



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

QUÍMICA

Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina a base de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano

Vanessa Bongalhardo Mortola

Uberlândia - MG

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina a base
de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas
reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano**

Vanessa Bongalhardo Mortola

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química, área de
concentração em Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos Químicos.**

Uberlândia - MG

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

M889e Mortola, Vanessa Bongalhardo, 1980-

Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina a base de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano / Vanessa Bongalhardo Mortola. - Uberlândia, 2006.

119f. : il.

Orientador: Carla Eponina Hori.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Catalisadores - Teses. 2. Catalisadores de platina - Teses. 3. Suportes de catalisadores - Teses. 4. Metano - Oxidação - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 544.478

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 22/02/2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPG-EQ-UFU)

Dr. Fábio Bellot Noronha
Co-orientador (INT)

Prof. Dr. Fabio Barboza Passos
(UFF - RJ)

Prof. Dr. Adilson José de Assis
(PPG-EQ-UFU)

“Existem apenas duas maneiras de ver a vida. Uma é pensar que não existem milagres e a outra é que tudo é um milagre”.

Albert Einstein

Dedico este trabalho aos meus maiores mestres e amigos:

Alexandrina B. Mortola, minha mãe.

Jorge da Veiga Mortola, meu pai.

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus por me iluminar a cada dia, dando-me força para alcançar meus objetivos.
- Aos meus pais pelo amor, confiança e apoio. Sem vocês eu não conseguiria.
- Ao meu namorado Lucas, por estar junto comigo em cada momento, me compreender e ser meu “porto seguro”.
- A minha amiga-irmã Vanusa que sempre está presente em todos os momentos. As amigas Simone, Samanta e Laurita.
- Aos meus orientadores Prof^a. Dra. Carla Eponina Hori e Dr. Fábio Bellot Noronha, pelo constante incentivo, sempre indicando a direção a ser tomada. Pela confiança em meu trabalho e amizade.
- Ao grande amigo Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto um dos grandes responsáveis pela realização deste sonho.
- Aos amigos Aderjane, Ballu, Danylo, Demian e Reimar, pelas conversas, conselhos, confiança e risadas. Com vocês tudo se tornou mais fácil.
- Ao Diego pelo apoio e amizade.
- Aos amigos do laboratório José Sérgio, Fabiano, Sandra, Marcos, Miriam e Janaína.
- Ao amigo Juan, a Dra Liziane Mattos e todo o pessoal do INT-RJ pela receptividade e apoio.
- Aos funcionários e técnicos, em especial ao José Henrique, pela amizade e bom-humor.
- Aos professores da Faculdade de Engenharia Química.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- E a todos aqueles que contribuíram para que este trabalho se realizasse.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT	XI
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - GÁS NATURAL	4
2.2 - REAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE.....	6
2.3 - MECANISMOS DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO.....	8
2.4 - SISTEMAS CeO_2 E CeZrO_2 MÁSSICOS	11
2.5 - SISTEMAS CeO_2 E CeZrO_2 SUPORTADOS.....	25
2.6 - MECANISMOS DE DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES.....	40
2.6.1- <i>Envenenamento</i>	40
2.6.2- <i>Deposição de Carbono ou Formação de Coque</i>	42
2.6.3- <i>Perda de Catalisador pelo Transporte a Vapor</i>	43
2.6.4- <i>Degradação Térmica e Sinterização</i>	44
2.6.4.1- <i>Processos de Sinterização em Catalisadores a Base dos Óxidos de Ce e Zr...</i>	44
2.7- CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	54
2.8- CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO.....	57
MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1- MATÉRIA-PRIMA E EQUIPAMENTOS	59
3.1.1 - <i>Reagentes para Preparação dos Catalisadores:</i>	59
3.1.2 - <i>Reagentes para o Teste Catalítico:</i>	59
3.1.3 - <i>Gases para Caracterização e Pré-Tratamento dos Catalisadores:</i>	59
3.1.4 - <i>Equipamentos:</i>	60

3.2- PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	60
3.2.1- <i>Preparação dos Suportes</i>	60
3.2.2- <i>Impregnação da Pt nos Suportes</i>	61
3.3- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	62
3.3.1- <i>Área Específica (BET)</i>	62
3.3.2- <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	62
3.3.3- <i>Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)</i>	63
3.3.4- <i>Redução à Temperatura Programada (TPR)</i>	64
3.3.5- <i>Desidrogenação do Cicloexano</i>	65
3.4 - TESTES CATALÍTICOS	67
3.4.1- <i>Pré-Tratamento do Catalisador</i>	67
3.4.2- <i>Reação de Oxidação Parcial do Metano</i>	67
3.4.3- <i>Reforma Autotérmica do Metano</i>	68
RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	69
4.1.1 - <i>Área específica BET</i>	69
4.1.2- <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	71
4.1.3- <i>Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)</i>	75
4.1.4- <i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i>	77
4.1.5- <i>Desidrogenação do Cicloexano</i>	85
4.2 – TESTES CATALÍTICOS	86
4.2.1- <i>Reação de Oxidação Parcial do Metano</i>	86
4.2.2- <i>Reforma Autotérmica do Metano</i>	99
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	105
5.1 - CONCLUSÕES.....	105
5.2 – SUGESTÕES.....	107
ANEXOS	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

Lista de Figuras

Figura 2.1: Difratoograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO ₂ e Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ . As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal (HORI et al., 1998).	12
Figura 2.2: Difratoograma de raios-X das amostras Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ obtidas a partir de diferentes métodos de preparação (NAGAI et al., 2002).	14
Figura 2.3: Ilustração da rede de cátions para as amostras de CeO ₂ -ZrO ₂ (NAGAI et al., 2002).	15
Figura 2.4: Difratoograma de raios-X dos suportes Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ , Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ , Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ e Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂ (PASSOS et al., 2005).	16
Figura 2.5: Perfis de TPR de amostras de CeO ₂ . (A) CeO ₂ com área BET ≈ 1 m ² /g; (B) CeO ₂ com área BET ≈ 10 m ² /g; (C) Amostra (B) reoxidada a 200 °C após redução prévia (YAO; YAO, 1984).	18
Figura 2.6: Perfis de TPR de catalisadores de Ce _x Zr _{1-x} O ₂ calcinados a 773 K por 50 h (PENGPANICH et al., 2002).	19
Figura 2.7: Perfis de TPR de catalisadores de Ce _x Zr _{1-x} O ₂ calcinados a 1173 K por 50 h (PENGPANICH et al., 2002).	20
Figura 2.8: Perfis de TPR das amostras: (a) CeO ₂ e (b) Rh/CeO ₂ (BOARO et al., 2003).	21
Figura 2.9: Perfis de TPR das amostras Rh/CeO ₂ com várias composições. O conteúdo molar do CeO ₂ é indicado à direita. Para a amostra 50:50 c e t indicam, respectivamente, a fase cúbica e tetragonal (BOARO et al., 2003).	22
Figura 2.10: Perfis de TPR dos suportes de CeO ₂ , ZrO ₂ , Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ , Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ , Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ e Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂ (PASSOS et al., 2005).	23
Figura 2.11: Perfis de TPR dos catalisadores de Pt/CeO ₂ , Pt/ZrO ₂ , Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ , Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ , Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ e Pt/Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂ (PASSOS et al., 2005).	24
Figura 2.12: Difratoograma de raios-X dos catalisadores frescos de ZrO ₂ (x)-CeO ₂ (y)/Al ₂ O ₃ com diferentes teores de Zr (a) x = 0, y = 1500 μmol/g-Al ₂ O ₃ ; (b) x = 300 μmol/g-Al ₂ O ₃ , y = 1500 μmol/g-Al ₂ O ₃ ; (c) x = 1500 μmol/g-Al ₂ O ₃ , y = 1500 μmol/g-Al ₂ O ₃ ; (d) x = 1500 μmol/g-Al ₂ O ₃ , y = 0 (YAO et al., 1997).	26
Figura 2.13: Difração de raios-X, baseada na linha de difração (111), de amostras com diferentes conteúdos de cério (KOSLOV et al., 2002).	27

Figura 2.14: Difractogramas de raios-X dos catalisadores: (A) Pt/Al ₂ O ₃ , (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp), (C) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp), (D) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp) e (E) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp) (SILVA et al., 2005a).	28
Figura 2.16: Perfis de TPR das amostras de CeO ₂ /Al ₂ O ₃ contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (B) 2,04%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (C) 6,14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (D) 11,7%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (E) 21,6%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ . (YAO e YAO, 1984).	32
Figura 2.17: Perfis de TPR : (A) 3%Rh/CeO ₂ ; (B) 3%Pt/CeO ₂ ; (C) 2,4%Pt/22,8%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (YAO e YAO, 1984).	33
Figura 2.18: Perfis de TPR de amostras 21,6%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ reduzidas a 900 °C e re-oxidadas a diferentes temperaturas. (A) 25 °C, 10min; (B) 500 °C, 16 h; (C) 850 °C, 2 h (YAO e YAO, 1984).	34
Figura 2.19: Perfis de TPR de amostras de: (A) Al ₂ O ₃ , (B) ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , (C) CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e (D) CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).	35
Figura 2.20: Perfis de TPR de amostras de: (A) Pt-Rh/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , (B) Pt-Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e (C) Pt-Rh/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).	36
Figura 2.21: TPR dos catalisadores: (A) Pt/Al ₂ O ₃ , (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , (C) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ , (D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃ (SILVA et al., 2005b).	37
Figura 2.21: Ilustração do processo de desativação por envenenamento (LASSI, 2005).	41
Figura 2.22: Ilustração do processo de desativação por formação de coque (LASSI, 2005).	43
Figura 2.23: Ilustração do processo de desativação por transporte a vapor (LASSI, 2005).	44
Figura 2.24: Ilustração do processo de desativação por efeito de sinterização – aumento do tamanho da partícula metálica (LASSI, 2005).	45
Figura 2.25: Ilustração do processo de desativação por efeito de sinterização – fechamento de poros (LASSI, 2005).	45
Figura 2.26: Curvas de difração de raios-X para as amostras: (A) Pt/Ce calcinada a 500 °C, (B) Pt/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ calcinado a 500 °C, (C) Pt/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ calcinado a 800°C e (D) Pt/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ calcinado a 1000 °C, preparadas pela técnica de precipitação. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al., 1998).	48
Figura 2.27: Perfis de TPR de amostras envelhecidas de: (A) Pt-Rh/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , (B) Pt-Rh/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e (C) Pt-Rh/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).	49
Figura 2.28: Efeito da temperatura de envelhecimento na quantidade de Zr na estrutura do CeO ₂ . (Ce = 25,8% em peso e Zr = 8,1% em peso) (NUNAM et al. 1996).	50

Figura 2.29: Difratoograma de raios-X dos catalisadores envelhecidos de $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{--CeO}_2(\text{y})/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Zr (a) $\text{x} = 150 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $\text{y} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{x} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $\text{y} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{x} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $\text{y} = 0$ (YAO et al., 1997).	51
Figura 2.30: Difratoograma de raios-X dos catalisadores envelhecidos a 1273 K de $\text{ZrO}_2(\text{x})\text{--CeO}_2(\text{y})/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes cargas de Zr (YAO et al., 1997).	52
Figura 2.31: Tamanho de partículas da solução sólida cúbica suportada versus a razão média Ce/Zr (YAO et al., 1997).	53
Figura 2.32: Área BET das amostras de CeZrO_2 e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ envelhecidas (10 h em fluxo de ar a temperatura entre 900-1200 °C) (SUZUKI et al., 2002).	54
Figura 2.33: Efeito da presença de alumina como suporte em catalisadores a base de CeZrO_2 (SOBUKAWA, 2002).	54
Figura 2.34: Conversão de Metano durante 24 h de oxidação parcial, $T=800 \text{ °C}$ e $\text{WHSV} = 260 \text{ h}^{-1}$ (SILVA et al., 2005b).	56
Figura 3.1: Esquema da unidade de testes catalíticos.	68
Figura 4.1: Difratoogramas de raios-X dos catalisadores mássicos de: (A) 1,5%Pt/CeO ₂ calcinado a 1073K e 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (B) 1073 K, (C)1173 K e (D) 1273 K. As linhas sólidas são referentes à fase cúbica do CeO ₂ e as linhas tracejadas à fase tetragonal do ZrO ₂ .	71
Figura 4.2: Difratoogramas de raios-X dos catalisadores suportados de 1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K, (C)1273 K e 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (D) 1073 K, (E) 1173 K, (F)1273 K. As linhas sólidas são referentes à fase cúbica do CeO ₂ e as linhas tracejadas à fase tetragonal do ZrO ₂ .	73
Figura 4.3: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/CeO ₂ calcinados a: (A)1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	77
Figura 4.4: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (A)1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	78
Figura 4.5: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	79
Figura 4.6: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	80
Figura 4.7: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	81

Figura 4.8: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.	82
Figura 4.9: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼)1173 K.....	86
Figura 4.10: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K.	87
Figura 4.11: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K.....	87
Figura 4.12: Conversão de metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K.....	88
Figura 4.13: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼)1173 K na reação de oxidação parcial do metano.....	89
Figura 4.14: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼)1173 K na reação de oxidação parcial do metano.....	90
Figura 4.15: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273K na reação de oxidação parcial do metano.	91
Figura 4.16: Seletividade para a formação de CO ₂ dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.	91
Figura 4.18: Seletividade para a formação de CO ₂ dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.	92
Figura 4.19: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.	93
Figura 4.20: Seletividade para a formação de CO ₂ dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.	94
Figura 4.21: Relação H ₂ /CO para os catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO ₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼)1173 K na reação de oxidação parcial do metano.	95
Figura 4.22: Relação H ₂ /CO para os catalisadores 1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.....	96

Figura 4.23: Relação H_2/CO para os catalisadores 1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.....	96
Figura 4.24: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.....	97
Figura 4.25: Conversão do metano na reação da reforma autotérmica do metano dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K. ..	99
Figura 4.26: Conversão do metano na reação de reforma autotérmica do metano dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K.	100
Figura 4.27: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.	101
Figura 4.28: Seletividade para a formação de CO ₂ dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.....	101
Figura 4.29: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.	102
Figura 4.30: Seletividade para a formação de CO ₂ dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.....	103
Figura 4.31: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.	103
Figura 4.32: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼)1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.	104

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição do gás natural bruto em algumas regiões do país	5
Tabela 2.2: Principais reações de transformação de metano em gás de síntese e seus respectivos calores de reação.....	7
Tabela 2.3: Tamanho de partícula determinado por difração de raios-X para Pt e CeO ₂ , para amostras envelhecidas a 1000 °C	13
Tabela 2.4: Fases e parâmetros de estrutura determinados por DRX.....	14
Tabela 2.5: Determinação do tamanho de partículas de CeO ₂ por difração de raios-X.	17
Tabela 2.6: Capacidade de armazenamento de oxigênio medida a 450°C.....	18
Tabela 2.7: Valores de taxa de reação e dispersão de platina obtidos pela desidrogenação do cicloexano a 543 K.	25
Tabela 2.8: Determinação do tamanho médio das partículas de CeO ₂ por difração de raios-X.	28
Figura 2.15: Difractogramas de raios-X dos catalisadores: (A) Pt/Al ₂ O ₃ , (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , (C) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ , (D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃ (SILVA et al., 2005b).	29
Tabela 2.9: Capacidade de Armazenar Oxigênio (OSC).....	30
Tabela 2.10: Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).	31
Tabela 2.11: Consumo total de H ₂ e até 873 K durante as análises de redução a temperatura programada.....	37
Tabela 2.12: Desidrogenação do cicloexano para os catalisadores Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ preparados pela técnica de sol-gel.	39
Tabela 2.13: Resultados de dispersão metálica calculados através da reação de desidrogenação do cicloexano.....	40
Quadro 2.1: Venenos de catalisadores em importantes reações.....	41
Tabela 2.14: Estrutura e temperatura de formação para alguns tipos de carbono.	42
Tabela 2.15: Área específica de amostras de CeZrO ₂ , envelhecidas a 900 °C, por 6 h, com diferentes percentuais de Zr.....	46
Tabela 2.16: Capacidade de armazenamento de oxigênio de amostras de CeZrO ₂ , envelhecidas a 900 °C, por 6 h, com diferentes percentuais de Zr.....	46
Tabela 2.17: Diâmetros de partículas de Pt e CeZrO ₂ após teste 10 h de teste de durabilidade, a 950 °C.	53

Tabela 4.1: Valores de área específica obtidos pelo método de BET em m ² /g para catalisadores mássicos e suportados.....	69
Tabela 4.2: Tamanho de partícula de CeO ₂ (nm) calculado por difração de raios-X.....	74
Tabela 4.3: OSC (μmolO ₂ /g cat.) dos catalisadores suportados, calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.	75
Tabela 4.4: OSC (μmolO ₂ /g CeO ₂) dos catalisadores mássicos e suportados, calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.	76
Tabela 4.5: Consumo total de H ₂ (μmolH ₂ /g cat.) dos catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.....	83
Tabela 4.6: Percentual de H ₂ consumido até 873K dos catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.....	83
Tabela 4.7: Comparação do consumo total de H ₂ (μmolH ₂ /g CeO ₂) para catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.	84
Tabela 4.8: Valores de taxa de reação e dispersão metálica aparente obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K para os catalisadores mássicos e suportados.....	85

Resumo

A busca crescente por novas fontes energéticas, tendo em vista a escassez do petróleo, torna de grande importância o processo de transformação do gás natural em produtos de maior valor agregado. As reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano, melhoram a composição do gás de síntese, uma vez que a razão molar dos produtos H_2/CO , cerca de 2, torna-o apropriado para a reação de transformação através da síntese de Fischer-Tropsch. A utilização de catalisadores que tenham uma alta atividade, seletividade e estabilidade, mesmo quando submetidos a condições adversas, como altas temperaturas, torna-se indispensável. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de catalisadores de Pt a base de CeO_2 e $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ mássicos e suportados em alumina, utilizados nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano, frente a condições de envelhecimento, temperaturas de 1173 K e 1273 K, e comparar com amostras de catalisadores frescos, calcinados a 1073 K. As amostras mássicas foram preparadas por precipitação e os catalisadores suportados, contendo 11 e 14% de CeO_2 e $CeZrO_2$, pela técnica de impregnação seca. A Pt foi colocada nas amostras por meio de impregnação seca. Utilizou-se um teor de 1,5% nos catalisadores mássicos e suportados com 14% dos óxidos a base de cério ou cério-zircônio, para as amostras com 11% dos óxidos a base de cério e cério-zircônio o teor impregnado foi de 1,2%. Os catalisadores contendo ZrO_2 apresentaram maiores valores de área específica BET, capacidade de armazenar oxigênio (OSC) e dispersão metálica, mostrando-se mais resistentes ao aumento da temperatura de calcinação. Os perfis de redução à temperatura programada (TPR) mostraram-se de acordo com as análises de OSC, apresentando uma maior redutibilidade dos catalisadores a base do óxido misto. Através dos resultados de difração de raios-X (DRX) pode-se afirmar que provavelmente ocorreu a formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio e que as amostras contendo zircônio não tiveram um crescimento significativo no tamanho de suas partículas com o aumento da temperatura. Nos testes de oxidação parcial do metano das amostras $1,5\%Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, $1,5\%Pt/14\%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$, $1,2\%Pt/11\%CeO_2/Al_2O_3$ e $1,2\%Pt/11\%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ verificou-se que, em geral, as amostras suportadas em alumina foram mais ativas do que as amostras mássicas para todas as temperaturas de calcinação. Alguns catalisadores apresentaram uma pequena desativação depois de 24 horas de reação e um aumento na produção de CO_2 , especialmente $1,5\%Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e $1,5\%Pt/14\%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ calcinados a temperaturas mais altas. Na reação de reforma autotérmica, os catalisadores de $1,5\%Pt/14\%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ apresentaram desempenho superiores quando comparados com as amostras a base de óxido de cério. Isto foi atribuído a melhores propriedades redox das amostras contendo zircônio.

