausência de Zr. Por outro lado, o catalisador VCZ/S15 apresentou elevadas seletividades a metanol (71-83%), como pode-se esperar para esses baixos níveis de conversão de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 13:** Resultados dos ensaios de síntese do metanol em estado pseudo-estacionário (TOS ~8 h) para o catalisador VCZ/S15 a diferentes velocidades espaciais (GHSV).

Catalisador	GHSV L/(g <sub>cat</sub> ·h)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade (%C)			
			CO	MeOH	CH <sub>4</sub>	DME
VCZ/S15	12,9	1,3	16,7	82,9	0,3	0,30
	2,3	3,2	27,8	71,0	0,8	0,4

Condições de reação: T = 240 °C, P = 5 MPa, composição de alimentação (vol%): 68H<sub>2</sub>/22CO<sub>2</sub>/10Ar.

Os resultados de caracterização para este catalisador indicam que método de impregnação a volume de poro resultou um tamanho médio de nanopartículas de CuO de 33 nm (resultado de DRX), inferior ao da amostra não promovida obtida pelo método ADP (ACZ/S15, d(CuO) = 52 nm). Por outro lado, segundo os dados de adsorção de N<sub>2</sub> o catalisador de referência apresentou uma menor % de bloqueio de mesoporos primários (2,3%) em comparação aos catalisadores com composição equivalente preparados pelos métodos de co-precipitação (com bloqueio de 4,9 a 29,6%). Este dado indica um menor grau de inserção e menor dispersão de Cu na superfície do suporte para este catalisador que para os demais catalisadores. Por apresentar menor inserção das nanopartículas no interior dos mesoporos e menor dispersão, é possível uma maior aglomeração do Cu durante a redução, o que explicaria a menor conversão de CO<sub>2</sub> de VCZ/S15 em relação aos demais catalisadores equivalentes.

Outras caracterizações devem ser realizadas para melhores explicações dos resultados obtidos. Porém, com a caracterização realizada até o momento nota-se a importância do emprego de métodos mais aprimorados que o método de impregnação para se obter uma melhor inserção e maior dispersão das fases ativas do Cu e dos óxidos promotores.

**Influência do Método de Preparação na Atividade e Seletividade para a Hidrogenação de CO<sub>2</sub> a Metanol**

Na Tabela 14 **Tabela 14:** Resultados da conversão de CO<sub>2</sub> (a GHSV constante de 12,9 L/(gcat·h)) e seletividade ao metanol (a conversão de CO<sub>2</sub> em ~10%) em estado pseudo-estacionário (TOS ~8 h) para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 preparados por distintos métodos em função do conteúdo em Zr. são apresentados os resultados dos ensaios catalíticos de conversão de CO<sub>2</sub> a velocidade espacial de 12,9 L/(gcat·h) e a seletividade ao metanol na conversão de CO<sub>2</sub> de 10%, para os catalisadores preparados pelos métodos de co-precipitação estudados, ADP, HDP e PD.

**Tabela 14:** Resultados da conversão de CO<sub>2</sub> (a GHSV constante de 12,9 L/(gcat·h)) e seletividade ao metanol (a conversão de CO<sub>2</sub> em ~10%) em estado pseudo-estacionário (TOS ~8 h) para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>-S15 preparados por distintos métodos em função do conteúdo em Zr.

Catalisador	GHSV L/(gcat·h) <sup>a</sup>	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade (%C) <sup>b</sup>
			MeOH
ACZ/S15	12,9	5,7	49,0
ACZZ3/S15	12,9	7,8	50,1
ACZZ6/S15	12,9	9,8	51,0
ACZZ12/S15	12,9	7,3	51,6
HCZ/S15	12,9	7,0	45,2
HCZ/Z3S15	12,9	8,6	49,9
HCZZ6/S15	12,9	8,6	52,5
HCZZ12/S15	12,9	7,3	47,3
PCZ/S15	12,9	3,3	53,2
PCZZ3/S15	12,9	3,0	49,9
PCZZ8/S15	12,9	4,6	51,7

<sup>a</sup> Condições de reação: T = 240 °C, P = 5 MPa, composição de alimentação (vol%): 68H<sub>2</sub>/22CO<sub>2</sub>/10Ar.

<sup>b</sup> Os dados para a seletividade na conversão de ~10% foram obtidos pela interpolação nas curvas de conversão de CO<sub>2</sub>.

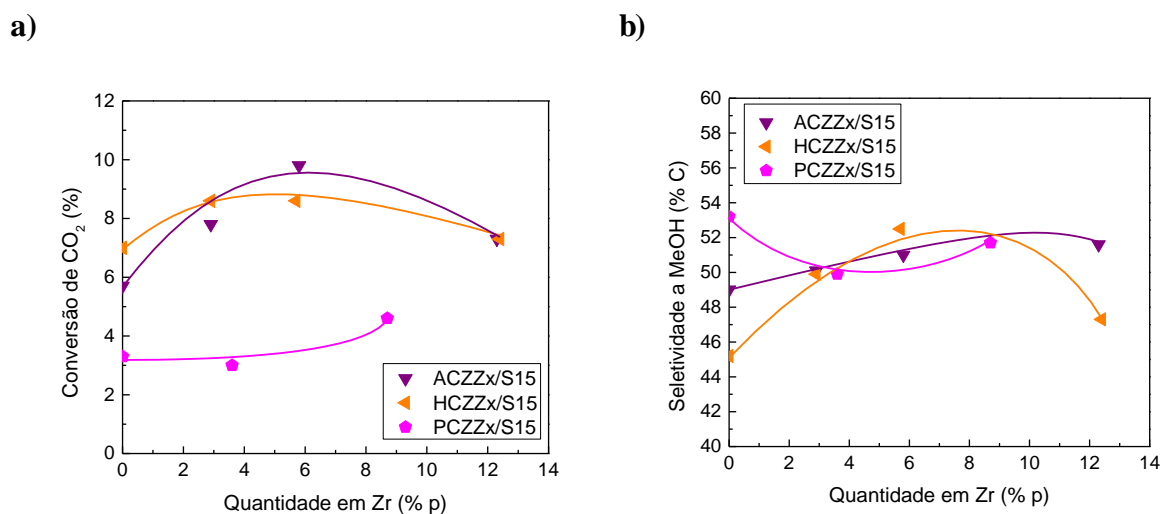
Para as condições de reação estudadas, os catalisadores mostraram conversões de CO<sub>2</sub> (na velocidade espacial estudada) e seletividades ao metanol (na conversão de CO<sub>2</sub> de 10%) em intervalos de 3,0-9,8% e 45,2-53,2%, respectivamente.

