

Estudo de catalisadores industriais LTS (*low shift reaction*) por XANES/EXAFS e XRD

Daniela C. de Oliveira¹ (PQ), Cristiane B. Rodella¹ (PQ), Marco A. Logli² (PQ), Valeria P. Vicentini² (PQ), Daniela Zanchet^{1*} (PQ)

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Cx. Postal 6192 - CEP 13083-970, Campinas, SP – zanchet@lnls.br

²OXITENO Ind. e Com. S/A – GEDEC Catalisadores e Serviços, Rua Ayrton Senna da Silva, 300J, Mauá, SP

Palavras Chave: catalisadores, LTS, EXAFS, DRX.

Introdução

Os catalisadores LTS (do inglês *low temperature shift*) são amplamente utilizados no meio industrial na reação de deslocamento água-gás:



Os catalisadores LTS foram fornecidos pela **Oxiteno S. A. Ind e Com.** e são compostos de CuO, ZnO, Al₂O₃. Neste trabalho são apresentados os resultados da ativação dos catalisadores (redução com H₂) que foi acompanhada por espectroscopia de absorção de raios X (XANES/EXAFS) e difração de raios X (XRD), com o objetivo de esclarecer a estrutura e diferenças dos catalisadores antes e depois da ativação. Os experimentos foram realizados nas linhas XAFS1 e XRD2 do LNLS.

Resultados e Discussão

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de 5% H₂/He (m/m), aquecimento até 230°C e mantidos nesta temperatura até o final do processo. As reações foram investigadas *in situ* por XANES, EXAFS e XRD e acompanhadas por um espectrômetro de massas acoplado aos fornos. A figura 1 mostra os resultados de XANES na borda K do Cu da amostra LTS1.

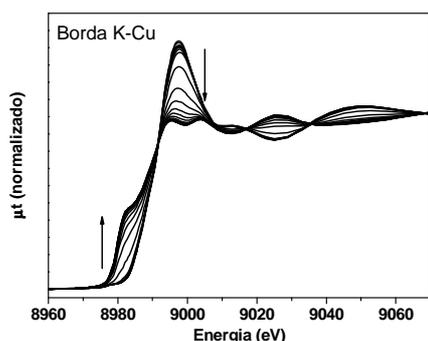


Figura 1. Curvas de XANES do catalisador LTS1 durante o processo de redução. As setas indicam o sentido da mudança do pré-pico e da linha branca, com a formação de Cu metálico.

Observa-se que há redução completa do Cu(II) a Cu⁰, através da formação do pré-pico em ~8980 eV e da diminuição da intensidade da linha branca em ~9000 eV. Através das derivadas das curvas pode-se confirmar a presença da fase intermediária Cu(I), indicando que parte do cobre se reduz em etapas. Este processo é mais lento na amostra LTS2. Os ajustes das curvas de EXAFS no fim da redução, segundo o modelo proposto por S. Calvin *et. al.*¹

indicam que as amostras são formadas por Cu⁰ nanométrico, sendo os tamanhos de partículas de ~4 nm de diâmetro para a LTS1 e ~2 nm para a LTS2; há redução do número de coordenação (de 12 para 10 e 9 respectivamente).

Os resultados obtidos por XRD corroboram os de XANES/EXAFS, onde inicialmente os dois sistemas apresentam CuO e ZnO amorfizados. Durante o processo de ativação ocorre a redução do Cu (II) resultando em cristalitos de ~16 nm na amostra LTS1 e de ~10 nm na LTS2, como mostra a figura 2. Essas diferenças no tamanho estão de acordo com o modelo de partículas polidispersas citado, pois a técnica de difração é mais sensível a partículas maiores, enquanto a de EXAFS é sensível às partículas menores¹.

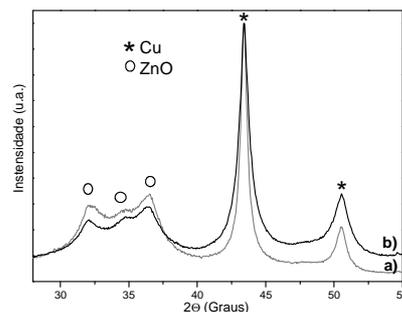


Figura 2. DRX dos catalisadores LTS após a redução: a) LTS1 e b) LTS2.

Com relação à fase ZnO, ocorre apenas a formação de nanocristais da ordem de 6 nm e pequena modificação do ambiente local, sem alteração do seu estado de oxidação. De acordo com os dados de espectrometria de massas o processo de redução da amostra LTS1 leva aproximadamente 140 min, enquanto o da LTS2 ≈170 min.

Conclusões

O processo de ativação das LTS resulta em partículas de Cu nanométricas de tamanhos diferentes para as amostras, de acordo com os dados de EXAFS e DRX. O Cu na LTS2 reduz-se mais lentamente, o que pode estar relacionado a uma maior interação com a matriz devido ao tamanho reduzido dos nanocristalitos. Esta interação pode promover maior estabilidade frente ao processo de sinterização durante a reação de *shift*.

Agradecimentos

OXITENO S/A, PETROBRAS e CNPEM-LNLS.

¹ S. Calvin *et. al. App. Phys. Lett.* **87**, (2005), 233102.