Palavras-chave: tecnologia GTL, gás de síntese, reforma do metano, óxidos mistos de cério-zircônio.

Abstract

The transformation of methane into higher value products became more important in recent years due to the search for new energy sources. The use of partial oxidation and autothermal reforming of methane can give synthesis gas with a H_2/CO ratio of 2, that is very adequate for the Fischer-Tropsch synthesis. In order to develop this process, the use of catalysts with high activity, stability and selectivity even when submitted to high temperatures is necessary. The objective of this study was to evaluate the behavior of platinum catalysts impregnated on ceria and ceria-zirconia oxides, both unsupported and supported on alumina for the reaction of partial oxidation and autothermal reforming of methane. The samples prepared at 1073 K were considered fresh and the catalytic and physical properties for these samples as well as the ones calcined at 1173 and 1273 K were investigated. Ceria and ceria-zirconia carriers were prepared by precipitation and ceria and ceria-zirconia supported on alumina containing 11 and 14 wt% of CeO_2 or $CeZrO_2$ were obtained by dry impregnation. After this platinum was added by dry impregnation with a loading of 1.5 wt% for unsupported and supported samples containing 14 wt% of ceria or ceria-zirconia oxides. The samples with 11 wt% of ceria based material on alumina were impregnated with 1.2 wt% of platinum. The catalysts containing zirconia showed higher values of BET surface area, oxygen storage capacities (OSC) and metal dispersion than the ones containing only ceria. They also were more resistant to the exposure to higher calcination temperatures. The temperature programmed reduction (TPR) profiles demonstrated a greater reducibility of ceria-zirconia samples which is in agreement with the OSC results. The X-ray diffraction data showed that probably a ceria-zirconia solid solution was formed and that the samples containing zirconia were more resistant to the particle growth with the increase of calcination temperature. The catalytic tests during the partial oxidation of methane reaction for 1.5%Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, 1.2%Pt/11% CeO_2/Al_2O_3 , 1.2%Pt/11% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ and 1.5%Pt/14% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ showed that, in general, the samples supported on alumina were more active than the samples supported on the ceria based oxide for all calcination temperatures. Some samples presented a slight deactivation after 24 hours of reaction and an increase of formation of CO_2 , specially 1.5%Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ and 1.5%Pt/14% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ calcined at higher temperatures. The autothermal reforming of methane tests showed that 1.5%Pt/14% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ were more active and stable than 1.5%Pt/14% CeO_2/Al_2O_3 catalysts. This was attributed to better redox properties of these samples.

Keywords: GTL technology, synthesis gas, reforming of methane, ceria mixed oxides.

CAPÍTULO 1

Introdução

O gás natural é apontado como um dos combustíveis com a maior perspectiva de crescimento no atendimento das necessidades energéticas de muitos países nos tempos atuais. Esta participação crescente deve-se à preocupação cada vez maior com a preservação ambiental e à busca de novas fontes energéticas, visto a escassez do petróleo. Estima-se que o consumo de gás natural no ano de 2010 será da ordem de 3,5 trilhões de metros cúbicos contra 11,7 bilhões de toneladas de petróleo (GÁS NET, 2004).

Este combustível de origem fóssil é encontrado, abundantemente, em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Compõe-se basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos leves, predominando o metano. Por ser uma fonte de energia limpa, atualmente é mais utilizado em indústrias químicas, petroquímicas e siderúrgicas, substituindo outros combustíveis mais poluentes, como óleos combustíveis, lenha e carvão, na geração de calor e força motriz (PROGRAMA NACIONAL DA RACIONALIZAÇÃO DO USO DOS DERIVADOS DE PETRÓLEO E DO GÁS NATURAL, 2004). Entretanto, seu consumo como fonte de matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor agregado ainda é inexpressiva. Isto é atribuído ao fato de que um grande número de jazidas encontram-se distantes dos centros consumidores.

A transformação do metano, principal constituinte do gás natural, em combustíveis líquidos, como a gasolina e o diesel, pode ser obtida através das rotas de conversão química, por meio de processos catalíticos, podendo ser efetuada de duas maneiras distintas. A primeira é através da rota direta, que consiste em reagir o gás natural com um agente oxidante, em uma única etapa. No entanto, para a obtenção de hidrocarbonetos mais desejáveis, o indicado é a rota de conversão indireta, na qual o metano é convertido em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, denominado gás de síntese e, posteriormente, é feita a transformação desta mistura em hidrocarbonetos e compostos oxigenados pela síntese de Fischer-Tropsch (ANDERSON, 1989; DRY, 2002) seguida pelo hidrocraqueamento.

Um grande empenho tem sido realizado para minimizar os custos desta tecnologia, tradicionalmente conhecida pela sigla GTL (*gas to liquid*), uma vez que mostra-se economicamente viável somente para a instalação de plantas muito grandes. A etapa de

transformação de metano em gás de síntese representa em torno de 50 a 75% do custo de capital do processo sendo, portanto, necessário otimizar esta tecnologia para que haja uma redução nos custos de produção (AASBERG-PETERSEN et al., 2003).

Na indústria, a produção de gás de síntese é feita com frequência através da reforma a vapor do metano, que é uma reação endotérmica e, portanto, acarreta um elevado custo operacional devido aos gastos energéticos. Além do mais, a razão de produtos H_2/CO apresenta um valor alto, maior do que 3, que não é apropriado para a síntese de combustíveis através da reação de Fischer-Tropsch. As reações de oxidação parcial do metano e reforma autotérmica para a produção de gás de síntese são boas alternativas, uma vez que a razão molar dos produtos H_2/CO , em torno de 2, é a mais adequada para a síntese de Fischer-Tropsch (WILHELM et al., 2001; ROSTRUP-NIELSEN, 2002).

Para a transformação do metano em gás de síntese, torna-se indispensável a utilização de catalisadores que tenham uma alta atividade, seletividade e que mantenham estas características inalteradas por um longo período de tempo, ou seja, possuam estabilidade, mesmo quando submetidos à condições adversas como altas temperaturas. Alguns metais de transição como a Pt, Rh e Ni são ativos para a reação de oxidação parcial do metano, sendo a Pt, um dos metais nobres de menor custo, quando comparada ao Rh. Além disso apresenta uma maior facilidade de remoção de coque formado quando comparada ao Ni. Diversos trabalhos encontrados na literatura relatam que os óxidos redutíveis, como o CeO_2 e os óxidos mistos, como o $CeZrO_2$, melhoram a performance dos metais de transição, fornecem maior estabilidade quando os catalisadores são submetidos a altas temperaturas. Além disso, estes materiais possuem um alto poder de redução e capacidade de troca de oxigênio (CUIF et al., 1996).

Estudos realizados por MATTOS et al. (2002) utilizando catalisadores de Pt/Al_2O_3 , Pt/ZrO_2 e $Pt/CeZrO_2$, verificaram que a amostra $Pt/CeZrO_2$ apresentou a melhor seletividade para a formação de H_2 e CO e estabilidade na reação de oxidação parcial do metano. Os autores atribuíram esta melhor performance à maior disponibilidade de oxigênio na superfície do óxido misto, mantendo a mesma livre de espécies carbonáceas e evitando a desativação por formação de coque. Também se relatou neste trabalho, que a reação de oxidação parcial do metano é influenciada pela dispersão do metal. Portanto, quanto maior a dispersão da platina, maior a atividade catalítica.

No entanto, catalisadores a base de óxidos mistos apresentam baixas dispersões metálicas. Desta maneira, uma alternativa bastante óbvia é o uso de óxidos mistos de cério-zircônio suportados em alumina. O óxido misto tem como função manter a superfície livre de

depósitos carbonáceos e a alumina fornecer uma maior área específica e porosidade, o que pode favorecer uma alta dispersão do metal, boa resistência mecânica e estabilidade térmica mesmo quando as reações ocorrem a altas temperaturas (ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN, 2001).

No que se refere a suportar óxidos mistos de cério-zircônio em alumina, um fator importante é o método de preparação de catalisadores que pode influenciar, significativamente, nas propriedades do material e na atividade catalítica. SILVA (2004) estudou o efeito do método de preparação de catalisadores de $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, com diferentes concentrações de cério e zircônio, por dois métodos distintos: precipitação e impregnação, avaliando as propriedades do óxido misto suportado e o desempenho destes catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores preparados por impregnação que demonstraram melhor cobertura da alumina pelo óxido de cério-zircônio resultando em uma melhor capacidade de armazenamento de oxigênio e maior estabilidade na reação.

Contudo, sabe-se que catalisadores mássicos ou suportados, expostos a altas temperaturas durante um longo período de tempo, sofrem o efeito de desativação devido à sinterização de suas partículas, o que ocasiona o fechamento dos poros e a conseqüente perda de sítios ativos. Existe na literatura uma grande quantidade de informação sobre o envelhecimento térmico de catalisadores. Porém, a maioria se refere a reações automotivas, reações que visam à transformação de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, provenientes da exaustão de veículos em compostos menos agressivos ao meio ambiente, não havendo nenhum relato a respeito da reação de oxidação parcial ou da reforma autotérmica do metano.

Em vista disto, esta dissertação de mestrado tem como objetivo estudar o comportamento de catalisadores utilizados na reação de oxidação parcial do metano e na reforma autotérmica, submetidos a condições de envelhecimento (expostos a temperaturas de 1173 K e 1273 K) e comparar com amostras de catalisadores frescos. Utilizando-se para isto, amostras de catalisadores mássicos de Pt/CeO_2 e $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e catalisadores suportados de $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificando qual apresenta maior resistência aos fenômenos de sinterização e formação de coque, ou seja, processos que ocasionam a desativação dos catalisadores.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura a respeito da transformação do metano em gás de síntese, por meio de processos catalíticos. Além disto, serão mostradas algumas das técnicas de caracterização mais apropriadas para os catalisadores de platina suportados em óxidos a base de cério, zircônio e alumina e o comportamento destes materiais frente às condições adversas, como elevadas temperaturas.

2.1 - Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, podendo estar ou não associado ao petróleo. No primeiro caso, o gás recebe a designação de gás natural associado, enquanto que quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo, o gás natural é dito não associado.

Na natureza, este gás encontra-se como uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano, apresentando em menores proporções o etano, o propano, o butano, entre outros. No seu estado bruto, contém baixos teores de dióxido de carbono, compostos de enxofre, água e contaminantes, como nitrogênio. A presença e a proporção dos elementos constituintes dependem, fundamentalmente, da localização da reserva, da condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e outros fatores referentes à formação. De uma maneira geral, o gás natural não associado apresenta os maiores teores de metano, enquanto o associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados (GÁS NET, 2004).

A Tabela 2.1 apresenta a diversidade e a variabilidade da composição do gás natural bruto em reservatórios de diferentes regiões do país.

Tabela 2.1: Composição do gás natural bruto em algumas regiões do país

Região	CH₄ (%vol.)	C₂H₆ (%vol.)	C₃H₈ (%vol.)	Hidrocarbonetos Maiores(%vol.)	CO₂ (%vol.)	N₂ (%vol.)
Rio de Janeiro	89,44	6,70	2,26	0,46	0,34	0,80
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,20
Alagoas	76,90	10,10	5,80	1,67	1,15	2,02
Rio Grande do Norte	83,48	11,00	0,41	-	1,95	3,16
Espírito Santo	84,80	8,90	3,00	0,90	0,30	1,58
Ceará	76,05	8,00	7,00	4,30	1,08	1,53

Fonte: GÁS NET (2004)

Durante muito tempo, quando as empresas buscavam na exploração somente o petróleo, o gás natural encontrado era considerado um estorvo, pois ele exigia cuidados especiais de segurança. Ainda que ocorrências isoladas deste gás fossem localmente utilizadas, o seu aproveitamento em maior escala passou a ocorrer nos Estados Unidos somente na década de 20. Isso foi possível devido à descoberta de grandes reservas, bem como às melhorias na tecnologia de dutos, que permitiram a utilização de pressão, viabilizando assim, o transporte de grandes volumes a enormes distâncias com um custo reduzido. Já no Brasil, a utilização do gás natural teve início na década de 40, com as descobertas de óleo e gás na Bahia. Data também da mesma época, seu fornecimento a terceiros, como indústrias têxteis, cimenteira, cerâmicas e outras, localizadas no Recôncavo Baiano, que o utilizavam como combustível. No entanto, sua primeira aplicação em grande escala para produção de produtos de maior valor agregado se iniciou apenas em 1951 em uma fábrica de combustíveis construída em Brownsville, Texas.

Entre as vantagens da utilização do gás natural pode-se citar a diversificação da matriz energética, a existência de fontes de importação regional e a melhoria do rendimento energético. Além das vantagens econômicas citadas, deve ser ressaltada a grande contribuição na melhoria dos padrões ambientais, tais como: a baixíssima presença de contaminantes, a combustão limpa, a não-emissão de particulados (cinzas), a não exigência de tratamento dos gases de combustão (baixa presença de compostos sulfurados e nitrogenados quando comparado aos demais combustíveis) e a rápida dispersão de vazamentos pelo fato de ser mais leve do que o ar.

Atualmente, as principais aplicações do gás natural são como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nas indústrias siderúrgica, química, petroquímica e de fertilizantes e na área de transportes, como substituto do óleo diesel, gasolina e álcool (GÁSENERGIA, 2005). No entanto, é como matéria-prima que o gás natural encontra seu máximo de valorização, tendo em vista sua pureza e características químicas, podendo ser convertido em produtos tradicionalmente derivados da petroquímica e combustíveis líquidos (GÁS NET, 2004). Porém, sua utilização para obtenção de produtos de maior valor agregado ainda é inexpressiva. Isto pode ser efetuado pela conversão do metano em hidrocarbonetos líquidos como diesel, através da tecnologia GTL (*gas to liquid*) que envolve: (i) a conversão do metano em gás de síntese, (ii) produção de hidrocarbonetos pesados através da síntese de Fischer-Tropsch, (iii) craqueamento para obtenção de gasolina e de diesel. Muitos estudos vêm sendo realizados no sentido de encontrar alternativas mais baratas para produção de gás de síntese, a etapa mais cara do processo, tendo em vista a viabilização econômica da tecnologia GTL.

2.2 - Reação para a Produção de Gás de Síntese

O gás de síntese é formado por uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono e pode ser gerado a partir de diferentes matérias-primas, incluindo o gás natural, a nafta, o resíduo de óleo, o coque de petróleo e o carvão. Entretanto, para a tecnologia GTL (*gas to liquid*), o gás natural é a predominante, senão a única, matéria-prima de interesse, devido a presença de poucos contaminantes, não ocasionando elevados custos em processos de purificação, quando comparado às demais matérias primas (WILHELM, 2001; DRY, 2002). O gás de síntese pode ser utilizado industrialmente para a fabricação de produtos químicos de maior valor agregado, como hidrocarbonetos e compostos oxigenados através da síntese de Fischer-Tropsch (SOUZA; SCHMAL, 2003).

O processo de transformação de metano em gás de síntese ocorre principalmente através das reações listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Principais reações de transformação de metano em gás de síntese e seus respectivos calores de reação.

Reação	ΔH°_{298} (kJ/mol)
Reforma a vapor $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (2.1)	206
Reforma com CO_2 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (2.2)	247
Oxidação parcial do metano $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (2.3)	-38
Reforma autotérmica $\text{CH}_4 + x/2 \text{O}_2 + (1-x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + (3-x)\text{H}_2$ (2.4)	-273

Fonte: Rostrup-Nielsen (2000).

A reação 2.1, apresentada na Tabela 2.2, corresponde à reforma a vapor do metano. Esta é a rota mais empregada industrialmente, porém o consumo de energia é elevado, pois é uma reação altamente endotérmica, sendo necessárias altas temperaturas e pressões. Além disso, produz um grande conteúdo de dióxido de carbono e a razão H_2/CO tem um valor igual ou superior a 3, muito alto para síntese de Fischer-Tropsch, que requer valores próximos de 2.

Já a reação 2.2 representa a reforma seca ou reforma com CO_2 e possui uma relação H_2/CO menor do que 2, muito baixa para a síntese de Fischer-Tropsch. Além disto, raramente é uma rota viável, pois deve-se levar em consideração que os custos são fortemente dependentes da pressão empregada e que são necessários valores de pressão acima de 20 e 40bar, valores geralmente utilizados nas plantas de produção de gás de síntese, para que ocorra uma conversão completa do metano (ROSTRUP-NIELSEN, 2000). Um outro aspecto negativo é a desativação dos catalisadores devido ao alto potencial de formação de coque.

A reação de oxidação parcial do metano (reação 2.3) pode representar uma solução vantajosa, pois apresenta uma relação teórica H_2/CO próxima a 2, valor apropriado para a realização da síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, é uma reação levemente exotérmica o que faz que os gastos com energia sejam minimizados.

A reforma autotérmica é a rota mais indicada para a produção de hidrocarbonetos superiores pela síntese de Fischer-Tropsch em plantas de grande escala (ROSTRUP-NIELSEN, 2002). Nesta rota, a razão H_2/CO pode ser ajustada, de acordo com o valor requerido pela síntese de Fischer-Tropsch, através da adição de dióxido de carbono ao processo (MATTOS et al., 2003). A principal vantagem da reforma autotérmica é o fato de que o calor gerado na reação exotérmica pode ser aproveitado como fonte de energia para as reações endotérmicas, conforme mostrado na reação 2.4.

2.3 - Mecanismos das Reações de Oxidação Parcial e Reforma Autotérmica do Metano

A transformação do metano em gás de síntese, através da reação de oxidação parcial, pode ocorrer de duas maneiras distintas: rota de conversão direta ou a rota indireta.