Com respeito a conversão de CO<sub>2</sub> através dos dados obtidos nas reações observa-se que independentemente da presença ou não do óxido promotor ZrO<sub>2</sub> na composição ao lado de Cu e ZnO os catalisadores preparados pelos métodos ADP e HDP se mostraram mais ativos (maior conversão a GHSV constante) que os catalisadores obtidos pelo método PD.

Por outro lado, observa-se uma atividade catalítica similar para os catalisadores preparados pelos métodos ADP e HDP em composições (% Zr) equivalentes. De fato, a presença do ZrO<sub>2</sub> nestes catalisadores resultou na melhoria da dispersão e do grau de inserção das nanopartículas nos mesoporos do suporte, porém tais melhorias se mostraram mais acentuados para o método ADP.

As correspondentes curvas de conversão de CO<sub>2</sub> e da seletividade ao metanol se apresentam na Figura 40.

**Figura 40:** a) Conversão de CO<sub>2</sub> a GHSV constante de 12,9 L/(gcat·h) e b) Seletividade ao metanol na conversão de CO<sub>2</sub> constante (~10%) para os catalisadores Cu/Zn/Zr<sub>x</sub>/S15 preparados por diferentes métodos em função da quantidade em Zr.



Observa-se na Figura 40a que o efeito da incorporação do promotor  $ZrO_2$  e de sua concentração sobre a atividade dos catalisadores depende do método de preparação empregado, assim, enquanto que nos catalisadores obtidos pelos métodos ADP e HDP o máximo de atividade se observa geralmente para quantidades em Zr próximos a 6% em peso, para os catalisadores da série PD uma melhoria na atividade se observa em maiores quantidades em Zr (8% em peso). Além disso, o efeito promotor de  $ZrO_2$  na atividade mostra-se inferior quando os catalisadores são preparados pelo método PD em comparação aos outros métodos. Tal feito decorre da menor dispersão e grau de inserção observado para estes catalisadores, com a presença de Zr na composição.

Portanto, quando catalisadores são preparados pelo método de ADP, a presença de  $ZrO_2$  na composição leva a uma melhoria tanto na atividade catalítica (conversão de  $CO_2$ ) como na seletividade ao metanol (Figura 40b). A seletividade ao metanol (a  $X_{CO_2} \sim 10\%$ ) aumenta ligeira e continuamente com a incorporação de  $ZrO_2$  e com o aumento da sua concentração no catalisador, obtendo-se a máxima seletividade para a amostra promovida com 12% em peso de Zr (ACZZ12/S15,  $S_{MeOH} = 51,6\%$ ).

Para a série HDP a incorporação de  $ZrO_2$  resultou em um aumento notável da seletividade ao metanol, alcançando-se um máximo para uma quantidade em Zr de 6% em peso (HCZZ6/S15,  $S_{MeOH} = 52,5\%$ ). No caso da série PD, a adição de  $ZrO_2$  resultou uma diminuição importante na seletividade ao metanol, porém não se observa alterações relevantes na seletividade ao variar a % de Zr entre 3 e 8 % em peso. Assim, para esta série a máxima seletividade ( $S_{MeOH} = 53,2\%$  a  $X_{CO_2} \sim 10\%$ ) obteve-se para o catalisador não promovido com  $ZrO_2$  (PCZ/S15). Este valor de seletividade mostra-se como o maior (a esse nível de conversão de  $CO_2$ ) dentre os catalisadores das três séries. No entanto, deve-se recordar que os catalisadores do método PD são muito menos ativos, de modo que este método resulta menos afetivo que os métodos ADP e HDP para a obtenção de catalisadores eficientes na hidrogenação de  $CO_2$ .

As diferenças na atividade e seletividade entre os diferentes métodos e o efeito do da presença de  $ZrO_2$  e o aumento em sua concentração, podem ser explicadas, ao menos em parte, considerando as diferenças no tamanho médio das nanopartículas de cobre (isto é, com sua dispersão), o grau de inserção destas nos canais mesoporosos da SBA-15 (e, portanto, o grau de interação do  $Cu^0$  com os promotores  $ZnO$  e  $ZrO_2$ ), e a área metálica de Cu, como já foi discutido nos itens anteriores separadamente para cada método.

## 5.4. CONCLUSÃO

Em primeiro lugar, neste capítulo mostrou-se três metodologias diferentes na tentativa de inserir e/ou localizar simultaneamente as NPs do Cu e dos óxidos promotores nos mesoporos do suporte, bem como estudar a influência do promotor  $ZrO_2$  nas características dos catalisadores e seu desempenho frente a reação de hidrogenação de  $CO_2$  a metanol.

A partir dos resultados de caracterização e de reação, fica claro a necessidade de se utilizar métodos mais aprimorados para se obter catalisadores mais ativos. Uma vez que, o catalisador de referência (VCZ/S15) preparado por impregnação resultou em baixa inserção das NPs nos mesoporos e dispersão e, conseqüente baixa atividade catalítica em comparação aos catalisadores preparados pelos métodos de co-precipitação ADP, HDP e PD com composição equivalente.

Observou-se através das técnicas de caracterização (DRX,  $H_2$ -DRX, adsorção de  $N_2$ ,  $N_2O$ -RFC, entre outras) que o efeito da presença de  $ZrO_2$  e de sua concentração depende significativamente do método de preparação empregado. Para os catalisadores preparados pelo método ADP e HDP, a incorporação do promotor  $ZrO_2$  influenciou positivamente nas propriedades destes catalisadores, resultando na melhoria na dispersão (diminuição do tamanho médio das NPs de Cu) e do grau de inserção (% de bloqueio de mesoporos) das NPs de Cu e na área metálica de Cu, favorecendo uma maior interface de contato metal-óxidos. Para o método PD, a adição de Zr aos catalisadores inferiu em uma menor dispersão e grau de inserção, entretanto, uma maior área metálica foi observada com o aumento da concentração de Zr. Estes efeitos apresentam-se refletidos diretamente na atividade catalítica (conversão de  $CO_2$ ) e na seletividade ao metanol dos catalisadores.

Para os catalisadores da série ADP, obtêm-se uma atividade máxima com o catalisador promovido por  $ZrO_2$  (ACZZ6/S15) com uma quantidade de 6% em peso de Zr. Porém, atividades similares foram observadas para quantidade em Zr no intervalo de 6 a 12% em peso. Para a seletividade ao metanol observa-se aumento contínuo e moderado ao aumentar a % de Zr de 3 a 12%.

