

## Estudo da ativação de catalisadores industriais LTS (*low shift reaction*) por XPS.

Daniela C. de Oliveira<sup>\*1</sup> (PQ), Fábio R. Zambello<sup>1</sup> (PQ), Marco A. Logli<sup>2</sup> (PQ), Valeria P. Vicentini<sup>2</sup> (PQ), Richard Landers<sup>3</sup> (PQ), Daniela Zanchet<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Caixa Postal 6192 - CEP 13083-970, Campinas, SP – [doliveira@lnls.br](mailto:doliveira@lnls.br)

<sup>2</sup> OXITENO Ind. e Com. S/A – GEDEC Catalisadores e Serviços, Rua Ayrton Senna da Silva, 3001, Mauá, SP

<sup>3</sup> IFI- Unicamp - Caixa Postal 6165 - CEP 13083-970, Campinas, SP

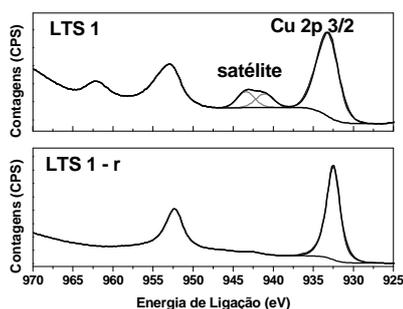
Palavras Chave: catalisadores, LTS, XPS.

### Introdução

Os catalisadores LTS são utilizados na obtenção de hidrogênio (H<sub>2</sub>), através da reação de CO com H<sub>2</sub>O (vapor), que também forma CO<sub>2</sub>, sob condições brandas de temperatura. A composição dos catalisadores, fornecidos pela **Oxiteno S. A. Ind e Com.**, é de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e CuO, sendo o Cu metálico considerado o responsável pela atividade catalítica. Neste trabalho foram utilizados dois catalisadores (LTS1 e LTS2) obtidos por diferentes processos e com desempenho diferenciado para o estudo da redução do Cu(II) e da estrutura inicial e final da superfície dos mesmos, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A redução de cada amostra foi realizada de duas maneiras: a redução I (ou direta) foi feita utilizando-se fluxo de 100 mL/min de 5% de H<sub>2</sub> em He a 230°C por 4 horas; a redução II (ou em etapas) foi realizada com fluxo de 10 mL/min de 5% de H<sub>2</sub> em He e 90 mL/min de N<sub>2</sub> por 3 horas em cada temperatura: 230, 275, 320°C (para as 2 amostras) e ainda 365°C para a LTS 2.

### Resultados e Discussão

As curvas da região do Cu 2p das amostras que foram reduzidas em apenas uma etapa são mostradas na Figura 1.



**Figura 1.** Espectros de XPS na região do Cu 2p da amostra LTS1 (r = reduzida).

As curvas são similares em ambas as amostras e a redução do CuO a Cu metálico foi completa, como pode ser observado pelo desaparecimento do satélite dos picos Cu 2p 1/2 e Cu 2p 3/2. A quantificação dos elementos é mostrada na tabela a seguir.

**Tabela 1.** Quantificação (% atômica) dos elementos presentes na superfície dos catalisadores.

Pico	LTS1	LTS1-r	LTS2	LTS2-r
Zn 2p <sub>3/2</sub>	47.4	50.1	38.4	40.0
Cu 2p <sub>3/2</sub>	26.5	23.0	32.8	29.2
Al 2s	26.0	26.9	28.8	30.8

\*% at. obtidas pelo casaXPS versão 2.3.13; redução direta

Em ambas as amostras nota-se a diminuição da concentração de Cu na superfície após o processo de redução direta, compatível com a segregação de Cu metálico na forma de nanopartículas. As alterações são refletidas nas razões entre os elementos, que também mostram a diminuição do teor de Cu em relação aos demais, enquanto a razão Zn/Al sofre menor alteração.

No processo de redução em etapas, os resultados mostraram a redução da LTS1 em 320°C e para a LTS2 apenas em 365°C. Isso aponta para uma maior interação do Cu com a matriz na amostra LTS2, o que está relacionado com o menor tamanho de partículas (observado por EXAFS e DRX), ocasionando um processo de ativação mais lento. Há ainda o aumento na % at. do Cu na LTS1 enquanto na LTS2 as % de Cu se mantêm praticamente estáveis, indicando que o processo de redução pode estar relacionado com a migração do Cu para a superfície do material, e que as amostras após este processo ainda não possuem a mesma estrutura final das que foram reduzidas pelo processo direto. Posteriormente as partículas de Cu tendem a crescer, o que diminuiria a área relativa exposta deste elemento, diminuindo portanto a % at. na superfície, como ocorre no processo de redução direta.

### Conclusões

As amostras apresentam diferenças estruturais que evidenciam a maior interação do Cu com a matriz na LTS2, onde o processo de redução é mais lento. Os processos de redução indicam a possível migração do Cu para superfície dos catalisadores em uma etapa intermediária da redução; na etapa final ocorre uma diminuição da área do Cu que pode estar relacionada com o crescimento das partículas.

### Agradecimentos

OXITENO S/A, PETROBRAS e CNPEM-LNLS