WANG et al. (1996), utilizando catalisadores de Rh/Al₂O₃, propuseram um mecanismo para a produção de gás de síntese através da reação de oxidação parcial do metano, conforme exposto nas reações 2.5 a 2.28. Nestas reações, os sítios ativos do metal são representados por S₁, enquanto que S₂ se refere aos sítios da alumina. Os autores afirmaram que os produtos e a cinética da oxidação do metano depende da concentração de oxigênio adsorvido na superfície do catalisador. Assim, para uma alta concentração de oxigênio os produtos formados são água e CO₂ e a adsorção de metano é inibida. Enquanto que para baixas concentrações de oxigênio adsorvido na superfície ocorre a rápida adsorção de metano nos sítios metálicos. Neste caso, são produzidos CO e H₂.

- Reações nos Sítios de Rh:

▪ Dissociação do Metano:



▪ Reação na Superfície:



▪ Dessorção:



- Reações nos Sítios de Al_2O_3 :



- Spillover Inverso do Suporte para a Superfície do Metal:



Por outro lado, WEI e IGLESIA (2004) estudando a ativação do metano em catalisadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 visando a produção de gás de síntese, afirmaram que a taxa de reação é diretamente proporcional à pressão do metano e independe da concentração de outros reagentes, como CO_2 e H_2O . Os autores propuseram que a reação ocorre por mecanismo direto e concluíram que a etapa limitante é a quebra da ligação C-H, sendo que as outras reações de recombinação dos intermediários na superfície estariam em estado de pseudo-equilíbrio.

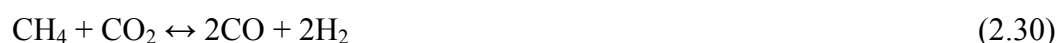
HICKMAN e SCHMIDT (1992) propuseram um mecanismo análogo, porém mais simplificado, para a oxidação parcial do metano utilizando monolitos com alta carga de Rh ou Pt. Os autores utilizaram condições adiabáticas e baixos tempos de residência, entre 10^{-4} e 10^{-2} segundos, e afirmaram que nestas condições a oxidação parcial ocorre através da rota direta, sem a presença das reações de reforma. Desta maneira, CO e H_2 são os produtos primários da reação.

Já, no mecanismo indireto, a reação de oxidação parcial do metano ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre a combustão do metano produzindo água e dióxido de carbono, e em seguida, o gás de síntese é produzido via a reação de reforma do metano não reagido com vapor e CO_2 (MATTOS et al., 2003), conforme apresentado nas reações 2.29 a 2.31.

- Primeira etapa:

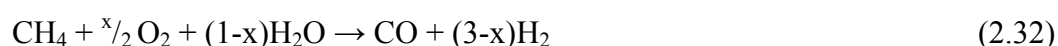


- Segunda etapa:



A reforma autotérmica do metano combina a oxidação parcial com a reforma a vapor no mesmo reator. Neste processo, as reações de reforma endotérmica ocorrem entre os produtos da combustão e a porção do metano não reagido (AASBERG-PETERSEN et al., 2003; MATTOS et al., 2003; TAKEGUCHI et al., 2003).

A reação 2.32 define a combinação destas duas reações, oxidação parcial e reforma a vapor, na realização da reforma autotérmica, conforme proposto por AYABE et al. (2003), onde $0 < x < 1$.



Segundo SOUZA e SCHMAL (2005), o mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano, assim como da reação de oxidação parcial, acontece em duas etapas: a primeira seria a combustão de metano em temperaturas menores, seguida da reforma a vapor (H_2O) ou a reforma seca (CO_2) do metano não reagido.

2.4 - Sistemas CeO_2 e CeZrO_2 Mássicos

Uma grande quantidade de informação é encontrada na literatura a respeito do comportamento de catalisadores compostos pelos sistemas CeO_2 e CeZrO_2 mássicos. Técnicas como a difração de raios-X, medidas da capacidade de armazenamento do oxigênio (*oxygen storage capacity* – OSC), a redução a temperatura programada (*temperature programmed reduction* – TPR) e a desidrogenação do cicloexano vêm sendo utilizadas para o melhor

entendimento do desempenho destas amostras nos testes catalíticos. A seguir serão expostos diversos trabalhos que utilizaram o sistema CeO_2 ou CeZrO_2 mássicos e as diferentes técnicas de caracterização mais comumente usadas para estes materiais.

HORI et al. (1998) mostraram que as propriedades de armazenamento e troca de oxigênio, para os catalisadores a base de óxidos mistos de cério e zircônio, dependem da formação ou não de uma solução sólida. A Figura 2.1 apresenta um difratograma de raios-X de catalisadores Pt/CeO_2 e $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_2$, com um teor de Pt de 0,5% em peso, preparados pela técnica de precipitação e calcinados a 723K, por 1 h. As linhas de difração em $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$ correspondem a fase cúbica do CeO_2 e em $2\theta = 30,2, 34,5$ e $35,3^\circ$ à fase tetragonal do ZrO_2 .

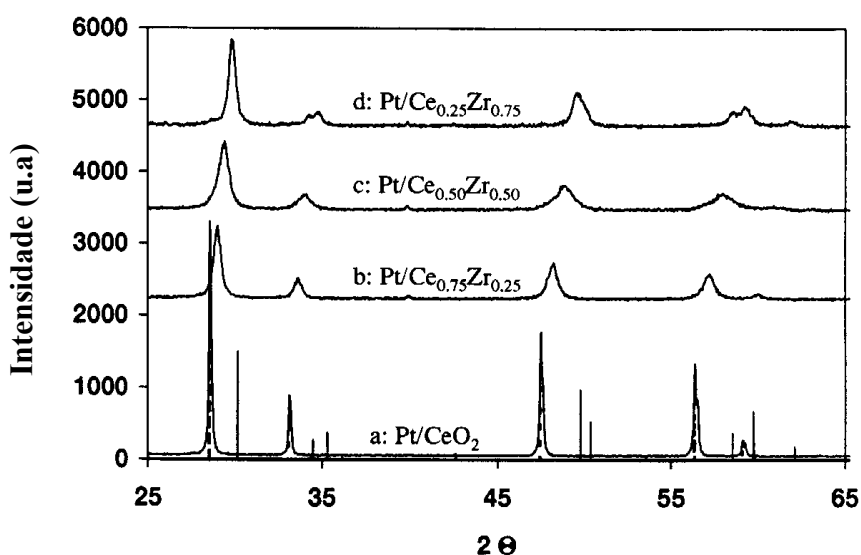


Figura 2.1: Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO_2 e $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_2$. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal (HORI et al., 1998).

Segundo os autores, a amostra $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ não apresentou fases isoladas de zircônio, mas foram observados deslocamentos nos picos de cério para os valores de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29^\circ$ e de $2\theta = 33,1^\circ$ para $2\theta = 33,5^\circ$. Deslocamentos nas posições dos picos para maiores valores de 2θ também foram notados para as demais amostras. Isto é um forte indício de que provavelmente houve a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio, uma vez que ocorreu a mudança nos parâmetros da rede cristalina destes materiais.

Os autores calcularam ainda, por meio de DRX, a distribuição do tamanho de partículas. Os resultados encontram-se expostos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Tamanho de partícula determinado por difração de raios-X para Pt e CeO₂, para amostras envelhecidas a 1000 °C

Amostras	Precipitação de Hidróxidos		Calcinação de Acetatos	
	CeO ₂ (Å)	Pt (Å)	CeO ₂ (Å)	Pt (Å)
Pt/Ce ₁ /Zr ₀	730	900	470	920
Pt/Ce _{0,75} /Zr _{0,25}	390	1400	280	860
Pt/Ce _{0,50} /Zr _{0,50}	240	900	220	500
Pt/Ce _{0,25} /Zr _{0,75}	190	...	180	480

Fonte: HORI et al. (1998).

Conforme apresentado na Tabela 2.3, as amostras preparadas pela mesma técnica, que contém Zr, mostram um tamanho de partícula menor, quando comparadas com as amostras compostas apenas por Ce. Segundo os autores, este comportamento é mais evidente nas amostras preparadas pela técnica de precipitação, onde as amostras contendo Zr apresentam tamanhos de partículas de 2 a 4 vezes menores do aquelas compostas apenas por CeO₂. No que se refere à capacidade de armazenar oxigênio (OSC), os resultados mostraram que a adição de zircônio aumentou os valores de OSC para ambos os métodos de preparação. Os melhores resultados foram atribuídos às amostras compostas pela solução sólida.

NAGAI et al. (2002) prepararam amostras de óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂ com a mesma composição de CeO₂ e ZrO₂ (Ce/Zr = 1) por três diferentes tipos de preparação dos catalisadores: a) CZ55-1 – precipitação de CeO₂ e ZrO(NO₃)₂, secagem a 363 K e calcinação em ar a 773 K, por 3 h; b) CZ55-2- co-precipitação de Ce(NO₃)₃ e ZrO(NO₃)₂, secagem a 363 K e calcinação em ar a 773 K, por 3 h e c) CZ55-3- co-precipitação de Ce(NO₃)₃ e ZrO(NO₃)₂, redução sob fluxo de CO puro a 1473 K, por 4 h, e oxidação em ar a 773 K, por 3 h. Os resultados são apresentados na Figura 2.2 e na Tabela 2.4.

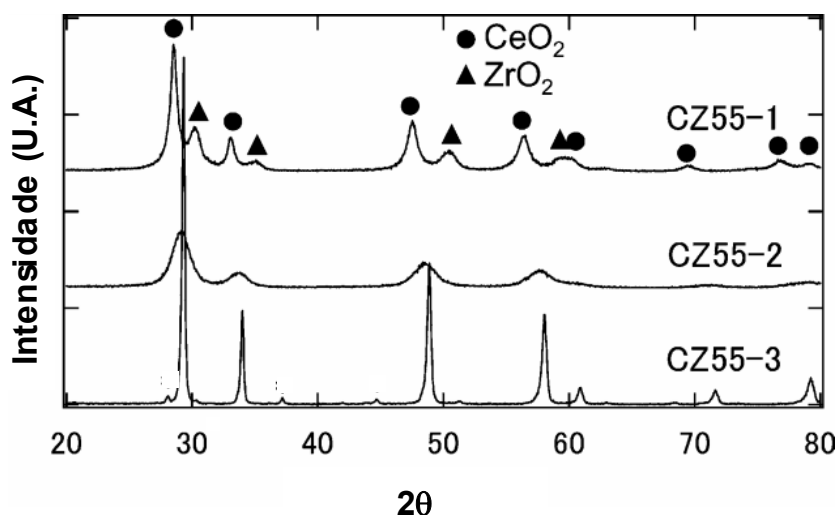


Figura 2.2: Difratrograma de raios-X das amostras $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ obtidas a partir de diferentes métodos de preparação (NAGAI et al., 2002).

Tabela 2.4: Fases e parâmetros de estrutura determinados por DRX.

Amostra	Fase	Parâmetro de Estrutura (Å)
CeO_2^*	Cúbica	$a = 5,41$
CZ55-1	Cúbica (CeO_2)	$a = 5,41$
	Tetragonal (ZrO_2)	$a = 3,58, c = 5,21$
CZ55-2	Cúbica	$a = 5,29$
CZ55-3	Cúbica	$a = 5,26$

Fonte: NAGAI et al. (2002).

Composto Padrão. Dados de referência do JCPDS 34-0394.

Conforme mostrado na Figura 2.2, observa-se que as linhas de difração das amostras CZ55-1 e CZ55-2 são bem mais largas do que da amostra CZ55-3. A amostra de CZ55-1 apresentou uma mistura de fases com estrutura cúbica do CeO_2 (parâmetro de estrutura: $a = 5,41$ Å) e estrutura tetragonal do ZrO_2 (parâmetro de estrutura: $a = 3,58$ Å e $c = 5,21$ Å). Enquanto que as amostras CZ55-2 e CZ55-3 apresentaram somente uma fase de estrutura cúbica (parâmetros de rede: CZ55-2, $a = 5,29$ Å; e CZ55-3, $a = 5,26$ Å). Nota-se que ocorreu uma diminuição nos parâmetros de rede para as amostras na seguinte ordem: CZ55-1, CZ55-2 e CZ55-3. Isto significa que a célula unitária da fase cúbica diminui nesta ordem. A Figura 2.3 apresenta uma ilustração da rede de cátions para as amostras $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

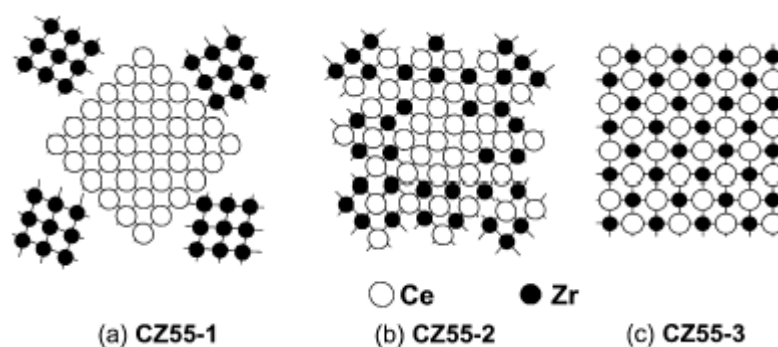


Figura 2.3: Ilustração da rede de cátions para as amostras de CeO_2 - ZrO_2 (NAGAI et al., 2002).

A Figura 2.3 (a) consiste em formas puras de CeO_2 e ZrO_2 . Já para a amostra CZ55-2 (Figura 2.3 (b)), pode-se observar a formação de uma solução sólida, havendo o domínio de uma fase rica em cério. Para a amostra CZ55-2 (Figura 2.3 (a)) percebe-se a formação de uma solução sólida homogênea e um arranjo ordenado de íons de Ce e Zr .

PASSOS et al. (2005) estudaram os catalisadores Pt/CeZrO_2 , com diferentes composições do óxido misto. Os suportes de ZrO_2 foram preparados pela calcinação do hidróxido de zircônio a 1073 K, por 1 h. Já os de CeO_2 , foram obtidos pela precipitação de uma solução aquosa de nitrato amoniacal de cério (IV) seguida por uma calcinação a 1073 K, por 1 h. Os suportes compostos pelos óxidos mistos foram obtidos pela co-precipitação de uma solução aquosa dos precursores de CeO_2 (nitrato amoniacal de cério(IV)) e de ZrO_2 (nitrato de zircônio), após as amostras foram calcinadas a 1073 K, por 1 h. A amostra $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$ foi cedida pela MEL Chemicals e submetida a calcinação a 1073 K, por 1 h. A Pt, na concentração de 1,5% em peso, foi colocada nestes suportes através da técnica de impregnação seca de uma solução aquosa contendo H_2PtCl_6 . Após, os catalisadores foram secos a 393 K e então, calcinados sob fluxo de ar a 673 K por 2 h. A Figura 2.4 apresenta as curvas de difração de raios-X dos suportes de CeZrO_2 nas diferentes composições estudadas.

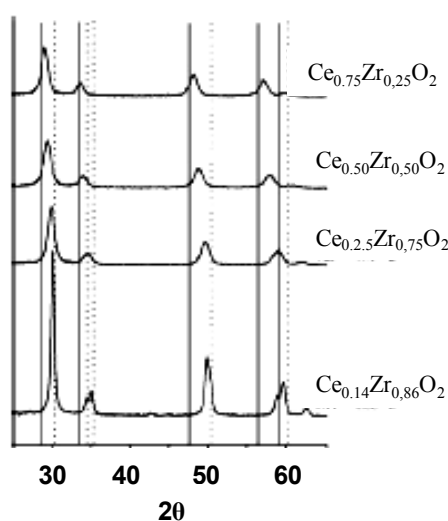


Figura 2.4: Difratrograma de raios-X dos suportes $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$ (PASSOS et al., 2005).

De acordo com o exposto na Figura 2.4, a adição de 25% de ZrO_2 ao CeO_2 não resultou em uma fase separada de Zr. No entanto, houve o deslocamento nas posições dos picos de cério de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29^\circ$ e $2\theta = 33,2^\circ$ para $2\theta = 33,5^\circ$. O mesmo efeito foi observado quando se adicionou 50% de ZrO_2 ao CeO_2 , verificando-se o deslocamento dos picos de cério de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29,3^\circ$ e $2\theta = 33,1^\circ$ para $2\theta = 33,8^\circ$. Com base nos resultados, os autores afirmaram que ocorreu a formação de uma única fase, zircônio dopado na estrutura cúbica do cério, mas também uma pequena quantidade de uma fase diferente, cério dopado na estrutura tetragonal do zircônio, pode ter sido formada.

Quando 75% de zircônio foi adicionado, não foi observada a formação de fases isoladas. Entretanto, houve a ocorrência de picos nas posições $2\theta = 29,8^\circ$ e $2\theta = 34,5^\circ$, o que sugere a formação de uma solução sólida com estrutura tetragonal. Para o suporte $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$, o pico em $2\theta = 30,0^\circ$ se sobrepõe a linha do ZrO_2 em $2\theta = 30,1^\circ$. Além disto, os dois picos em $2\theta = 34,4^\circ$ e $2\theta = 35,0^\circ$ apresentam-se muito próximos a linha correspondente a fase tetragonal do ZrO_2 (picos em $2\theta = 34,5^\circ$ e $2\theta = 35,3^\circ$). Segundo os autores, este comportamento sugere que houve a formação de uma fase tetragonal de ZrO_2 e solução sólida de Ce-Zr na forma tetragonal.

Também neste trabalho, calculou-se o tamanho das partículas por DRX para os suportes de CeO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$, conforme mostrado na Tabela 2.5. Foram observadas a fase cúbica (JCPDS-4-0593) para o CeO_2 e a fase monoclinica (JCPDS-13-307) para o ZrO_2 .

Tabela 2.5: Determinação do tamanho de partículas de CeO_2 por difração de raios-X.

Amostra	Tamanho de Partículas CeO_2 (nm)
CeO_2	26
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	9
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	8
$\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	9
$\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$	15

Fonte: PASSOS et al. (2005).

Os resultados mostraram que a adição de ZrO_2 ao CeO_2 diminui o tamanho das partículas e melhora a estabilidade térmica do óxido de cério, diminuindo os processos de sinterização. De acordo com o observado na Tabela 2.5, entre os suportes de Ce-ZrO₂, a amostra de $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$ apresentou o maior tamanho de partícula. Segundo os autores, este resultado pode ser atribuído à formação de uma solução sólida não homogênea, o que pode ter ocasionado a aglomeração das partículas. Para os demais suportes, obtiveram-se resultados semelhantes, com tamanho de partícula de aproximadamente 8 nm. Desde que todas as amostras foram preparadas pelo mesmo método (co-precipitação), este resultado indica que a composição da solução sólida não afetou o tamanho de partícula.