Por outro lado, a série de catalisadores HDP mostrou um máximo na atividade para os catalisadores com concentração de Zr de 3% e 6% em peso (HCZZ3/S15 e HCZZ6/S15) e,

maior seletividade para o catalisador HCZZ6/S15, visto que, o aumento da concentração de Zr em 12% em peso resulta na diminuição tanto da atividade quanto da seletividade ao metanol.

Diferentemente do observado para os métodos ADP e HDP, para os catalisadores da série PD, a adição de aproximadamente 3% em peso de Zr não resultou em alterações significativas na atividade, porém uma melhoria na atividade observa-se ao aumentar a concentração até 8% em peso. Entretanto, a seletividade ao metanol não se vê afetada pela presença de  $ZrO_2$ . Esta serie resultou nas menores conversões em relação as demais.

Nas condições de reação estudada, a uma velocidade espacial constante de 12,9 L/(gcat·h), obteve-se conversões de  $CO_2$  até 9,8 % para o catalisador HCZZ6/S15 e seletividade ao metanol (a  $X_{CO_2} \sim 10\%$ ) de até 53,2% para o catalisador PCZ/S15.

Portanto, os métodos de co-precipitação empregados se mostram eficientes na localização das NPs e um boa alternativa aos catalisadores híbridos convencionais, e a adição do promotor  $ZrO_2$  resulta na melhoria das propriedades e no desempenho catalítico dos catalisadores.

## **6.0. CONCLUSÃO GERAL**

Ao longo desta tese, ao final de cada capítulo foram recolhidas as conclusões sobre o mesmo de forma mais detalhada. No entanto, se comenta aqui de forma mais geral as conclusões mais importantes da presente tese.

Para os sintetizar catalisadores de Síntese de Fischer-Tropsch o material de suporte é considerado um componente essencial e para isso é importante estabelecer o impacto intrínseco da natureza química do suporte no desempenho final. Aqui o caráter ácido-básico estudo para os suportes óxidos mostrou-se predominante na atividade e seletividade da reação. Tanto a atividade específica de Co como a seletividade para hidrocarbonetos  $C_{13+}$  relevantes industrialmente mostraram uma dependência do tipo vulcano com o caráter ácido-básico do suporte óxido. Estes efeitos podem ser atribuídos à modificações no número de átomos expostos a superfície como à sua atividade intrínseca, bem como reações secundárias em  $\alpha$ -olefinas. Essas considerações contribuem para uma visão genérica dos efeitos do suporte e orientam a produção de catalisadores avançados.

Para os catalisadores de Síntese de Metanol é de extrema importância elevar ao máximo a interface entre o Cu e os óxidos promotores, para maximizar o número de centros ativos à formação de metanol, e conseqüentemente, à atividade catalítica. Neste trabalho, os métodos utilizados, ao contrário do método de impregnação a volume de poro convencional, se mostraram como uma forma simples de induzir a localização das NPs de Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> nos mesoporos do suporte SBA-15, bem como um efeito positivo nos catalisadores com a incorporação do promotor ZrO<sub>2</sub>. De forma geral, a incorporação de ZrO<sub>2</sub> mostrou-se eficaz na melhoria da dispersão e localização das NPs de Cu e, portanto, maior grau de interação do Cu<sup>0</sup> com os promotores ZnO e ZrO<sub>2</sub>. Efeitos de localização das feses e de promoção contribuem para a produção de catalisadores mais ativos e seletivos para esta reação.

## REFERÊNCIAS

- ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.
- ALI, K. A.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 505–518, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.010>>.
- ANDERSON, R. B. *The Fischer-Tropsch Synthesis*. , 1984. orlando: Academic Press Inc.
- ARAKAWA, H. Research and development on new synthetic routes for basic chemicals by catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 114, p. 19–30, 1998.
- ARENA, F.; BARBERA, K.; ITALIANO, G.; et al. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 185–194, 2007.
- ARENA, F.; ITALIANO, G.; BARBERA, K.; et al. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 1, p. 16–23, 2008.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; QUARANTA, E. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO<sub>2</sub> conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 2–45, 2016. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.003>>.
- BAKKERUD, P. K.; NERGAARD GOLA, J.; AASBERG-PETERSENA, K.; DYBKJAE, I. Preferred synthesis gas production routes for GTL . **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 13–18, 2004.
- BALDUCCI, G.; KAS, J.; FORNASIERO, P.; et al. Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 96, p. 1750–1753, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp962530g>>.
- BALTES, C.; VUKOJEVIĆ, S.; SCHÜTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334–344, 2008.
- BAN, H.; LI, C.; ASAMI, K.; FUJIMOTO, K. Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH<sub>3</sub>OH synthesis from CO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 54, p. 50–54, 2014.
- BARBIER, A.; TUEL, A.; ARCON, I.; KODRE, A.; MARTIN, G. A. Characterization and

Catalytic Behavior of Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer-Tropsch Reaction. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 106–116, 2001.

BARIN, I. **Thermochemical data of pure substances**. 3 edição ed. Weinheim-Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BARTHOLOMEW, C. H. Recent technological developments in Fischer-Tropsch catalysis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1-4, p. 303–315, 1990.

BEHRENS, M. Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 267, n. 1, p. 24–29, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.009>>. .

BEHRENS, M.; FELIX, S.; KASATKIN, I.; et al. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts. **Science**, v. 336, n. 2012, 2012.

BEHRENS, M.; SCHLÖGL, R. How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 639, n. 15, p. 2683–2695, 2013.

BEHRENS, M.; STUDDT, F.; KASATKIN, I.; et al. Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : The Active Site in Industrial Catalysis. , 2010.

BEHRENS, M.; STUDDT, F.; KASATKIN, I.; et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. **Science**, v. 336, n. 6083, p. 893–897, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22517324>>. .

BEMS, B.; SCHUR, M.; DASSENOY, A.; et al. Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. **Chemistry - A European Journal**, v. 9, n. 9, p. 2039–2052, 2003.

BENNEKOM, J. G. VAN; VENDERBOSCH, R. H.; WINKELMAN, J. G. M.; et al. Methanol synthesis beyond chemical equilibrium. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 204–208, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.013>>. .