Os catalisadores a base de óxido de cério têm grande capacidade de “armazenar” e “doar” oxigênio, o que se deve à habilidade deste material em mudar rapidamente entre os estados de oxidação Ce^{+3} e Ce^{+4} , dependendo da atmosfera em que está presente. Desta maneira, quando a atmosfera é rica em oxigênio (oxidante), ocorre a mudança de Ce^{+3} para Ce^{+4} , enquanto que o contrário acontece quando a atmosfera é redutora.

MATTOS et al. (2002) utilizaram a técnica de capacidade de armazenar oxigênio (OSC) para analisar a redutibilidade de catalisadores de Pt/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 e Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. A amostra de Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ obteve os maiores valores de OSC. Segundo os autores, este resultado se deve à incorporação de ZrO_2 na estrutura do CeO_2 que ressalta a propriedade redox deste material, devido ao aumento das vacâncias de oxigênio do suporte, elevando a redutibilidade das amostras.

PASSOS et al. (2005) estudaram a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) de catalisadores de platina suportados em óxidos de cério e zircônio (Tabela 2.6). Os resultados mostraram que os catalisadores compostos pelo óxido misto de Ce-Zr apresentaram maiores valores de OSC. No entanto, verificaram que para conteúdos molares de Zr acima de 75% ocorreu uma diminuição no consumo de O_2 . Este comportamento pode ser explicado pelo fato de existir um baixo conteúdo de CeO_2 na amostra, reduzindo a capacidade de

armazenar oxigênio das amostras. Além disto, uma relação Ce/Zr muito pequena dificulta a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio (CUIF et al., 1996).

Tabela 2.6: Capacidade de armazenamento de oxigênio medida a 450°C.

Catalisadores	OSC ($\mu\text{mol de O}_2/\text{gCeO}_2$)
Pt/CeO ₂	18
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	839
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	709
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	1021
Pt/Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂	816

Fonte: PASSOS et al. (2005).

YAO e YAO (1984) analisaram, através da técnica de TPR, o efeito da área específica do CeO₂ nas propriedades redox do catalisador, (Figura 2.5). Observa-se que existem dois picos de redução para as amostras: um menor em torno de 773 K e um maior, em aproximadamente 1023 K. Nota-se que a intensidade do pico a 773 K diminui a medida que a área específica do CeO₂ diminui. Este pico está relacionado à redução do óxido de cério superficial. Portanto, quanto mais elevada a área específica, maior a quantidade de óxido de cério existirá na superfície do catalisador. Já o pico na temperatura de 1023 K está relacionada ao CeO₂ mássico.

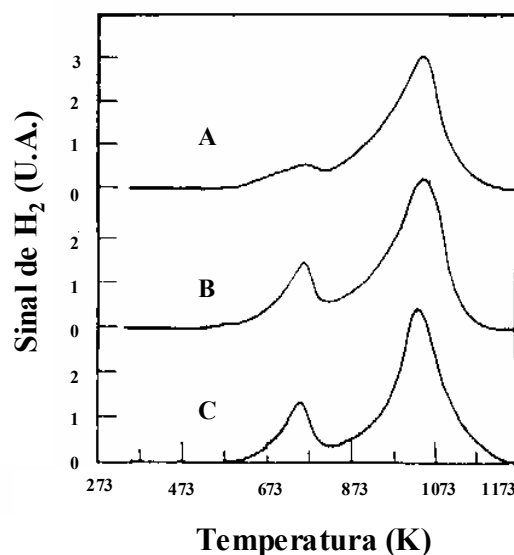


Figura 2.5: Perfis de TPR de amostras de CeO₂. (A) CeO₂ com área BET $\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$; (B) CeO₂ com área BET $\approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$; (C) Amostra (B) reoxidada a 200 °C após redução prévia (YAO; YAO, 1984).

PENGPANICH et al. (2002) utilizaram a técnica de redução a temperatura programada no estudo de catalisadores de CeO₂ e Ce_xZr_{1-x}O₂ calcinados a 773 e 1173 K. Os

autores utilizaram 1% de CO em hélio para a redução das amostras. A Figura 2.6 apresenta os perfis de redução das amostras calcinadas a 773 K.

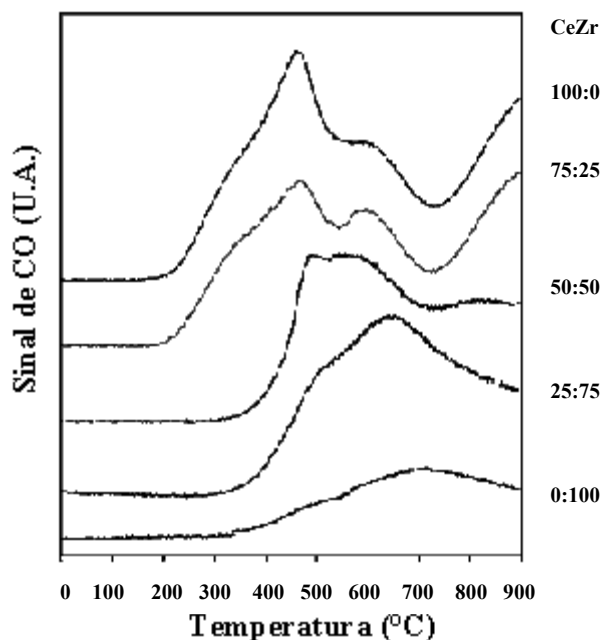


Figura 2.6: Perfis de TPR de catalisadores de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinados a 773 K por 50 h (PENGPANICH et al., 2002).

De acordo com a Figura 2.6, dois picos foram observados: um na região de baixas temperaturas e outro em temperaturas mais elevadas. Segundo os autores, o primeiro pico se refere à redução do oxigênio superficial, enquanto que o encontrado em temperaturas maiores se deve a redução do oxigênio bulk. Por outro lado, para a amostra ZrO_2 não foi observada uma redução significativa. Os perfis para as amostras $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ mostraram-se similares ao CeO_2 puro. Nota-se que os picos de redução são deslocados para temperaturas mais elevadas para conteúdos de zircônio acima de 50%. Este resultado, de acordo com os autores, pode ser atribuído à estrutura irreduzível do material causada pelo alto conteúdo de zircônio. O catalisador $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ é constituído, principalmente, pela fase tetragonal do ZrO_2 , enquanto que nas amostras $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ predomina a fase cúbica do CeO_2 . Isto sugere que a fase tetragonal é mais difícil de ser reduzida. A Figura 2.7 apresenta os perfis de redução para as amostras calcinadas a 1173 K.

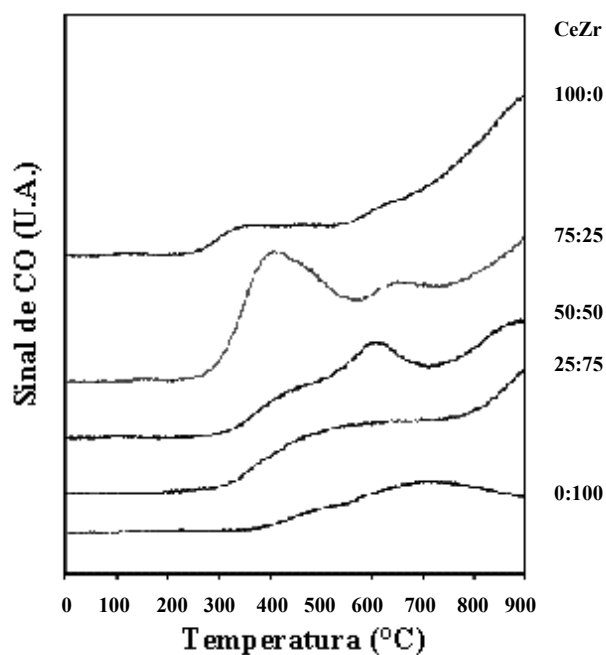


Figura 2.7: Perfis de TPR de catalisadores de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinados a 1173 K por 50 h (PENG PANICH et al., 2002).

Segundo os autores, a redução do CeO_2 não foi significativa, mas amostras de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ apresentaram dois picos de redução. A incorporação do zircônio na estrutura do CeO_2 promoveu as propriedades redox dos catalisadores, apesar das perdas nas áreas superficiais provocadas pela alta temperatura de calcinação.

BOARO et al. (2003) utilizaram a técnica de redução a temperatura programada (TPR) no estudo de catalisadores a base de óxido de cério para fins automotivos. O perfil de redução do óxido de cério apresenta dois picos: o primeiro a baixa temperatura, aproximadamente 770 K, atribuído à redução do oxigênio superficial, o qual é reduzido mais facilmente; o segundo pico, a temperatura mais alta, aproximadamente 1100 K, estaria relacionado à redução do oxigênio do interior da amostra (Figura 2.8). Segundo os autores, existe correlação entre a área específica BET e o consumo de H_2 a mais baixa temperatura. A presença do metal nobre modifica fortemente os perfis de TPR devido à ativação de H_2 pelo metal e a conseqüente migração para o suporte (*spillover*), promovendo a redução do óxido de cério superficial a baixa temperatura. Portanto, este pico a mais baixa temperatura, corresponderia à redução do óxido de ródio e à redução do óxido de cério promovida pelo metal nobre (Figura 2.8).

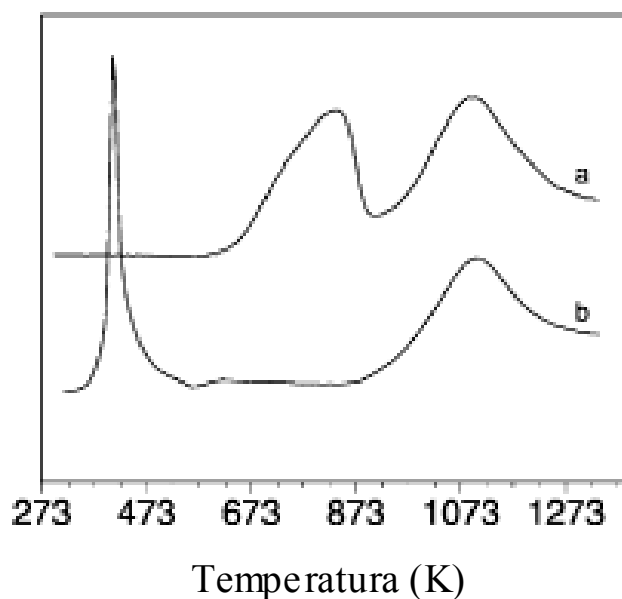


Figura 2.8: Perfis de TPR das amostras: (a) CeO₂ e (b) Rh/CeO₂ (BOARO et al., 2003).

Os autores também realizaram análises TPR dos catalisadores suportados em óxido de cério modificado, ou seja, compostos baseados na formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. A Figura 2.9 mostra claramente que a introdução do ZrO₂ modifica bastante o comportamento de redução do CeO₂, pela mudança do pico de consumo de H₂ para a temperatura mais baixa. A maior redutibilidade é atribuída a grande mobilidade do oxigênio nas soluções sólidas, quando comparadas com os óxidos puros.

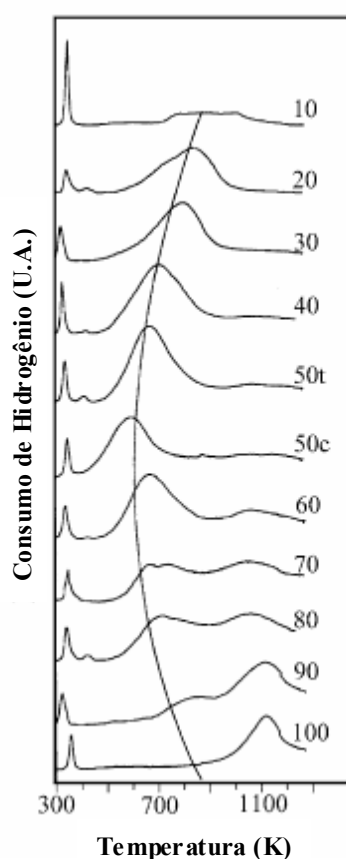
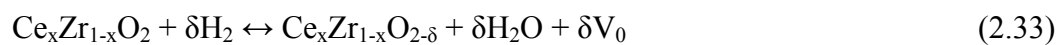


Figura 2.9: Perfis de TPR das amostras Rh/CeO₂ com várias composições. O conteúdo molar do CeO₂ é indicado à direita. Para a amostra 50:50 c e t indicam, respectivamente, a fase cúbica e tetragonal (BOARO et al., 2003).

A quantificação da redução está de acordo com a Equação 2.33, onde o valor de δ varia com a composição, alcançando o máximo em torno de 50% molar dos dois óxidos. Nesta equação, V_0 representa o número de vacâncias.



A Figura 2.10 mostra os perfis de TPR dos suportes CeO₂, ZrO₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ e Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ estudados por PASSOS et al. (2005).

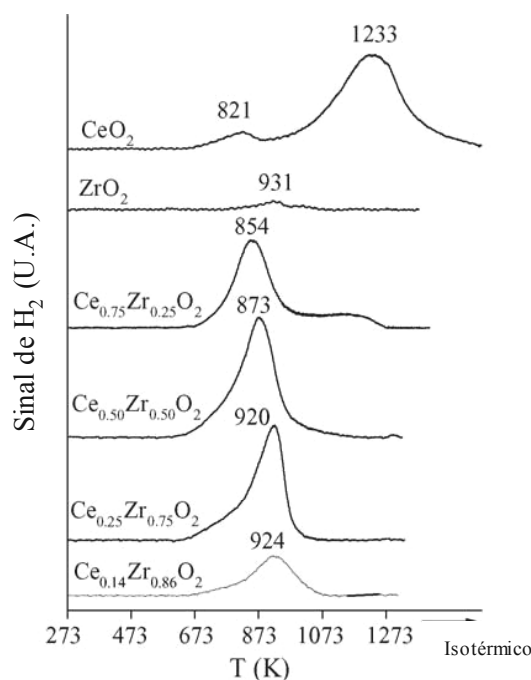


Figura 2.10: Perfis de TPR dos suportes de CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$ (PASSOS et al., 2005).

Verifica-se que o suporte CeO_2 apresenta um pequeno consumo em torno de 821 K, devido à redução do óxido de cério superficial, e um grande consumo em torno de 1233 K, atribuído à formação do Ce_2O_3 . O suporte ZrO_2 mostrou um consumo de H_2 muito pequeno próximo a 931 K, apresentando-se praticamente irreduzível. Já os suportes compostos pelo óxido misto de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mostraram um grande consumo de H_2 na faixa de 673-1073 K, cujo máximo do pico deslocou-se na direção de temperaturas maiores com o aumento do percentual de zircônio na composição destas amostras. Também neste trabalho foram analisados os perfis de redução dos catalisadores Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 , $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Pt/Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$, conforme exposto na Figura 2.11.

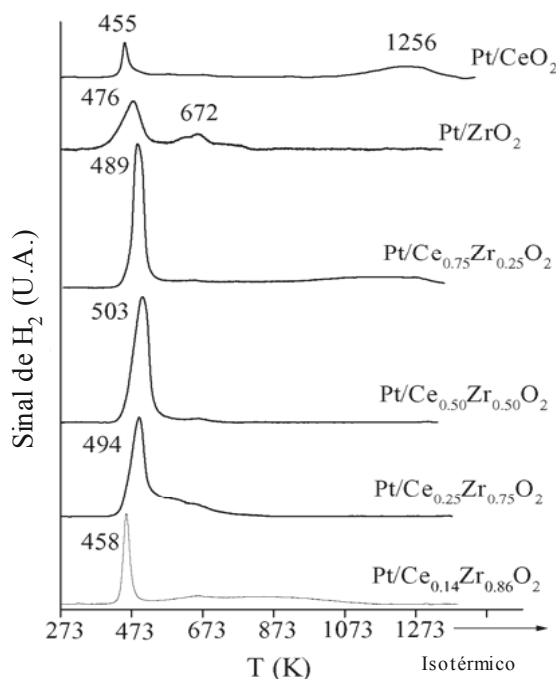


Figura 2.11: Perfis de TPR dos catalisadores de Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ e Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ (PASSOS et al., 2005).

O catalisador Pt/ZrO₂ apresentou um pico a 476 K, atribuído à redução do PtO₂, e um pico a 672 K que, segundo os autores, deve-se à redução do suporte promovida pelo metal. A amostra de Pt/CeO₂ apresentou um pico em 455 K, relativo, não somente, a formação de PtO₂, mas também a redução do CeO₂ superficial e um pico a 1256 K atribuído a redução do CeO₂ mássico. Os catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ apresentaram redução na faixa de 450-673 K. Segundo os autores, estes picos são atribuídos à redução do PtO₂ e do óxido misto promovido pelo metal. Nota-se, também, que as amostras Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ apresentaram um pequeno consumo em temperaturas elevadas, correspondente a redução parcial do suporte.

Uma outra caracterização bastante importante para catalisadores é a medida de dispersão metálica. Uma das técnicas mais utilizadas para este propósito é a quimissorção de gases como o H₂ e CO. No caso de amostras contendo óxidos a base de cério estas medidas podem ser prejudicadas devido a fenômenos como o *spillover*, baixo conteúdo de metal e prováveis interações metal-suporte (VAZQUEZ et al., 2001). Desta forma, surgem como alternativas, as reações insensíveis à estrutura, como é o caso da desidrogenação do cicloexano ou da hidrogenação do benzeno, recomendáveis para a determinação indireta da área metálica superficial.

A dispersão da platina em catalisadores mássicos a base de CeO₂ e CeZrO₂ foi determinada por MATTOS et al. (2003) pela técnica de desidrogenação do cicloexano. A

metodologia utilizada baseia-se na determinação das taxas de reação de amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com dispersões conhecidas, calculadas por quimissorção de H_2 . A partir destes resultados, é estabelecida uma relação entre a taxa da reação e a dispersão, que é utilizada no cálculo das dispersões dos catalisadores de Pt/ZrO_2 , Pt/CeO_2 , $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$. Os resultados obtidos neste trabalho estão expostos na Tabela 2.7. De acordo com os resultados, pode-se afirmar que as amostras Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ apresentaram os maiores valores de dispersão do metal platina.

Tabela 2.7: Valores de taxa de reação e dispersão de platina obtidos pela desidrogenação do cicloexano a 543 K.

Catalisador	Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO₂	0,116	27
Pt/CeO₂	0,062	13
Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂	0,090	20
Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂	0,119	28

Fonte: MATTOS et al. (2003).

2.5 - Sistemas CeO₂ e CeZrO₂ Suportados

Existem alguns trabalhos na literatura sobre os sistemas CeO_2 e CeZrO_2 suportados em alumina devido a grande aplicação destes materiais em catalisadores automotivos. Estes estudos contêm muitas informações sobre a caracterização destes sistemas e, a seguir, alguns dos mais relevantes serão detalhados para esta dissertação.