BERG, M. W. E. VAN DEN; POLARZ, S.; TKACHENKO, O. P.; et al. Cu/ZnO aggregates in siliceous mesoporous matrices: Development of a new model methanol synthesis catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 241, n. 2, p. 446–455, 2006.

BERG, M. W. E. VAN DEN; POLARZ, S.; TKACHENKO, O. P.; et al. Dynamical changes in the Cu-ZnOx interaction observed in a model methanol synthesis catalyst. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 1-2, p. 49–56, 2009.

BERG, R. VAN DEN; PRIETO, G.; KORPERSHOEK, G.; et al. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. **Nature Communications**, v. 7,

p. 20457–20465, 2016.

BEZEMER, G. L.; BITTER, J. H.; KUIPERS, H. P. C. E.; et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006.

BEZEMER, G. L.; RADSTAKE, P. B.; KOOT, V.; et al. Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 291–302, 2006.

BONURA, G.; ARENA, F.; MEZZATESTA, G.; et al. Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO<sub>2</sub>-to-methanol hydrogenation reaction. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 251–256, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.038>>. .

BONURA, G.; CORDARO, M.; CANNILLA, C.; ARENA, F.; FRUSTERI, F. The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 152–161, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.035>>. .

BORG, Ø.; DIETZEL, P. D. C.; SPJELKAVIK, A. I.; et al. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 161–164, 2008. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.017>>. .

BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. **Advances in Catalysis**, v. 20, p. 153–166, 1969.

BOUDART, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 661–666, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a009>>. .

BRANDS, D. S.; POELS, E. K.; KRIEGER, T. A.; et al. The relation between reduction temperature and activity in copper catalysed ester hydrogenolysis and methanol synthesis. **Catalysis Letters**, v. 36, p. 175–181, 1996.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>>. .

BURCH, R.; GOLUNSKI, S. E.; SPENCER, M. S. The Role of Copper and Zinc Oxide in Methanol Synthesis Catalysts. **J. CHEM. SOC. FARADAY. TRANS.**, v. 86, n. 15, p. 2683–2691, 1990.

BUSSCHE, K. M. VANDEN; FROMENT, G. F. Nature of formate in methanol synthesis on Cu/ZnO/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A, General**, v. 112, n. 1, p. 37–55, 1994.

CHEMICAL, I. IHS Chemical <https://www.ihs.com/products/methanol-chemical-economic-s-handbook.html>. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/methanol-chemical-economics-handbook.htm>>. .

- CHENG, J.; SONG, T.; HU, P.; et al. A density functional theory study of the  $\alpha$ -olefin selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 255, n. 1, p. 20–28, 2008.
- CHINCHEN, G.; HAY, C. M.; VANDERVELL, H. D.; WAUCH, K. C. The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography. **Journal of Catalysis**, v. 103, n. 1, p. 79–86, 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951787900947>\n<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951787900947>>. .
- CHIRIEAC, A.; DRAGOI, B.; UNGUREANU, A.; et al. Facile synthesis of highly dispersed and thermally stable copper-based nanoparticles supported on SBA-15 occluded with P123 surfactant for catalytic applications. **Journal of Catalysis**, v. 339, p. 270–283, 2016. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.004>>. .
- CHOUDHARY, T. V.; CHOUDHARY, V. R. Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 10, p. 1828–1847, 2008.
- CIOTONEA, C.; DRAGOI, B.; UNGUREANU, A.; et al. Nanosized transition metals in controlled environments of phyllosilicate-mesoporous silica composites as highly thermostable and active catalysts. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 49, n. 69, p. 7665–7, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23877031>>. .
- CLAUSEN, B. S.; SCHIØTZ, J.; GRÅBÆK, L.; et al. Wetting/ non-wetting phenomena during catalysis: Evidence from in situ on-line EXAFS studies of Cu-based catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 1, n. 3-4, p. 367–376, 1994.
- CONCEPCIÓN, P.; LÓPEZ, C.; MARTÍNEZ, A.; PUNTES, V. F. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 2, p. 321–332, 2004.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley PUBLISHING COMPANY, Inc., 1956.
- D'SOUZA, L.; JIAO, L.; REGALBUTO, J. R.; MILLER, J. T.; KROPF, A. J. Preparation of silica- and carbon-supported cobalt by electrostatic adsorption of Co(III) hexaammine s. **Journal of Catalysis**, v. 248, n. 2, p. 165–174, 2007.
- D'SOUZA, L.; REGALBUTO, J. R.; MILLER, J. T. Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 157–169, 2008.
- DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 1–15, 2008.
- DAS, T. K.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation of promoted and unpromoted cobalt-alumina catalysts. **Catalysis Letters**, v. 101, n. 3-4, p. 187–190, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-005-4888-0>>. Acesso em:

18/2/2014.

DAVIS, B. H.; OCCELLI, M. L. **Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis**. OXFORD, UK: Elsevier B.V, 2007.

DELL, R. M.; STONE, F. S.; TILEY, P. F. The adsorption of oxygen and other gases on copper. **Transactions of the Faraday Society**, v. 49, p. 195, 1953.

DONG, Z.; YE, F.; ZHANG, H. Mesoporous structure stability of zirconium-doped mesoporous silica at elevated temperature. **Materials Letters**, v. 63, n. 27, p. 2343–2345, 2009. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.08.003>>. .

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 319–344, 1996.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3-4, p. 227–241, 2002.

ELISEEV, O. L.; TSAPKINA, M. V.; DEMENT'EVA, O. S.; et al. Promotion of cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis with alkali metals. **Kinetics and Catalysis**, v. 54, n. 2, p. 207–212, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0023158413020055>>. Acesso em: 20/2/2014.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2016**. 2016.

FAKLEY, M. E.; JENNINGS, J. R.; SPENCER, M. S. Mechanism of Methanol Synthesis from Carbon Hydrogen on Copper Catalysts Monoxide. **Journal of Catalysis**, v. 118, p. 483–486, 1989.

FERNÁNDEZ-MORALES, I.; GUERRERO-RUIZ, A.; LÓPEZ-GARZÓN, F. J.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; MORENO-CASTILLA, C. Hydrogenolysis of n-butane and hydrogenation of carbon monoxide on ni and co catalysts supported on saran carbons. **Applied Catalysis**, v. 14, p. 159–172, 1985.

FICHTL, M. B.; SCHUMANN, J.; KASATKIN, I.; et al. Counting of oxygen defects versus metal surface sites in methanol synthesis catalysts by different probe molecules. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 27, p. 7043–7047, 2014.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Über die herstellung synthetischer öl gemisch (synthol) durch aufbau aus Kohlenoxyds aund wasserstoff. **BRENNSTOFF-CHEM.**, v. 4, p. 276, 1923.