YAO et al. (1997) utilizaram a técnica de difração de raios-X para estudar amostras de Ce-Zr suportadas em alumina, preparadas por co-impregnação. As amostras frescas sofreram dois pré-tratamentos: envelhecimento hidrotérmico (tratamento das amostras frescas com 10% de H_2O , 90% de He a 1000°C , por 24 h) e redução (aquecimento das amostras frescas sob fluxo de H_2/Ar a uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C , seguido pelo resfriamento até temperatura ambiente, sob fluxo de H_2/Ar). A Figura de 2.12 apresenta o difratograma de raios-X das amostras frescas com diferentes teores de zircônio.

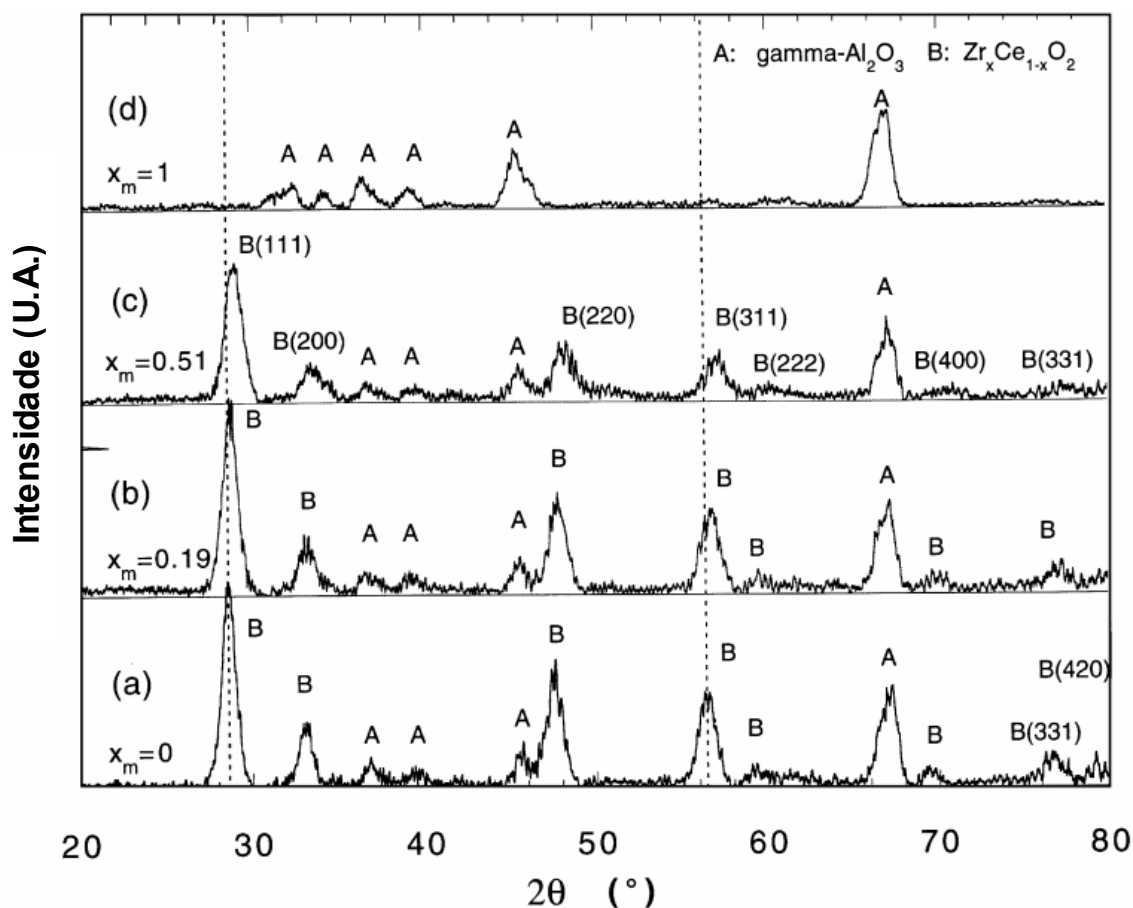


Figura 2.12: Difratrograma de raios-X dos catalisadores frescos de $\text{ZrO}_2(x)\text{--CeO}_2(y)/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Zr (a) $x = 0$, $y = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (b) $x = 300 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (c) $x = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (d) $x = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 0$ (YAO et al., 1997).

Duas fases foram identificadas nas amostras: γ -alumina, a qual tem seus picos identificados pela letra A, e uma fase de simetria cúbica, característica do CeO_2 , representada pela letra B. Notou-se que houve um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ e uma diminuição do parâmetro de rede da solução sólida com o aumento da quantidade de zircônio, da mesma forma como foi observado no estudo de amostras mássicas. A curva (d) da figura mostra o difratograma da amostra $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde somente a fase γ -alumina foi detectada. No entanto, através da análise de microscopia eletrônica por transmissão, os autores identificaram a presença do Zr. Isto implica dizer que o zircônio na superfície da alumina está altamente disperso ou na forma de pequenos cristais, não sendo possível sua identificação por DRX.

KOSLOV et al. (2002) estudaram catalisadores a base de óxidos de cério, zircônio e alumina, preparados pelas técnicas de impregnação e sol-gel. Os autores fizeram uma estimativa da composição real da solução sólida, a partir da linha correspondente à difração

do Ce (111) e baseados em dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (Figura 2.13). Neste trabalho, concluiu-se que as amostras preparadas pelo método de sol-gel apresentaram composições nominal e estimada iguais a $\text{Ce}_{0,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_2$. Já, os catalisadores preparados pela técnica de impregnação, que tinham uma composição nominal de $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, apresentaram através da estimativa uma composição de solução sólida igual a $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$, sugerindo que nem todo zircônio foi introduzido na estrutura do óxido de cério.

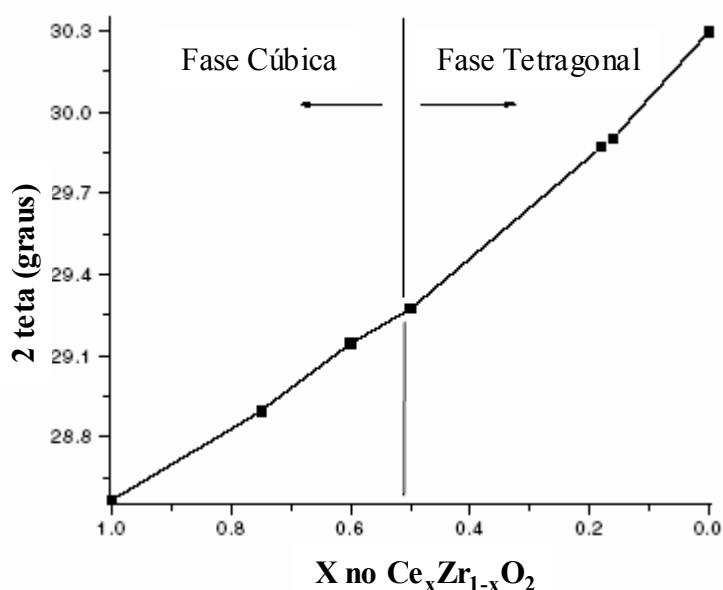


Figura 2.13: Difração de raios-X, baseada na linha de difração (111), de amostras com diferentes conteúdos de cério (KOSLOV et al., 2002).

SILVA et al. (2005a) analisaram, por difração de raios-X, amostras $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparadas por duas diferentes técnicas: precipitação (pp) e impregnação (imp) (Figura 2.14). A amostra $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) apresentou apenas os picos característicos da alumina. A adição de CeO_2 (perfis B e C) ocasionou o surgimento de novas linhas de difração, atribuídas à fase cúbica do óxido de cério, sendo o de maior intensidade na posição $2\theta = 28,6^\circ$. Para as amostras contendo ZrO_2 (perfis D e E) os resultados foram bastante semelhantes, verificando-se um deslocamento para posições mais elevadas de 2θ . Segundo os autores, este resultado sugere que o zircônio foi incorporado à rede do óxido de cério. Nenhuma fase isolada foi detectada nas amostras de cério-zircônio suportadas.

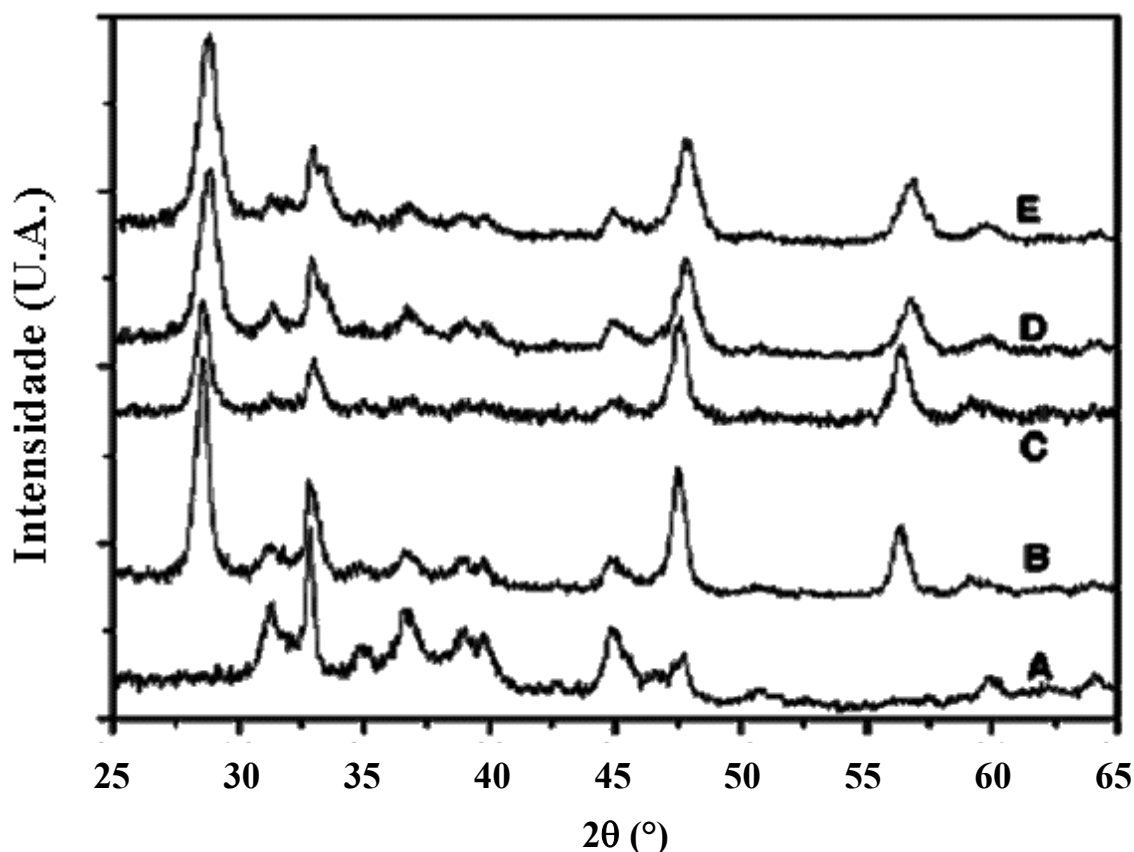


Figura 2.14: Difractogramas de raios-X dos catalisadores: (A) Pt/Al₂O₃, (B) Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp), (C) Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp), (D) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (pp) e (E) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (imp) (SILVA et al., 2005a).

De acordo com a Figura 2.14, a amostra Pt/Al₂O₃ (A) apresentou apenas os picos característicos da alumina. A adição de CeO₂ (perfis B e C) ocasionou o surgimento de novas linhas de difração, atribuídas à fase cúbica do óxido de cério, sendo o de maior intensidade na posição $2\theta = 28,6^\circ$. Para as amostras contendo ZrO₂ (perfis D e E) os resultados foram bastante semelhantes, verificando-se um deslocamento para posições mais elevadas de 2θ . Segundo os autores, este resultado sugere que o zircônio foi incorporado à rede do óxido de cério. Nenhuma fase isolada foi detectada nas amostras de cério-zircônio suportadas. Também neste trabalho foi efetuado o cálculo do tamanho médio das partículas utilizando-se a equação de Scherrer a partir da linha correspondente à difração do Ce (111) (Tabela 2.8).

Tabela 2.8: Determinação do tamanho médio das partículas de CeO₂ por difração de raios-X.

Amostra	Tamanho de Partículas de CeO ₂ (Å)
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	164
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	140
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	110
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	120

Fonte: SILVA et al. (2005a).

Segundo os autores, estes resultados estão de acordo com a literatura e a menor intensidade dos picos de difração, encontradas para as amostras a base do óxido misto de cério-zircônio foi atribuída a uma maior dispersão ou a um maior grau de desordem destes catalisadores. Utilizando o mesmo procedimento de KOSLOV et al. (2002), os autores concluíram que apesar de não haver a formação de uma fase isolada de zircônio, nem todo zircônio adicionado foi incorporado à estrutura do óxido de cério, formando uma solução sólida, já que a composição nominal das amostras $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ na realidade, correspondem a soluções sólidas com composições de $\text{Ce}_{0,86}\text{Zr}_{0,18}\text{O}_2$ para ambos os métodos de preparação.

Em outro trabalho, SILVA et al. (2005b) utilizaram a técnica de difração de raios-X para analisar o efeito da relação Ce/Zr em catalisadores de $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados a partir da técnica de impregnação, conforme apresentado na Figura 2.15.

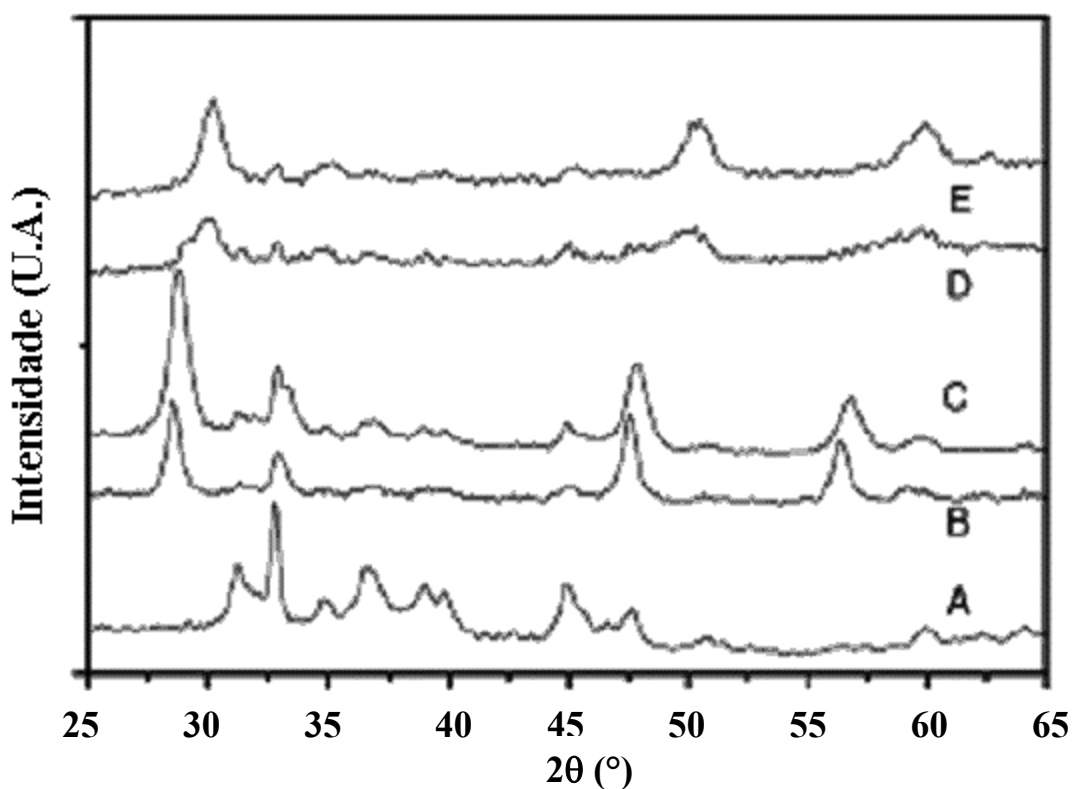


Figura 2.15: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SILVA et al., 2005b).

Novamente, para as amostras contendo zircônio, observou-se um deslocamento dos picos relativos ao óxido de cério para posições 2θ mais elevadas. Segundo os autores, estes deslocamentos nas posições dos picos são um indicativo de que o cério e o zircônio formaram uma solução sólida. Usualmente, para uma razão atômica $\text{Ce}/\text{Zr} = 3$ a reflexão do Ce (111) do

cério é deslocada de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29^\circ$ e Ce (200) da posição $2\theta = 33,16^\circ$ para $2\theta = 33,5^\circ$. Desde que os deslocamentos observados pela amostra Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ foram menores, é possível que nem todo zircônio tenha sido incorporado à estrutura do óxido de cério. Assim, o zircônio pode estar presente em uma fase altamente dispersa, uma vez que não foi detectado.

No entanto, as amostras Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ apresentaram os picos de maior intensidade nas posições $2\theta = 30,0^\circ$ e $30,1^\circ$, respectivamente, que podem ser atribuídos a fase tetragonal do óxido de zircônio. Para o catalisador Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ observou-se a presença de fases isoladas de zircônio, enquanto que para Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ um ombro em $2\theta = 29,0^\circ$ sugere a formação de uma solução com composição diferente. Utilizando a mesma metodologia usada por KOSLOV et al. (2002), os autores calcularam a composição real da solução sólida formada. Para a amostra Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ foi encontrada uma solução com composição Ce_{0,82}Zr_{0,18}O₂, o que implica dizer que 72% do zircônio adicionado foi incorporado à rede do óxido de cério. Já, para a amostra Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ foi formada uma solução com composição Ce_{0,61}Zr_{0,39}O₂, o que corresponderia à incorporação de 78% do zircônio à estrutura do cério. Entretanto, através do perfil de DRX para a amostra Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, apenas a fase tetragonal referente ao zircônio foi identificada.

Com o propósito de avaliar o efeito da adição de zircônio nas propriedades oxido-redutoras dos catalisadores, os autores deste mesmo trabalho utilizaram a técnica de medida da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Os resultados encontram-se na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Capacidade de Armazenar Oxigênio (OSC).

Amostra	OSC ($\mu\text{mol de O}_2/\text{gCeO}_2$)
Pt/Al ₂ O ₃	-
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2793
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃	2028
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃	6925
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	2180

Fonte: SILVA et al. (2005b).

A amostra Pt/CeO₂/Al₂O₃ obteve um valor alto de capacidade de armazenar oxigênio. No entanto, Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ apresentou o maior valor de OSC mostrando que a adição de zircônio ao cério aumenta a redutibilidade do catalisador. Segundo os autores a presença de ZrO₂ aumenta o número de vacâncias do CeO₂, devido à alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada. Entretanto, o baixo valor de OSC da amostra

Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ mostrou que existe um limite para os benefícios de se adicionar zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Sabe-se que quanto menor a relação Ce/Zr, maior é a dificuldade para a obtenção da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio (CUIF et al., 1996) e, conseqüentemente, menor a capacidade de armazenamento de oxigênio.

FORNASIERO et al. (2003) mediram a capacidade de armazenamento de oxigênio em diferentes temperaturas de catalisadores 13%Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/13%Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ para fins automotivos. Antes das medidas de OSC, os autores realizaram a redução a temperatura programada em diversas temperaturas, conforme apresentados na Tabela 2.10. As medidas foram efetuadas através de pulsos de oxigênio.

Tabela 2.10: Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).

Tratamento	Temperatura da Medida (°C)	Consumo de O ₂ (ml/g) Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂ /Al ₂ O ₃	Consumo de O ₂ (ml/g) Pt/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂ /Al ₂ O ₃	Diferença
TPR 800	75	1,34	1,83	0,51
TPR 800	150	1,41	2,35	0,94
TPR 800	300	1,40	2,29	0,89
TPR 800	427	1,98	2,77	0,79
TPR 800	427	1,97	2,75	0,78
TPR 1000	427	1,63	2,10	0,47
TPR 1000	1000	1,92	2,39	0,47

Fonte: FORNASIERO et al. (2003).

As diferenças no comportamento de re-oxidação entre as amostras de 13%Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/13%Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ foram atribuídas à presença de platina. Também se observou que quanto maior a temperatura de redução mais difícil torna-se o processo de re-oxidação deste metal, o que foi relacionado à sinterização das partículas.

YAO e YAO (1984) estudando catalisadores Pt/CeO₂, Pd/CeO₂ e Rh/CeO₂ mássicos e suportados em alumina compararam a capacidade de armazenamento de oxigênio destas amostras. Os catalisadores mássicos foram obtidos por calcinação dos precursores a 800°C e os catalisadores contendo alumina foram preparados por impregnação seca de diferentes teores de óxido de cério. As medidas de OSC mostraram que, em geral, as amostras suportadas apresentaram maior capacidade de trocar oxigênio, em μmol de O₂/gCeO₂, do que os mesmos catalisadores não suportados. Os autores atribuíram isto ao aumento da dispersão do óxido de cério proporcionado pela presença da alumina.

Neste trabalho foram realizadas medidas de redução a temperatura programada (TPR) de amostras de CeO₂ mássicas e suportadas em alumina, com e sem a presença de

metais nobres (Pt e Rh). As Figuras 2.16 e 2.17 mostram os perfis de TPR destes catalisadores.

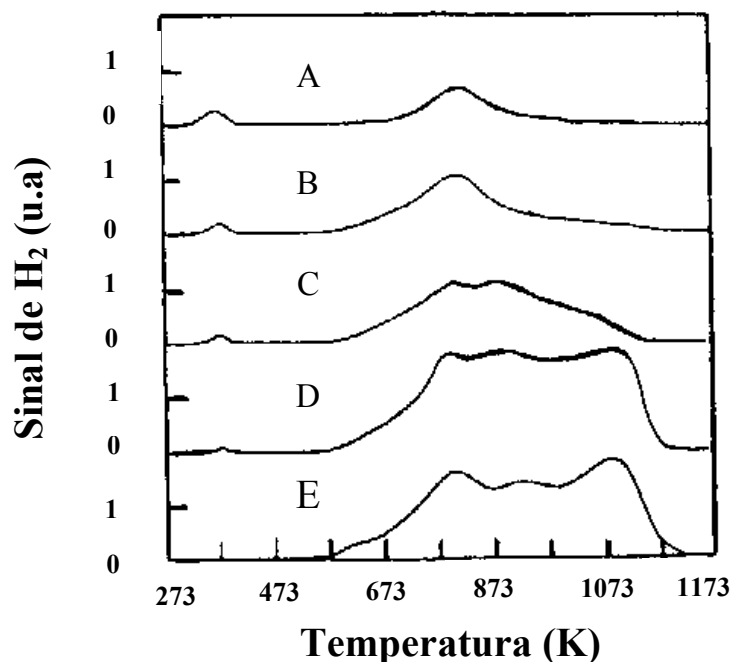


Figura 2.16: Perfis de TPR das amostras de CeO₂/Al₂O₃ contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83%CeO₂/Al₂O₃; (B) 2,04%CeO₂/Al₂O₃; (C) 6,14%CeO₂/Al₂O₃; (D) 11,7%CeO₂/Al₂O₃; (E) 21,6%CeO₂/Al₂O₃. (YAO e YAO, 1984).

Para as amostras com menores percentuais de CeO₂ (perfis A, B, C e D), observa-se um pequeno consumo de H₂ a menor temperatura, aproximadamente 100 °C. Esta redução foi atribuída a pequenas quantidades de oxigênio nos sítios da alumina. Nota-se, um grande consumo a partir de 530 °C para todas as amostras. Este comportamento foi relacionado à redução do oxigênio superficial presente no CeO₂ suportado. Para as amostras com elevados percentuais de CeO₂ (perfis C a D), nota-se um grande consumo de H₂ a temperatura elevadas. Estes consumos são deslocados para maiores temperaturas com o aumento do percentual de cério nestes catalisadores. Segundo os autores, isto se deve a redução do CeO₂ mássico presente nestas amostras e indica que provavelmente a redução é dependente do tamanho de partícula do CeO₂. Observa-se ainda, um pico a 850 °C, que aparece junto com o de 650 °C. Este pico foi atribuído à redução dos íons de oxigênio presentes na interface entre o óxido de cério mássico e a alumina.

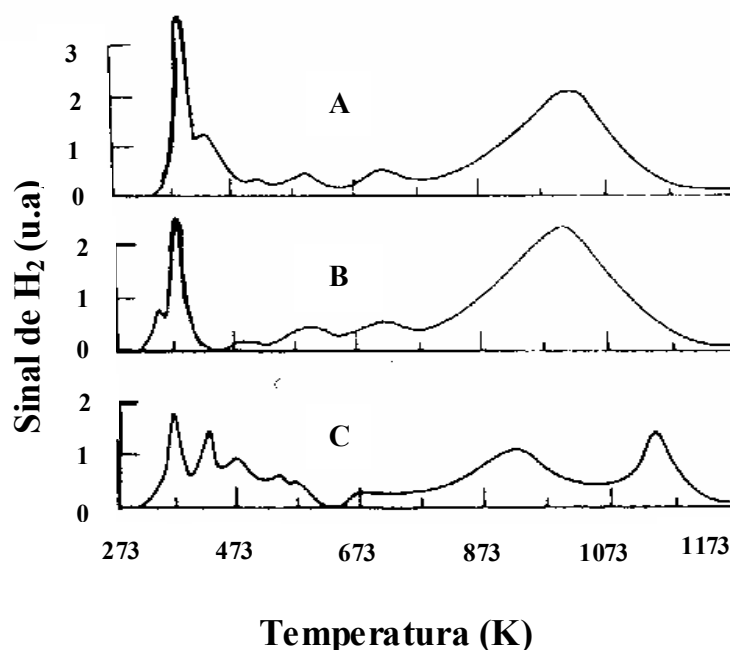


Figura 2.17: Perfis de TPR : (A) 3%Rh/CeO₂; (B) 3%Pt/CeO₂; (C) 2,4%Pt/22,8%CeO₂/Al₂O₃ (YAO e YAO, 1984).

A Figura 2.17 apresenta, para todas as amostras, picos de redução a temperaturas inferiores a 150 °C. Os autores associaram estes consumos de H₂ à redução dos óxidos de Pt e Rh. Os picos entre as temperaturas de 150 e 500 °C foram relacionados com a redução do CeO₂ promovido pelo metal. Comparando-se os catalisadores de Pt mássico (perfil B) e suportado (perfil C), observa-se que para este último há uma multiplicidade de picos com pequenas intensidades a menores temperaturas e, uma menor redução a temperaturas elevadas. Provavelmente, isto é devido a maior quantidade de CeO₂ superficial presente nestas amostras.

Os autores analisaram ainda, através da técnica de redução a temperatura programada, o consumo de hidrogênio em função da temperatura de redução do catalisador 21,6%CeO₂/Al₂O₃ após o tratamento de re-oxidação em diferentes temperaturas (25, 500 e 850 °C) das amostras previamente reduzidas a 900 °C, conforme mostrado na Figura 2.18.

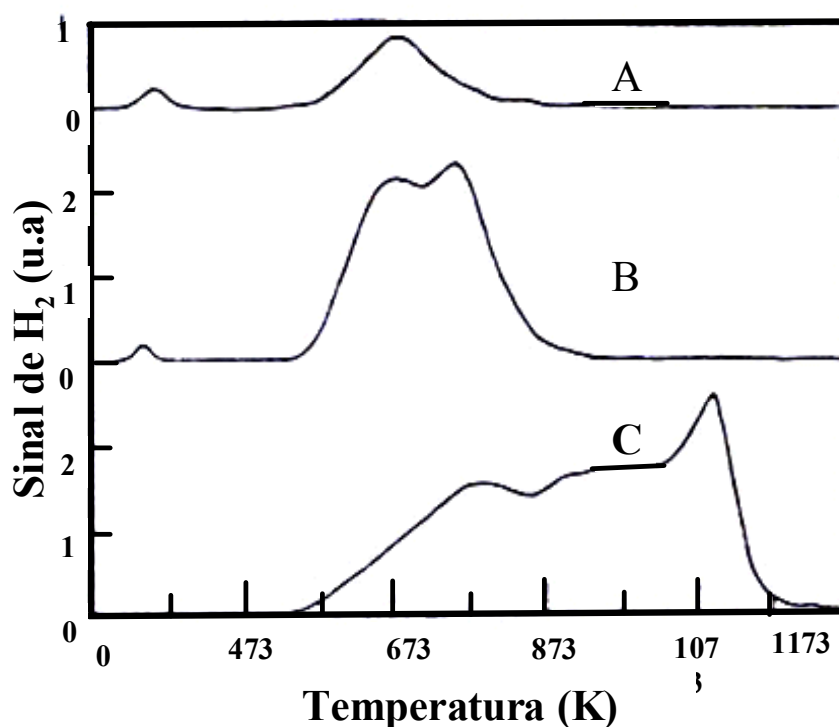


Figura 2.18: Perfis de TPR de amostras 21,6%CeO₂/Al₂O₃ reduzidas a 900 °C e re-oxidadas a diferentes temperaturas. (A) 25 °C, 10min; (B) 500 °C, 16 h; (C) 850 °C, 2 h (YAO e YAO, 1984).

Nota-se que após a re-oxidação a temperatura ambiente, existem dois picos de consumo de hidrogênio, um a baixa temperatura (100 °C) e outro em 400 °C, enquanto que para a amostra re-oxidada a 500 °C, o segundo pico apresenta maior intensidade e dividido em dois. Já para o catalisador re-oxidado a 850 °C, observa-se um grande consumo de hidrogênio na faixa de 400 a 1200 °C. Com base nos resultados, os autores afirmaram que a facilidade de remoção de oxigênio mássico do CeO₂ suportado depende da temperatura de re-oxidação. O aumento da quantidade de CeO₂ mássico, provavelmente, está relacionado à sinterização das partículas de cério quando submetidas a altas temperaturas. Nota-se que quanto maiores os valores das temperaturas de re-oxidação, menor o consumo de H₂ em temperaturas baixas.

NUNAM (1996) estudou catalisadores a base de CeZrO₂ suportados em alumina para fins automotivos. O autor realizou medidas de redução a temperatura programada (TPR) de amostras de CeO₂/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ (Ce/Zr = 2,7) com e sem a presença de metal nobre e, também, antes e após o envelhecimento (aquecimento a 1000 °C, por 1 h) destes catalisadores. A Figura 2.19 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos suportes Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃, e CeZrO₂/Al₂O₃.

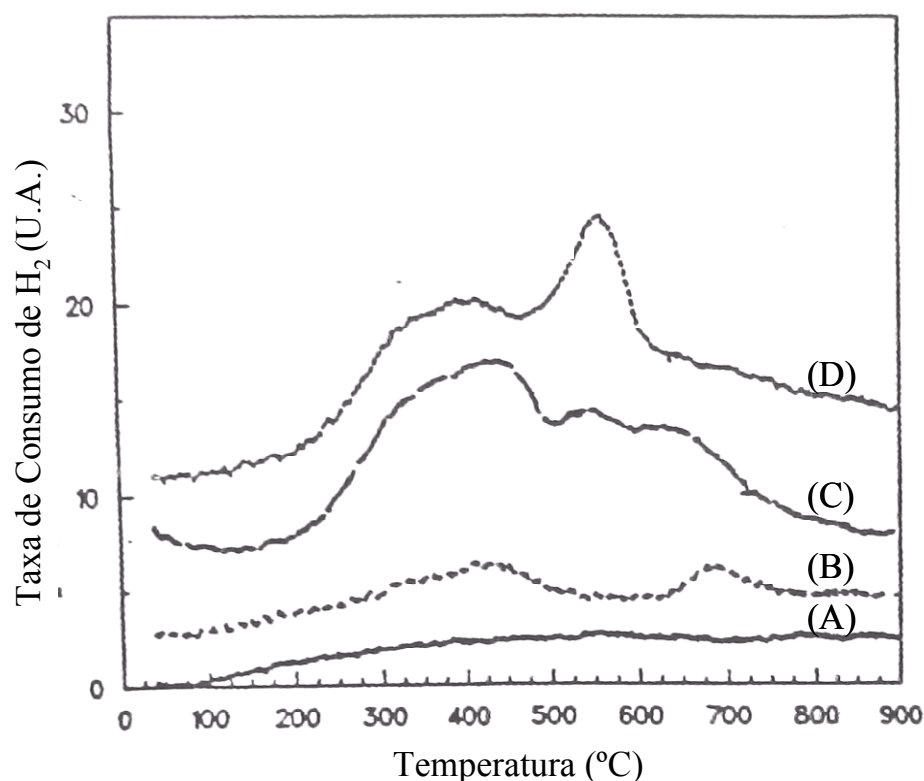


Figura 2.19: Perfis de TPR de amostras de: (A) Al₂O₃, (B) ZrO₂/Al₂O₃, (C) CeO₂/Al₂O₃ e (D) CeZrO₂/Al₂O₃, Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).

Para os suportes CeO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ foram observados maior consumo de H₂ entre 250 e 700 °C. Este consumo foi associado à redução do CeO₂ superficial ou sub-superficial. Não foram evidenciados consumos relativos à redução de CeO₂ mássico, o qual é esperado para temperaturas superiores a 800 °C. O autor atribuiu isto, ao fato das partículas de CeO₂ serem pequenas e encontrarem-se altamente dispersas, conforme verificado, respectivamente, em análises de difração de raios-X e de microscopia eletrônica por transmissão. Estas análises indicaram que a média do tamanho de partículas de CeO₂ foi menor do que 50 Å.

A Figura 2.20 apresenta os perfis de redução a temperatura programada após a adição de metais nobres aos suportes ZrO₂/Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃, e CeZrO₂/Al₂O₃.

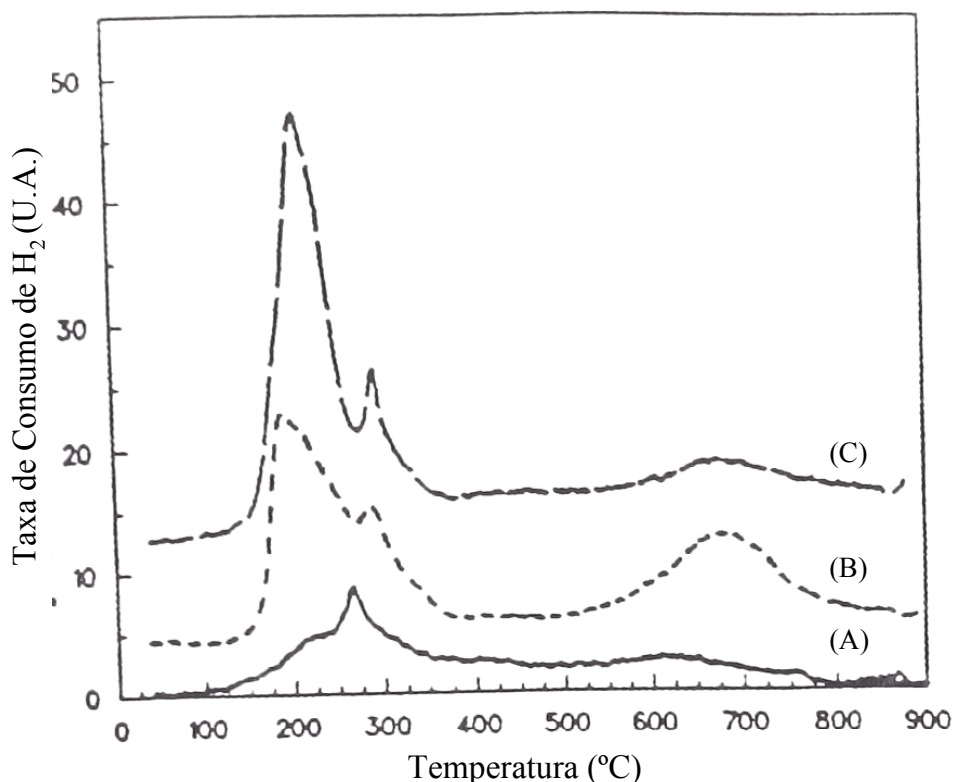


Figura 2.20: Perfis de TPR de amostras de: (A) Pt-Rh/ZrO₂/Al₂O₃, (B) Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ e (C) Pt-Rh/CeZrO₂/Al₂O₃, Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).

Após a adição do metal nobre nas amostras ZrO₂/Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ todas apresentaram um grande consumo de H₂ na faixa de temperatura entre 120-350 °C. Para o catalisador Pt-Rh/ZrO₂/Al₂O₃ um pequeno pico é encontrado próximo a 270°C e foi atribuído a redução dos metais nobres suportados na alumina. Para o catalisador Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ o maior consumo foi em torno de 200 °C, com um ombro em 290 °C. O pico a baixa temperatura foi atribuído à redução do metal nobre e ao CeO₂ em contato com este metal, enquanto que o consumo a 290 °C foi associado à redução do metal nobre em contato com a Al₂O₃. O consumo de hidrogênio em torno de 675 °C foi relacionado à redução do CeO₂ mássico e/ou sub-superficial. A amostra Pt-Rh/CeZrO₂/Al₂O₃ apresentou um maior consumo a temperaturas mais baixas, e um menor consumo a mais elevadas temperaturas durante o TPR. Segundo o autor, a diminuição do pico a mais alta temperatura sugere que a presença de zircônio muda a redução do óxido de cério bulk para mais baixa temperatura.