FISHER, I. In-SituInfrared Study of Methanol Synthesis from H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> over Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 222–237, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951797918704>>. .

FISHER, I. A; WOO, H. C.; BELL, A T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO/H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 44, p. 11–17, 1997.

FISHER, I. A.; BELL, A. T. In Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H<sub>2</sub>/CO over Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 153–173, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798921340>>. .

FLEISCH, T. H.; BASU, A.; SILLS, R. A. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 94–107, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2012.05.012>>. .

FLORIDES, G. A.; CHRISTODOULIDES, P. Global warming and carbon dioxide through sciences. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 390–401, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.007>>. .

FLORY, P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 58, n. 7, p. 1877–1885, 1936.

FORNERO, E. L.; CHIAVASSA, D. L.; BONIVARDI, A. L.; BALTANÁS, M. A. CO<sub>2</sub> capture via catalytic hydrogenation to methanol: Thermodynamic limit vs. kinetic limit. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 158–165, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.036>>. .

FÖRTSCH, D.; PABST, K.; GROSS-HARD, E. The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 333–346, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.005>>. .

FROST, J. C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. **Nature**, v. 334, n. 18, p. 577–580, 1988.

FRUSTERI, F.; CORDARO, M.; CANNILLA, C.; BONURA, G. Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 57–65, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.035>>. .

FUJITA, S. I.; MORIBE, S.; KANAMORI, Y.; KAKUDATE, M.; TAKEZAWA, N. Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> - effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1-2, p. 121–128, 2001.

FUJITA, S. ICHIRO; SATRIYO, A. M.; SHEN, G. C.; TAKEZAWA, N. Mechanism of the formation of precursors for the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts by a coprecipitation method. **Catalysis Letters**, v. 34, n. 1-2, p. 85–92, 1995.

FUJITA, S. ICHIRO; USUI, M.; OHARA, E.; TAKEZAWA, N. Methanol synthesis from carbon dioxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalyst. Role of methoxide species formed on ZnO support. **Catalysis Letters**, v. 13, n. 4, p. 349–358, 1992.

FUJITANI, T.; NAKAMURA, I.; UCHIJIMA, T.; NAKAMURA, J. The kinetics and

mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-deposited Cu (111) surface. **Surface science**, v. 383, p. 285–298, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602897001921>>. .

FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. Reply to the comment on “ The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity .” **Catalysis Letters**, v. 63, p. 245–247, 1999.

FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 191, n. 1-2, p. 111–129, 2000. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0926860X99003130/1-s2.0-S0926860X99003130-main.pdf?\\_tid=60df8fba-71db-11e5-a4e6-00000aacb362&acdnat=1444762454\\_9b78678c19de81dee79ab709b4de48b0](http://ac.els-cdn.com/S0926860X99003130/1-s2.0-S0926860X99003130-main.pdf?_tid=60df8fba-71db-11e5-a4e6-00000aacb362&acdnat=1444762454_9b78678c19de81dee79ab709b4de48b0)>. .

G.C. CHINCHEN, K. C. W. AND D. A. W. The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. **Applied Catalysis**, v. 25, p. 101–107, 1986.

GAIKWAD, R.; BANSODE, A.; URAKAWA, A. High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **JOURNAL OF CATALYSIS**, 2016. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.005>>. .

GALADIMA, A.; MURAZA, O. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 303–316, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.05.012>>. .

GALVIS, H. M. T.; JONG, K. P. DE. Catalysts for Production of Lower Ole fi ns from Synthesis Gas : A Review. , 2013.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221–257, 2014. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>>. .

GARCÍA-TRENCO, A. **Desarrollo de Catalizadores Híbridos CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zeolita para ek processo de Síntesis Directa de DME**, 2013. Universidad Politécnica de Valencia.

GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. A simple and efficient approach to confine Cu/ZnO methanol synthesis catalysts in the ordered mesoporous SBA-15 silica. **Catalysis Today**, v. 215, p. 152–161, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.005>>. .

GHOSH, B. K.; HAZRA, S.; NAIK, B.; GHOSH, N. N. Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes. **Powder Technology**, v. 269, p. 371–378, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.027>>. .

GIES, H.; GRABOWSKI, S.; BANDYOPADHYAY, M.; et al. Synthesis and characterization of silica MCM-48 as carrier of size-confined nanocrystalline metal oxides particles inside the

- pore system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 31–42, 2003.
- GORMLEY, R. J.; RAO, V. U. S.; SOONG, Y.; MICHELI, E. Methyl formate hydrogenolysis for low-temperature methanol synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 87, n. 1, p. 81–101, 1992. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X9280174B>>. .
- GROSMAN, A.; ORTEGA, C. Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 3977–3986, 2008.
- GRUNWALDT, J. D.; MOLENBROEK, A. M.; TOPSOE, N. Y.; TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S. In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 452–460, 2000.
- GÜNTER, M. M.; RESSLER, T.; BEMS, B.; et al. Implication of the microstructure of binary Cu / ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis. **Catalysis Letters**, v. 71, n. 1-2, p. 37–44, 2001. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/L50445X735870T01.pdf>>. .
- GUO, X.; MAO, D.; LU, G.; WANG, S.; WU, G. The influence of la doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, n. 1-2, p. 60–68, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.019>>. .
- GUO, X.; YIN, A.; DAI, W. L.; FAN, K. One pot synthesis of ultra-high copper contented Cu/SBA-15 material as excellent catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 22–27, 2009.
- GUPTA, R. P.; TURK, B. S.; PORTZER, J. W.; CICERO, D. C. Desulfurization of Syngas in a Transport Reactor. **Environmental Progress**, v. 20, p. 187, 2001.
- GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; RIVAS, B. DE; LÓPEZ-FONSECA, R.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3-4, p. 191–200, 2006.
- HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; UIL, H. DEN; BOERRIGTER, H. Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. **Energy**, v. 29, n. 11, p. 1743–1771, 2004.
- HANSEN, P. L.; WAGNER, J. B.; HELVEG, S.; et al. Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. **Science**, v. 295, n. 15, p. 2053–2055, 2002.
- HARKINS, D.; JURA, G. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 1, p. 1366–1373, 1944.
- HU, J.; YU, F.; LU, Y. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. **Catalysts**, v. 2, n. 2, p. 303–326, 2012.