SILVA et al. (2005b) utilizaram a técnica de redução a temperatura programada para analisar o efeito da relação Ce/Zr em catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ preparados por impregnação, conforme apresentado na Figura 2.21.

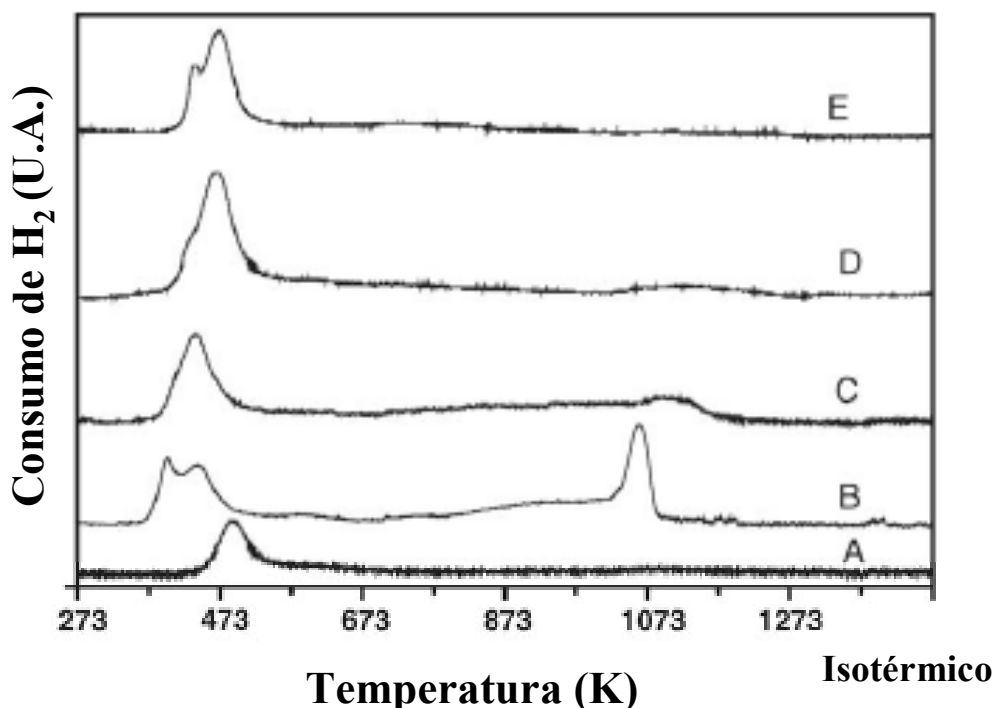


Figura 2.21: TPR dos catalisadores: (A) Pt/Al₂O₃, (B) Pt/CeO₂/Al₂O₃, (C) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, (D) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e (E) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (SILVA et al., 2005b).

A Tabela 2.11 mostra o consumo total de H₂ durante a análise e o percentual deste total que foi consumido até 873 K. Este valor é importante porque fornece uma medida da facilidade de redução a temperaturas baixas.

Tabela 2.11: Consumo total de H₂ e até 873 K durante as análises de redução a temperatura programada.

Amostra	Consumo Total de H ₂ (μmol de H ₂ /g _{cat})	% do H ₂ Total Consumido até 873K (μmol de H ₂ /g _{cat})
Pt/Al ₂ O ₃	82	100
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	313	41
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃	221	71
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃	286	79
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	166	98

Fonte: SILVA et al. (2005b).

Para o catalisador Pt/Al₂O₃ (perfil A), observa-se ocorreu apenas um pico de redução em torno de 503K atribuído a redução dos óxidos de platina. No perfil B, referente à amostra Pt/CeO₂/Al₂O₃ observa-se picos em 383, 433 e 1063 K. Assim como no trabalho de YAO e YAO (1984), os autores atribuíram os picos a mais baixa temperatura a redução da Pt e do óxido de cério que teve interação com este metal. Já, os picos a elevadas temperaturas são

decorrentes da redução do óxido de cério não promovido pela platina. De acordo com o exposto na Tabela 2.11 esta redução corresponde a 60% do consumo total de H_2 .

De maneira geral, os autores observaram que a adição de zircônio facilita a redução do óxido de cério, especialmente em temperaturas mais baixas. Estes resultados se devem à alta mobilidade de oxigênio na estrutura e, conseqüentemente, a formação de vacâncias.

Comparando as amostras $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ e $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$, constata-se que o consumo total de H_2 , conforme apresentado na Tabela 2.11, é maior para o catalisador $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$. De acordo com os autores, quando a concentração de Zr é menor do que 40%, o consumo em temperaturas mais baixas é menor. Desde que ambas amostras apresentaram dispersões metálicas semelhantes, provavelmente esta diferença nos consumos a baixas temperaturas se deve a maior concentração de zircônio presente e/ou ao maior contato entre o metal nobre e o óxido a base de cério. Segundo os autores, estes resultados estão de acordo com as análises de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) que demonstraram que a amostra $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ possui o maior valor de OSC. Eles também concordam com os resultados de infravermelho de CO_2 adsorvido que mostrou uma alta cobertura da alumina pelo óxido misto para a amostra $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$. Provavelmente, este catalisador tem a maior interação entre o óxido misto e o metal favorecendo a redutibilidade.

Na amostra $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$ (perfil E), observa-se dois picos de redução a mais baixa temperatura, em 434 e 473 K. De acordo com a Tabela 2.11, 98% do consumo total de H_2 ocorreu abaixo de 873 K para esta amostra, o que significa dizer que praticamente todo cério foi promovido pelo metal. Segundo os autores, este resultado apresenta-se consistente com a análise de infravermelho de CO_2 adsorvido, a qual mostrou que a alumina nesta amostra tem a maior cobertura, indicando maior dispersão do óxido de cério e conseqüentemente maior interação com o metal.

A medida da dispersão metálica da platina ou outros metais em sistemas CeO_2/Al_2O_3 e $CeZrO_2/Al_2O_3$ pode ser realizada de diversas maneiras. VAZQUEZ et al. (2001) avaliaram a dispersão metálica de catalisadores Pt/Al_2O_3 , $Pt/La_2O_3/Al_2O_3$ e $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ preparados pelo método de sol-gel através da reação de desidrogenação do cicloexano que é uma técnica indicada para materiais a base de óxido de cério. A Tabela 2.12 apresenta os resultados de conversão e constante de destivação obtidos através da reação de desidrogenação do cicloexano.

Tabela 2.12: Desidrogenação do cicloexano para os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/La₂O₃/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃ preparados pela técnica de sol-gel.

Catalisadores	Conversão (%)	$k_d \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ *
Pt/Al ₂ O ₃	20	2,3
Pt/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	10	0,2
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10	0,7

* Constante de desativação

Fonte: VAZQUEZ et al. (2001).

Os resultados da Tabela 2.12 mostram que a atividade do catalisador Pt/Al₂O₃ é duas vezes maior do que os valores obtidos para os catalisadores compostos por alumina dopada com La₂O₃ ou CeO₂. Segundo os autores, estes resultados sugerem que na amostra de referência (Pt/Al₂O₃) a dispersão metálica é maior. A baixa área específica metálica encontrada para as amostras dopadas, conforme relatado pelos autores, pode ser atribuída à ocorrência de fenômenos como a interação metal-suporte. Por outro lado, a constante de desativação da amostra Pt/Al₂O₃ é de 2,3, enquanto que para Pt/La₂O₃/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃ é de 0,7 e 0,2, respectivamente, indicando que nas amostras compostas por alumina dopada a desativação foi fortemente inibida. A comparação entre as técnicas de desidrogenação do cicloexano e quimissorção de gás foi prejudicada pela dificuldade de determinação do volume de H₂ quimissorvido. No entanto, efetuou-se a medida da distribuição do tamanho de partículas por microscopia eletrônica por transmissão para os catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/La₂O₃/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃, os quais apresentaram valores de 1,5; 2,0 e 2,3 nm, respectivamente. Estes resultados foram considerados em boa concordância com aqueles obtidos pelo teste desidrogenação do cicloexano. Esta mesma técnica também foi utilizada por CARNEVILLIER et al. (2004) para caracterização de catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt-Ir/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt-Sn-Ir/Al₂O₃ obtendo bons resultados.

SILVA et al. (2005b) utilizaram a reação de desidrogenação do cicloexano para a determinação da dispersão metálica em catalisadores de 1,5%Pt/Al₂O₃, 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/14%Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ preparados por impregnação seca, este último com diferentes relações Ce/Zr. Primeiramente, os autores realizaram medidas de dispersão de diferentes amostras de Pt/Al₂O₃ através de quimissorção de H₂ e então, determinaram a taxa da reação de desidrogenação do cicloexano para cada uma das amostras. Com estes dados tornou-se possível correlacionar a dispersão metálica com os valores de atividade nesta reação. Assim, o oposto foi feito para as amostras contendo cério: a taxa foi determinada e utilizando a curva de calibração foram calculadas as dispersões de Pt nas amostras. A Tabela 2.13 apresenta os resultados de dispersão metálica obtidos neste trabalho.

Tabela 2.13: Resultados de dispersão metálica calculados através da reação de desidrogenação do cicloexano.

Amostra	Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão de Pt (%)
Pt/Al ₂ O ₃	0,163	41
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,189	48
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	0,185	47
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃	0,194	49
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃	0,213	54

Fonte: SILVA et al. (2005b).

Os valores de dispersão metálica ficaram em torno de 41 a 54%, conforme exposto na Tabela 2.13. Estes valores demonstraram-se superiores quando comparados com catalisadores mássicos que utilizaram óxidos a base de cério e zircônio (Tabela 2.7) (MATTOS et al., 2003; PASSOS et al., 2005). Este fato foi, mais uma vez, atribuído a alta área específica fornecida pela presença da alumina, o que provavelmente ajudou o aumento da dispersão metálica. Além disto, nas amostras contendo zircônio, nota-se que a adição deste átomo aumenta levemente a dispersão da platina nas amostras.

2.6 - Mecanismos de Desativação de Catalisadores

A catálise heterogênea envolve, basicamente, a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador seguida pela reação e dessorção dos produtos formados. O catalisador heterogêneo é definido como uma substância que acelera uma reação química sem que seja consumido, ou seja, o catalisador não é alterado. Entretanto, sob determinadas condições reacionais, os catalisadores podem perder sua atividade com o tempo. Existem quatro mecanismos básicos de desativação de catalisadores: envenenamento, deposição de carbono ou formação de coque, transporte a vapor e sinterização (BARTHOLOMEW, 1984).

2.6.1- Envenenamento

O fenômeno de envenenamento consiste na forte adsorção de reagentes, produtos ou impurezas na superfície dos catalisadores, podendo ocasionar o bloqueio dos sítios e ainda induzir mudanças na superfície ou resultar na formação de compostos indesejáveis.

Uma espécie pode ser considerada veneno para determinadas reações e não para outras. Por exemplo, oxigênio é um reagente na oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese, por outro lado é um veneno na síntese de amônia. O Quadro 2.1 lista

exemplos de venenos para alguns catalisadores nas respectivas reações em que são utilizados (BARTHOLOMEW, 1984).

Quadro 2.1: Venenos de catalisadores em importantes reações

Catalisador	Reação	Veneno
Sílica, alumina	Craqueamento	Bases orgânicas, hidrocarbonetos, metais pesados.
Níquel, platina, cobre	Hidrogenação, desidrogenação	Compostos de S, Se, Te, P, As, Zn, Hg, Pb, NH ₃ , C ₂ H ₂ .
Cobalto	Hidrocraqueamento	NH ₃ , S, Se, Te, P
Ferro	Síntese de amônia, hidrogenação, oxidação.	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , Bi, Se, Te, P, VSO ₄ .
Platina, paládio	Oxidação automotiva de CO e hidrocarbonetos	Pb, P, Zn.

Fonte: BARTHOLOMEW (1984).

Na transformação do metano em gás de síntese, seja pela reação de oxidação parcial ou pela reforma autotérmica, é importante que a matéria-prima esteja livre de compostos considerados venenos para o catalisador nestas reações, tal como o enxofre. A Figura 2.21 mostra uma ilustração do processo de desativação por envenenamento.

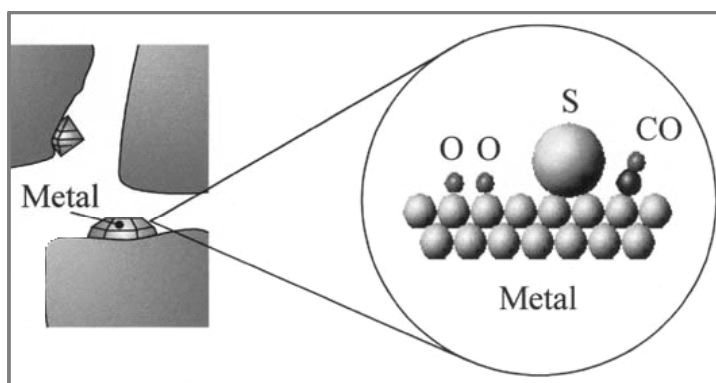


Figura 2.21: Ilustração do processo de desativação por envenenamento (LASSI, 2005).

JONES et al. (2003) estudaram o comportamento de catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ e Rh/Al₂O₃ na combustão catalítica do metano. Foram analisados os comportamentos das amostras frescas, envenenadas (submetidas à atmosfera rica em enxofre) e regeneradas (através da redução com hidrogênio a baixa temperatura). Os autores verificaram que os catalisadores compostos por Pt apresentaram grande dificuldade de regeneração, além de ocorrer aglomeração das partículas metálicas. O processo de envenenamento seria função da temperatura, da natureza do metal, da dispersão e ainda, da oxidação de H₂S e de outras espécies que formam SO₂. Este pode, futuramente, oxidar-se para

formar SO_3 o qual reage com o suporte resultando em sulfatos. A extensão desta reação pode ser crítica, uma vez que pode ocasionar severa desativação do catalisador e aglomeração das partículas.

2.6.2- Deposição de Carbono ou Formação de Coque

A deposição de carbono e a formação de coque na superfície do catalisador levam ao bloqueio dos sítios. Existem diferentes tipos de carbono e coque que por sua vez, possuem distintas morfologias e reatividades. Por exemplo, o CO dissocia em metais a baixas temperaturas para formar C_α , um tipo de carbono que pode reagir para formar C_β , um filme polimérico de carbono. A altas temperaturas essa grande reatividade é convertida em uma forma mais estável, o carbono grafítico. A Tabela 2.15 apresenta a estrutura e a temperatura de formação de alguns tipos de carbono.

Tabela 2.14: Estrutura e temperatura de formação para alguns tipos de carbono.

Tipo de Estrutura	Designação	Temperatura de Formação (°C)
Adsorvido, atômico (disperso, carbeto na superfície).	C_α	200-400
Polimérico, filme amorfo ou filamentos.	C_β	250-500
Filamentos (polimérico, amorfo), fibras	C_γ	300-1000
Carbeto de Níquel (bulk)	C_δ	150-250
Cristalina (grafite), plaquetas e filmes.	C_ϵ	500-550

Fonte: BARTHOLOMEW (1984)

Geralmente, catalisadores de níquel formam depósitos filamentosos de carbono em suas superfícies. Os átomos de carbono adsorvidos não reagem com as moléculas de gás e são dissolvidos nos cristais de metal desativando assim as amostras. Este fato pode ser minimizado, desde que a concentração de carbono dissolvida no catalisador seja menor do que a de equilíbrio (ROSTRUP-NIELSEN, 2000). A Figura 2.22 apresenta uma ilustração do processo de desativação por deposição de coque.

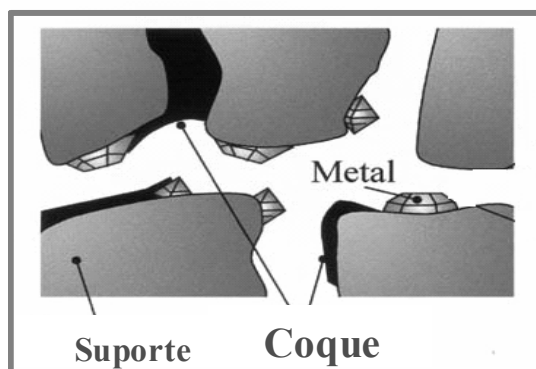


Figura 2.22: Ilustração do processo de desativação por formação de coque (LASSI, 2005).

Nas reações de obtenção de gás de síntese através do metano torna-se necessário a utilização de catalisadores resistentes a este tipo de desativação. O sistema $Ce_xZr_{1-x}-O_2$ demonstra grande vantagem na remoção contínua destes depósitos dos sítios ativos dos catalisadores durante as reações, melhorando a estabilidade dos mesmos. Na oxidação parcial do metano, a formação de carbono sobre ou próxima à partícula do metal, inibe a dissociação do CO_2 . Assim, baseado em um mecanismo de duas etapas para a formação do gás de síntese, o resultado é a diminuição da atividade do catalisador devido a eventual formação carbono (WANG et al., 2004).

SOUZA e SCHMAL (2003) observaram que amostras de Pt/ZrO_2 com grandes e heterogêneas partículas de ZrO_2 apresentaram uma grande quantidade de carbono em zonas distintas de suas superfícies. Por outro lado, amostras de $Pt/10\%ZrO_2/Al_2O_3$, que continham pequenas partículas distribuídas homogeneamente na alumina, tiveram menor quantidade de depósitos de coque na superfície. Esta maior estabilidade à formação de coque foi relacionada à maior interação entre Pt-Zr na interface metal-suporte no catalisador de $Pt/10\%ZrO_2/Al_2O_3$.

2.6.3- Perda de Catalisador pelo Transporte a Vapor

A volatilização de catalisadores metálicos não ocorre com frequência nos processos catalíticos (exceto combustões catalíticas), desde que as temperaturas de volatilização dos metais (exceto o Hg) não excedam $1000\text{ }^{\circ}C$. O fato mais importante é a perda de metal do catalisador através da formação de compostos indesejáveis, tais como: óxidos, carbetos, sulfetos e haletos, quando expostos a ambientes contendo CO, NO, O_2 , H_2S e halogênios (BARTHOLOMEW, 1984). Normalmente, estes compostos são arrastados do catalisador, ficando depositados na parede do reator. A Figura 2.23 apresenta uma ilustração do processo de desativação por transporte a vapor.

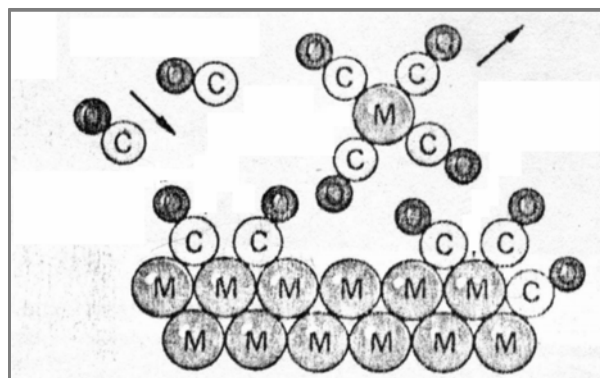


Figura 2.23: Ilustração do processo de desativação por transporte a vapor (LASSI, 2005).