- IEA. CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion Highlights. **IEA Statistics**, p. 158, 2015.
- IEA, I. E. A. **Findings of Recent IEA work 2007**. Paris, França, 2007.
- IEA, I. E. A. **World Energy Outlook 2008**. 2008.
- IEA, I. E. A. **The Way Forward - Five Key Actions to Achieve a Low - Carbon Energy Sector**. 2014.
- IEA, I. E. A. **CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustibles**. 2015.
- IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 161, n. 1-2, p. 59–78, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X97001865>>. .
- IGLESIA, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J. Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 129, n. 1, p. 238–256, 1991.
- IGLESIA, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J.; SOLED, S. L. Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors. **Advances in Catalysis**, v. 39, n. C, p. 221–302, 1993. .
- IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A. Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium . Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 137, p. 212–224, 1992.
- INDUSTRY, T. ESSENTIAL CHEMICAL. The essential chemical Industry - online. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html>>. .
- INUI, T.; TAKEGUCHI. T.; KOHAMA, A.; TANIDA, K. Effective conversion of Carbon Dioxide to gasoline. **Energy Conversion and Management**, v. 33, n. 5, p. 513–520, 1992.
- JACOBS, G.; DAS, T. K.; ZHANG, Y.; et al. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1-2, p. 263–281, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X02001953>>. .
- JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; ZHANG, Y.; et al. Fischer – Tropsch synthesis : deactivation of noble metal-promoted Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. , v. 233, p. 215–226, 2002.
- JADHAV, S. G.; VAIDYA, P. D.; BHANAGE, B. M.; JOSHI, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 1–11, 2014. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.005>>. .
- JOO, O. S.; JUNG, K. D.; HAN, S. H.; et al. Migration and reduction of formate to form methanol on Cu/ZnO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 135, n. 2, p. 273–286, 1996.

- JOO, O. S.; JUNG, K. D.; HAN, S. H.; UHM, S. J. Synergistic Effects Between Cu and ZnO in the Hydrogenation of Their Formates. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 259–261, 1995.
- JUNG, K.-D.; BELL, A. T. Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 193, n. 2, p. 207–223, 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951700928811>>. .
- KANDEMIR, T.; GIRGSDIES, F.; HANSEN, T. C.; et al. InSitu study of catalytic processes: Neutron diffraction of a methanol synthesis catalyst at industrially relevant pressure. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 19, p. 5166–5170, 2013.
- KARELOVIC, A.; RUIZ, P. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 2, p. 869–881, 2015. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cy/c4cy00848k>>. .
- KASATKIN, I.; KURR, P.; KNIEP, B.; TRUNSCHKE, A.; SCHLÖGL, R. Role of lattice strain and defects in copper particles on the activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7324–7327, 2007.
- KELLNER, C. S.; BELL, A. T. Infrared studies of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium. **Journal of Catalysis**, v. 71, n. 2, p. 296–307, 1981.
- KHODAKOV, A.; OLTHOF, B.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 205–216, 1999.
- KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230–241, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701934967>>. .
- KITAKAMI, O.; SATO, H.; SHIMADA, Y.; SATO, F.; TANAKA, M. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles. **Physical Review B**, v. 56, n. 21, p. 13849–13854, 1997.
- KLERK, A. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules. **Green Chemistry**, v. 10, n. 12, p. 1249, 2008.
- KLERK, A. Fischer–Tropsch Process. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2012. John Wiley & Sons, Inc.
- KLERK, A.; FURIMSKY, E. Catalysis in the Refining of Fischer – Tropsch Syncrude., n. 4, p. 40–164, 2010.
- KLIER, K. Methanol Synthesis. **Advances in Catalysis**, v. 31, p. 243–313, 1982.
- KULD, S.; CONRADSEN, C.; MOSES, P. G.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 23, p. 5941–5945,

2014a.

KULD, S.; CONRADSEN, C.; MOSES, P. G.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 23, p. 5941–5945, 2014b.

KULD, S.; THORHAUGE, M.; FALSIG, H.; et al. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. **Science**, v. 352, p. 6288, 2016.

KUMMER, J. T.; EMMETT, P. H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 75, p. 5177, 1953.

KUNKES, E. L.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and CO on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Is there a common intermediate or not? **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 43–48, 2015. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.016>>. .

KUWAHARA, Y.; KABURAGI, W.; OSADA, Y.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to  $\gamma$ -valerolactone over ZrO<sub>2</sub> catalyst supported on SBA-15 silica. **Catalysis Today**, v. 2, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.016>>. .

KUWAHARA, Y.; MAGATANI, Y.; YAMASHITA, H. Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into  $\gamma$ -valerolactone at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 258, p. 262–269, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.015>>. .

LEE, S. **Methanol Synthesis Technology**. CRC Press, ed. Boca Raton, Florida: 2000, 1990.

LEE, S.-Y.; ARIS, R. **The Distribution of Active Ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation**. 1985.

LI, S.; LI, K.; HAO, J.; et al. Acid modified mesoporous Cu/SBA-15 for simultaneous adsorption/oxidation of hydrogen sulfide and phosphine. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 69–76, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.037>>. .

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 6518–6530, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020979s>>. .

LÓPEZ, C. **Materiales mesoporosos y zeolitas deslaminadas como soportes para catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto**, 2004. Universidad Politécnica de Valencia.

MA, Y.; SUN, Q.; WU, D.; et al. A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, n. 1, p. 45–55, 1998. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98000799>>. .

MADON, R.; IGLESIA, E. The Importance of Olefin Readsorption and H<sub>2</sub>/CO Reactant Ratio for Hydrocarbon Chain Growth on Ruthenium Catalysts. **Journal of Catalysis**, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1993.1051>>. .

MADON, R. J.; IGLESIA, E. Hydrogen and CO intrapellet diffusion effects in ruthenium-catalyzed hydrocarbon synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 149, n. 2, p. 428–437, 1994.

MAITLIS, P. M.; ZANOTTI, V. The role of electrophilic species in the Fischer-Tropsch reaction. **Chemical communications (Cambridge, England)**, , n. 13, p. 1619–34, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19294244>>. Acesso em: 18/2/2014.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 486–499, 2003.

MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G.; ROLLÁN, J. Nanofibrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 2, p. 292–305, 2009.

MELIÁN-CABRERA, I.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G. Effect of Pd on Cu-Zn catalysts for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol: Stabilization of Cu metal against CO<sub>2</sub> oxidation. **Catalysis Letters**, v. 79, n. 1-4, p. 165–170, 2002.

MELIÁN-CABRERA, I.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G. Pd-Modified Cu-Zn Catalysts for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Mixtures: Catalytic Structures and Performance. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 285–294, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702936778>>. .

METHANOL, I. Methanol institute. .

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>>. .

MILLAR, G. J.; ROCHESTER, C. H.; WAUGH, K. C. An in situ high pressure FT-IR study of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> interactions with model ZnO/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub> methanol synthesis catalysts. **Catalysis Letters**, v. 14, p. 289–295, 1992.

MOULIJN, J. A.; MAKKE, M.; DIEPEN, A. E. VAN. **CHEMICAL PROCESS TECHNOLOGY**. 2013.

MUNNIK, P.; JONGH, P. E. DE; JONG, K. P. DE. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, p. 150619062952001, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500486u>>. .

NAIK, B.; HAZRA, S.; PRASAD, V. S.; GHOSH, N. N. Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: An efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol. **Catalysis**

**Communications**, v. 12, n. 12, p. 1104–1108, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.028>>. .

NAKAMURA, J.; CHOI, Y.; FUJITANI, T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 22, n. 3, p. 277–285, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A:1023588322846>>. .

NAKAMURA, J.; UCHIJIMA, T.; KANAI, Y.; FUJITANI, T. The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 223–230, 1996.

NASH, M. IHS Chemical. Disponível em: <[http://www.chemweek.com/lab/The-changing-face-of-methanol-demand\\_72206.html](http://www.chemweek.com/lab/The-changing-face-of-methanol-demand_72206.html)>. Acesso em: 4/2/2016.

NEWSOME, D. S. The Water-Gas Shift Reaction. **Catalysis Reviews**, v. 21, n. 2, p. 275–318, 1980. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602458008067535>>. .

OGURA, M.; GUILLET-NICOLAS, R.; BROURI, D.; et al. Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 440–449, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116000421>>. .

OLAH, G. A. Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy, p. 2636–2639, 2005.

OLAH, G. A.; MOLNÁR, Á. Synthesis from C1 Sources. In: G. A. Olah; Á. Molnár (Eds.); **Hydrocarbon Chemistry**. 2 edition ed., v. 2 edition, p.85–88, 2003. NEW JERSEY: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN, J. G. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1-2, p. 129–144, 1999.

PAN, W. X.; CAO, R.; ROBERTS, D. L.; GRIFFIN, G. L. Methanol synthesis activity of CuZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 440–446, 1988.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub>. **Chemie Ingenieur Technik - CIT**, v. 42, p. 1162–1174, 1970. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cite.330421808>>. .

POLARZ, S.; NEUES, F.; BERG, M. W. E. VAN DEN; GRU, W. Mesosynthesis of ZnO - Silica Composites for Methanol Nanocatalysis. , v. 127, n. 2005, p. 12028–12034, 2008.

PONTZEN, F.; LIEBNER, W.; GRONEMANN, V.; ROTHAEEMEL, M.; AHLERS, B. CO<sub>2</sub>-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 242–250, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.049>>. .

PRIETO, G. **Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis**, 2010. Universidad Politécnica de Valencia.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; CONCEPCIÓN, P.; MORENO-TOST, R. Cobalt particle size

- effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 1, p. 129–144, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.06.001>>. .
- PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1-2, p. 146–156, 2009.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Exergetic optimisation of a production process of Fischer-Tropsch fuels from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 4, p. 375–389, 2005.
- PUIBASSET, J. Thermodynamic pressure of simple fluids confined in cylindrical nanopores by isothermal-isobaric Monte Carlo: Influence of fluid/substrate interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 7, p. 1–9, 2007.
- RHODES, M. D.; BELL, A. T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Part I. Steady-state studies. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 1, p. 198–209, 2005.
- RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 179, n. 1, p. 329–334, 2008.
- ROBBINS, J. L.; IGLESIA, E.; KELKAR, C. P.; DERITES, B. Methanol synthesis over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Letters**, v. 10, n. 1-2, p. 1–10, 1991.
- RYTTER, E.; SKAGSETH, T. H.; ERI, S.; SJÅSTAD, A. O. Cobalt Fischer - Tropsch Catalysts Using Nickel Promoter as a Rhenium Substitute to Suppress Deactivation. , p. 4140–4148, 2010.
- SAEIDI, S.; AISHAH, N.; AMIN, S.; REZA, M. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products — A review and potential future developments. **Biochemical Pharmacology**, v. 5, p. 66–81, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.005>>. .
- SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 5, p. 66–81, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.005>>. .
- SAITO, M. R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. **Catalysis Surveys from Japan** 2, v. 2, n. 1998, p. 175–184, 1998.
- SAMORJAI, G. A. Structure sensitivity and insensitivity of catalytic reactions. **Catalysis Letters**, v. 7, p. 169–182, 1990.
- SANTEN, R. A VAN; MARKVOORT, A J.; FILOT, I. A W.; GHOURI, M. M.; HENSEN, E. J. M. Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 15, n. 40, p. 17038–63, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24030478>>. .

- SANTEN, R. A. VAN. Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 57–66, 2009.
- SCHERRER, P. Bestimmung der Gröss Kolloidteilchen Mittels Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen,” Vol. 2, 1918, pp. 98-100. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 98–100, 1918.
- SCHILKE, T. C.; FISHER, I. A.; BELL, A. T. In Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> on Titania and Zirconia Promoted Cu/SiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 184, n. 1, p. 144–156, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195179992434X>>. .
- SCHIMPF, S.; MUHLER, M. Synthesis Of Solid Catalysts. In: K. P. de Jong (Ed.); . WILEY-VCH ed., 2009. Weinheim.
- SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer – Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General** , v. 186, p. 3–12, 1999.
- SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.
- SENDERENS, P.; SABATIER, J. B. Comptes Rendus Des Séances de L’académie des Sciences. **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci**, v. 21, n. 134, p. 514–689, 1902.
- SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 45–58, 1990.
- SIETSMA, J. R. A.; MEELDIJK, J. D.; BREEJEN, J. P. DEN; et al. The preparation of supported NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by the nitric oxide controlled thermal decomposition of nitrates. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4547–4549, 2007.
- SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). **Fuel Processing Technology**, v. 145, p. 42–61, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016300224>>. .
- SOLED, S.; KLIEWER, C.; KISS, G.; BAUMGARTNER, J. Reversible and Irreversible Changes in Co Fischer-Tropsch Catalysts During Synthesis. 21st North American Meeting, North American Catalysis Society, 2009.
- SOMORJAI, G. A. **Surface science view of catalysis: the past, present and future**. 1984.
- SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 2–32, 2006.
- SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived

Syngas. **National Renewable Energy Laboratory**, , n. December, p. 1-160, 2003. Disponível em: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA436529&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf> \n<http://www.osti.gov/servlets/purl/15006100-UpKNFn/native/>>.

STEEN, E. VAN; CLAEYS, M. Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, n. 5, p. 655–666, 2008.

STEYNBERG, A.; DRY, M. Fischer-Tropsch Technology. In: A. Steynberg; M. Dry (Eds.); **Studies in Surface Science and Catalysis 152**, 2004. DANVERS, USA.

STORCH, H. H.; GOLUBIC, N.; ANDERSON, R. B. **The Fischer-Tropsch and related synthesis**. NEW YORK: John Wiley and Sons Ed., 1951.

SUGAWA, S.; SAYAMA, K.; OKABE, K.; ARAKAWA, H. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over silver catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6-9, p. 665–668, 1995.

SZANYI, J.; GOODMAN, D. W. Methanol synthesis on a Cu(100) catalyst. **Catalysis Letters**, v. 10, n. 5, p. 383–390, 1991. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00769173>>.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis**. 2005.

TANG, X.; FEI, J.; HOU, Z.; ZHENG, X.; LOU, H. Characterization of Cu–Mn/Zeolite-Y Catalyst for One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from CO–H<sub>2</sub>. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 9, p. 2877–2884, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef800259e>>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

TIJMENSEN, M. J. A.; FAAIJ, A. P. C.; HAMELINCK, C. N.; HARDEVELD, M. R. M. VAN. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 2, p. 129–152, 2002.

TKACHENKO, O. P.; KLEMENTIEV, K. V.; LÖFFLER, E.; et al. The structure of zinc and copper oxide species hosted in porous siliceous matrices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 19, p. 4325, 2003.

TOPSØE, H.; OVESEN, C. V.; CLAUSEN, B. S.; et al. Importance of dynamics in real catalyst systems. **Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis**, p. 121, 1997. Disponível em: [http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=gxUktIluzysC&oi=fnd&pg=PA121&dq="above+assumptions+may+not+always+be+valid+since+as+the+local+conditions+inside+the"+article+is+to+a+large+extent+based+on+the+results+published+in+recent+articles"&ots=r](http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=gxUktIluzysC&oi=fnd&pg=PA121&dq=)>

TOPSØE, N.-Y.; TOPSØE, H. On the nature of surface structural changes in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 8, n. 3-4, p. 267–270, 1999. Disponível em:

<<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1019133832569>>. .

TOYIR, J.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P.; FIERRO, J. L. G.; HOMS, N. Catalytic performance for CO<sub>2</sub> conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: Influence of metallic precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, n. 4, p. 255–266, 2001.

TSAKOUMIS, N. E.; RONNING, M.; BORG, OYVIND; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 154, n. 3-4, p. 162–182, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.077>>. .

U.S. ENERGY, I. A. **Short-Term Energy Outlook (STEO)**. Washington DC, 2016.

UZUN, A.; GATES, B. C. Real-time characterization of formation and breakup of iridium clusters in highly dealuminated zeolite Y. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9245–9248, 2008.

VALLENTIN, D. Driving forces and barriers in the development and implementation of coal-to-liquids (CtL) technologies in Germany. **Energy Policy**, v. 36, n. 6, p. 2030–2043, 2008.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the Group VIII metals. V. The catalytic behavior of silica-supported metals. **Journal of Catalysis**, v. 50, n. 2, p. 228–236, 1977.

VESBORG, P. C. K.; CHORKENDORFF, I.; KNUDSEN, I.; et al. Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 1, p. 65–72, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.028>>. .

VOSLOO, A. C. Fischer Tropsch: A futuristic view. **ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints**, v. 45, n. 1, p. 124–128, 2000.

WALLACHER, D.; KÜNZNER, N.; KOVALEV, D.; KNORR, N.; KNORR, K. Capillary condensation in linear mesopores of different shape. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 19, p. 195704–1, 2004.

WAMBACH, J.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. CO<sub>2</sub> hydrogenation over metal/zirconia catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 5071–5080, 1999.

WANG, J. B.; LEE, H.-K.; HUANG, T.-J. Synergistic Catalysis of Carbon Dioxide Hydrogenation into Methanol by Yttria-Doped Ceria/ $\gamma$ -Alumina-Supported Copper Oxide Catalysts: Effect of Support and Dopant. **Catalysis Letters**, v. 83, n. 1, p. 79–86, 2002.

WANG, S.; GUO, W.; WANG, H.; et al. Effect of Cu/SBA-15 catalyst preparation method on methyl acetate hydrogenation for ethanol production. **New Journal of Chemistry**, p. 2792–2800, 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/nj/c4nj00134f>>. .

WANG, W.; HIMEDA, Y.; MUCKERMAN, J. T.; MANBECK, G. F.; FUJITA, E. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO<sub>2</sub>

- Reduction. **Chemical Reviews**, , n. iv, 2015.
- WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J.; WANG, W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chem Soc Rev**, v. 40, n. 7, 2011.
- WAUGH, K. C. Methanol synthesis. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 10, p. 1153–1166, 2012.
- WEIGEL, J.; KOEPEL, R. A.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. Surface Species in CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Copper/Zirconia: On the Methanol Synthesis Mechanism. **Langmuir**, v. 12, n. 22, p. 5319–5329, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la9506990>>. .
- YOSHIHARA, J.; CAMPBELL, C. T. Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 2, p. 776–782, 1996.
- ZANDER, S.; KUNKES, E. L.; SCHUSTER, M. E.; et al. The role of the oxide component in the development of copper composite catalysts for methanol synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 25, p. 6536–6540, 2013.
- ZHANG, Q.; KANG, J.; WANG, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. **ChemCatChem**, v. 2, n. 9, p. 1030–1058, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201000071>>. Acesso em: 21/2/2014.
- ZHANG, W. H.; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; YAN, D. S. Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 5, p. 1408–1413, 2000.
- ZHANG, Y.; SUN, Q.; DENG, J.; WU, D.; CHEN, S. A high activity Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis : Preparation and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, p. 105–120, 1997.
- ZHAO, H.; FENG; CHMELKA; STUCKY. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.