2.6.4- Degradação Térmica e Sinterização

A desativação térmica induzida de catalisadores resulta em perdas na área específica catalítica devido ao crescimento dos cristais da fase ativa, ou perda na área do suporte devido ao colapso do mesmo. Tais perdas na área são chamadas de sinterização. Outro efeito térmico é a transformação da fase catalítica em uma fase sem atividade como, por exemplo, a reação do níquel com a alumina e formação aluminato de níquel.

A sinterização geralmente ocorre a temperaturas maiores que 500 °C, e é acelerada pela presença de vapor de água. Sabe-se, também, que a composição do catalisador, como a presença de suporte ou promotor, tem forte influência no comportamento deste processo (BARTHOLOMEW, 1984).

2.6.4.1- Processos de Sinterização em Catalisadores a Base dos Óxidos de Ce e Zr

O processo de sinterização em catalisadores compostos por Pt e CeO₂ pode acarretar a desativação do metal devido à forte interação deste com o suporte ou, também, devido à baixa dispersão da Pt no óxido de cério, causada pelo aumento de temperatura que ocasiona a elevação do tamanho das partículas (KAKUTA et al., 1997). A Figura 2.24 mostra o processo de desativação por efeito de sinterização devido ao aumento do tamanho da partícula metálica.

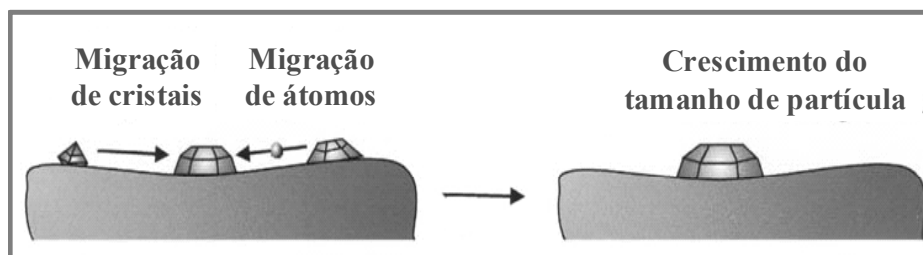


Figura 2.24: Ilustração do processo de desativação por efeito de sinterização – aumento do tamanho da partícula metálica (LASSI, 2005).

Pode acontecer, também, o aprisionamento das partículas metálicas, causado pela diminuição da área do suporte, que pode sofrer um colapso quando exposto a altas temperaturas. Assim, existem perdas da fase ativa do catalisador, uma vez que o metal aprisionado torna-se inacessível às moléculas da fase gasosa, não participando da reação. Isto foi observado no trabalho de GRAHAM et al. (1999) que estudaram o comportamento de Pt, Pd e Rh suportados em cério-zircônio quando submetidos a elevadas temperaturas. A Figura 2.25 apresenta o processo de desativação por sinterização devido ao fechamento de poros.

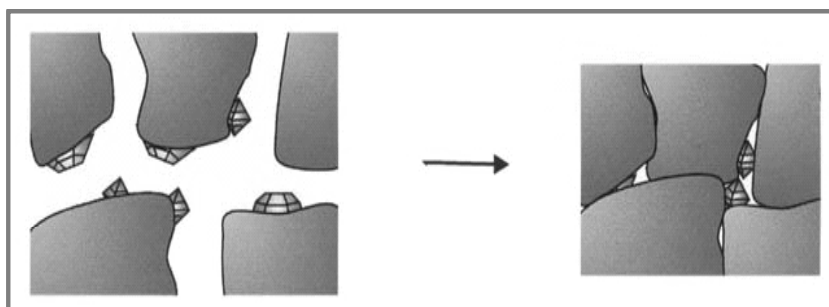


Figura 2.25: Ilustração do processo de desativação por efeito de sinterização – fechamento de poros (LASSI, 2005).

CUIF et al. (1996) estudaram o envelhecimento de catalisadores (submetidos a 900 °C, por 6 h) de Pt a suportados em óxidos de cério e óxidos mistos de cério-zircônio mássicos, com diferentes relações Ce/Zr, para aplicação em conversores catalíticos automotivos. Os autores concluíram que a presença de zircônio na estrutura do óxido de cério melhora a estabilidade térmica do catalisador, desde que uma quantidade mínima de Zr, normalmente maior que 10%, seja utilizada. A Tabela 2.15 apresenta os resultados de área específica BET de catalisadores envelhecidos a 900 °C por 6 h. Nesta tabela, D e E representam amostras com baixos percentuais de Zr, (relação Ce/Zr crescente nesta ordem), F representa uma amostra de $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e G uma amostra com percentual de Zr em torno de 45% .

Tabela 2.15: Área específica de amostras de CeZrO_2 , envelhecidas a 900 °C, por 6 h, com diferentes percentuais de Zr.

Amostra	Área específica BET (m^2/g)
D	32
E	39
F	40
G	44

Fonte: CUIF et al. (1996).

A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) se deve somente ao CeO_2 e as mudanças em seu estado de oxidação, entre Ce^{+3} e Ce^{+4} . Entretanto, a adição de zircônio melhora esta propriedade, significando que a presença deste material aumenta o processo de migração de oxigênio nas soluções sólidas de CeZrO_2 . Além disto, os autores observaram que os valores de OSC mantiveram-se mais resistentes à elevação de temperatura, quando comparados com as amostras à base de cério. Isto foi atribuído ao aumento da mobilidade de oxigênio pela criação de vacâncias na rede cristalina do óxido de cério. A Tabela 2.16 apresenta os resultados de OSC das amostras. Nesta tabela, B representa o catalisador a base de CeO_2 .

Tabela 2.16: Capacidade de armazenamento de oxigênio de amostras de CeZrO_2 , envelhecidas a 900 °C, por 6 h, com diferentes percentuais de Zr.

Amostra	OSC ($\text{mL O}_2/\text{g de CeO}_2$)
B	0,8
D	1,8
E	2,2
F	2,4
G	1,8

Fonte: CUIF et al. (1996).

Concluiu-se também, que a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio é de essencial importância para o aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio, uma vez que na amostra com maior teor de Zr, acima de 45%, houve a formação de duas fases isoladas, e estas propriedades foram prejudicadas. A amostra $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ obteve os maiores valores de OSC, após ser submetida a condições de envelhecimento, 900 °C, por 6 horas.

Ainda neste trabalho, avaliou-se o efeito da quantidade de platina (concentrações entre 0 e 1% em peso) na estabilidade térmica e capacidade de armazenamento de oxigênio de catalisadores a base de $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$. Os autores concluíram que a presença de platina

aumentou fortemente a capacidade de armazenamento de oxigênio das amostras e que o valor máximo desta propriedade foi atingido na concentração em torno de 0,5% de Pt. Concentrações maiores não ocasionaram aumento no número de sítios ativos na superfície do catalisador. Os autores verificaram, através de microscopia eletrônica de alta resolução, que a presença de CeO_2 ou $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ inibiu a sinterização da platina das amostras envelhecidas (900°C, por 6 horas, em condições oxidantes), mantendo o tamanho das partículas bastante pequenos, em torno de 1 a 2 nm.

HORI et al. (1998) estudaram o efeito do envelhecimento nas propriedades de sistemas compostos por CeO_2 e por óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. As amostras com composições distintas, CeO_2 , $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$, foram preparadas por duas técnicas diferentes: precipitação de hidróxidos a partir de soluções aquosas de nitrato de cério e nitrato de zircônio; e calcinação de uma mistura de acetato de cério e acetato de zircônio. Adicionou-se aos suportes 0,5% de Pt e foram investigados os comportamentos das amostras frescas (calcinação a 500 °C) e envelhecidas (calcinação a 800 e 1000 °C). No que se refere à área BET, os autores observaram que a adição de zircônio aumentou a área específica das amostras preparadas por precipitação. No entanto, reduziu a área específica das amostras preparadas por calcinação. O envelhecimento a 1000 °C ocasionou o efeito esperado, sendo observada uma redução dos valores área específica de todos os catalisadores.

Ainda neste trabalho, através das análises de difração de raios-X, os autores afirmaram que as amostras preparadas pela técnica de precipitação de hidróxidos apresentaram a formação de solução sólida, enquanto que nas amostras preparadas por calcinação de acetatos houve separação das fases de cério e zircônio. A Figura 2.26 apresenta os perfis de difração de raios-X para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ preparado pela técnica de precipitação em função da temperatura de envelhecimento.

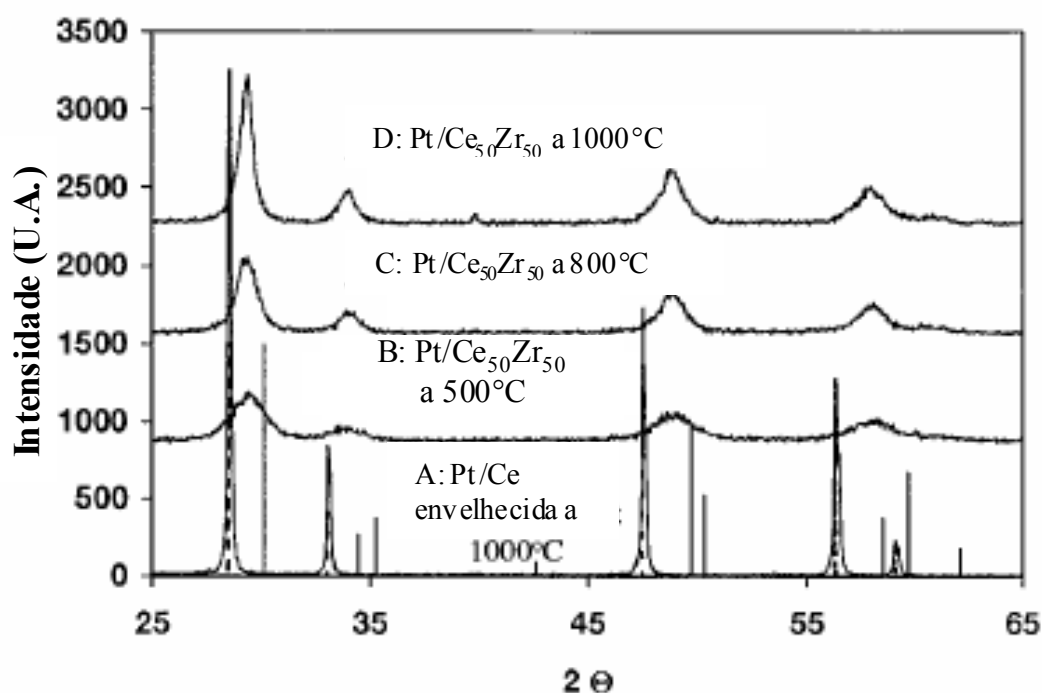


Figura 2.26: Curvas de difração de raios-X para as amostras: (A) Pt/Ce calcinada a 500 °C, (B) Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinado a 500 °C, (C) Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinado a 800°C e (D) Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinado a 1000 °C, preparadas pela técnica de precipitação. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al., 1998).

Os autores adicionaram o perfil de difração da amostra Pt/Ce (perfil A) como padrão de referência. O perfil B, catalisador Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinado a 500 °C, apresentou claramente mudanças nas posições dos picos para maiores valores de 2θ . Os autores também chamaram a atenção para o fato de que com o aumento da temperatura os picos tornaram-se mais estreitos, não havendo mudanças nas posições de 2θ , indicando que houve o crescimento do tamanho das partículas, mas não ocorreram alterações nas fases e na composição das amostras.

NUNAM (1996) realizou medidas de redução a temperatura programada (TPR) de amostras de CeO₂/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ (Ce/Zr = 2,7) com e sem a presença de metal nobre, e também, antes e após o envelhecimento destes catalisadores. A Figura 2.27 apresenta os perfis de TPR para as amostras Pt-Rh/ZrO₂/Al₂O₃, Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃, e Pt-Rh/CeZrO₂/Al₂O₃ após o envelhecimento a 1140 °C, por 6 horas, sob uma mistura 10% H₂O/90%N₂.

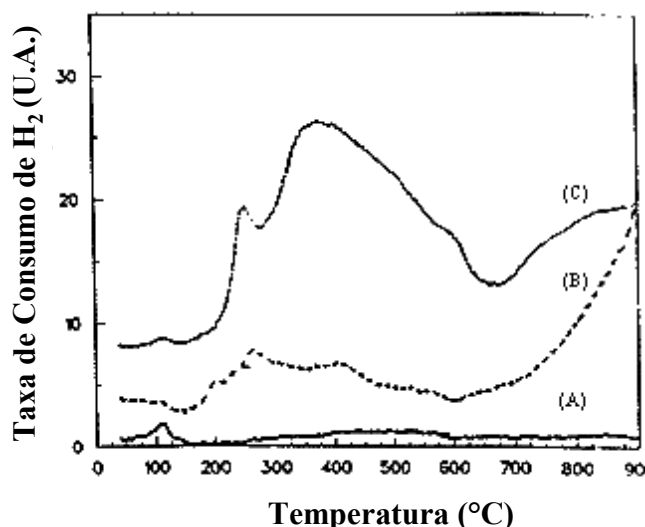


Figura 2.27: Perfis de TPR de amostras envelhecidas de: (A) Pt-Rh/ZrO₂/Al₂O₃, (B) Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ e (C) Pt-Rh/CeZrO₂/Al₂O₃, Ce/Zr = 2,7 (NUNAM, 1996).

Os perfis de TPR das amostras envelhecidas mostraram-se bastante diferentes dos encontrados para as amostras frescas (Figura 2.20). Pode-se observar um pico em torno de 110 °C para todas as amostras, que foi atribuído ao metal nobre não influenciado pelo CeO₂. Para a amostra Pt-Rh/Ce/Al₂O₃, a quantidade de H₂ consumida na faixa de temperatura entre 27- 650 °C foi menor do que a observada na amostra fresca. Isto foi associado a uma maior sinterização desta amostra, a qual possui uma maior quantidade de cério mássico, o qual não é reduzido a temperaturas menores que 650 °C. A presença de zircônio na estrutura do cério aumentou a quantidade de hidrogênio consumida na faixa de temperatura entre 27 e 650 °C.

Ainda neste trabalho, o autor observou através da técnica de difração de raios-X que nas amostras contendo CeO₂ e ZrO₂ houve a diminuição do parâmetro de rede do CeO₂, indicando que ocorreu a formação da solução sólida. As composições reais das soluções sólidas foram calculadas pela medida do parâmetro de rede. Para a amostra com relação Ce/Zr = 2,7, calculou-se que 24% (% molar) de Zr foi introduzido à rede do óxido de cério, valor bastante próximo ao conteúdo nominal de 27,2%. Este resultado concordou com o difratograma desta amostra que não apresentou fases isoladas de cério e zircônio. Por outro lado, para a amostra com relação Ce/Zr = 0,9, encontrou-se apenas 29% de Zr na estrutura do óxido de cério, sendo que o valor nominal foi de 52,8%. Estes resultados foram consistentes com o difratograma da amostra, que apresentou fases isoladas de ZrO₂.

Monitorou-se também, a quantidade de Zr na estrutura do CeO₂ em função do aumento da temperatura de envelhecimento para o suporte CeZr/Al₂O₃ (25,8% de Ce e 8,1% de Zr)(Figura 2.28). As amostras foram submetidas a temperaturas de 600, 700, 800, 964 e 1140 °C e a quantidade de Zr presente na estrutura do Ce foi estimada pela medida dos

parâmetros de rede da solução sólida. Para a amostra submetida à temperatura de 600 °C observou-se que somente uma parte do Zr, em torno de 14%, foi introduzida à rede do óxido de cério. No entanto, com a elevação da temperatura houve o aumento da quantidade de zircônio incorporada. Na temperatura de 1140 °C todo Zr foi introduzido na rede do CeO_2 . Após o envelhecimento a 1140 °C, o parâmetro de rede medido foi de $5,315 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Este valor corresponde a 33% de Zr e, segundo o autor, está em boa concordância com o conteúdo nominal de 32,5% de Zr.

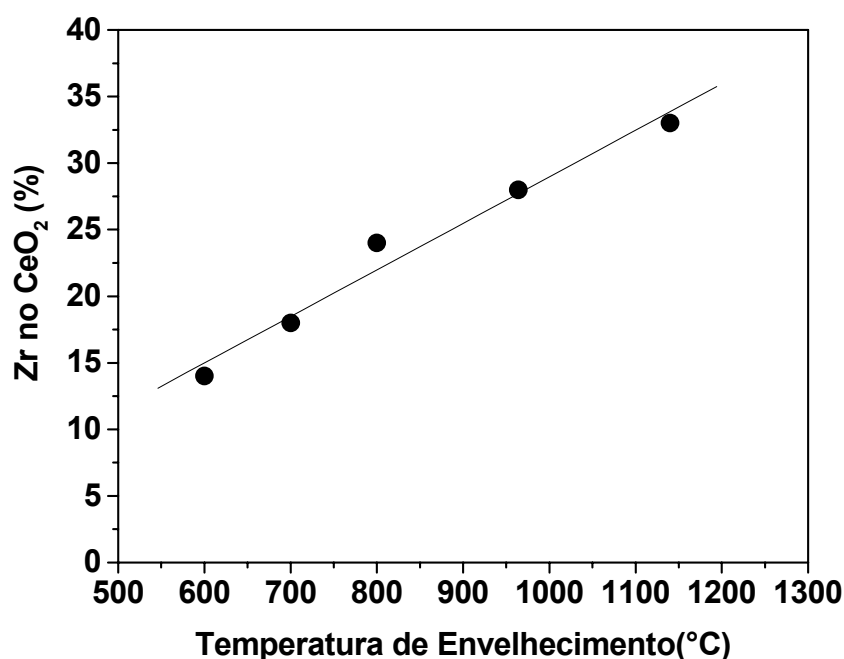


Figura 2.28: Efeito da temperatura de envelhecimento na quantidade de Zr na estrutura do CeO_2 . (Ce = 25,8% em peso e Zr = 8,1% em peso) (NUNAM et al. 1996).

YAO et al. (1997), investigaram catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, no que diz respeito à estrutura, ao tamanho, às fases e às interações em função do teor de zircônio na rede do óxido de cério e do tratamento térmico. No que se refere à degradação térmica, o trabalho concluiu que a adição de zircônio ao óxido de cério melhorou a dispersão das partículas suportadas e retardou sua sinterização. Esta adição, ainda aumentou a estabilidade do suporte e das fases suportadas evitando que o CeO_2 reagisse com a alumina e formasse CeAlO_3 . A Figura 2.29 apresenta os difratogramas de amostras envelhecidas.

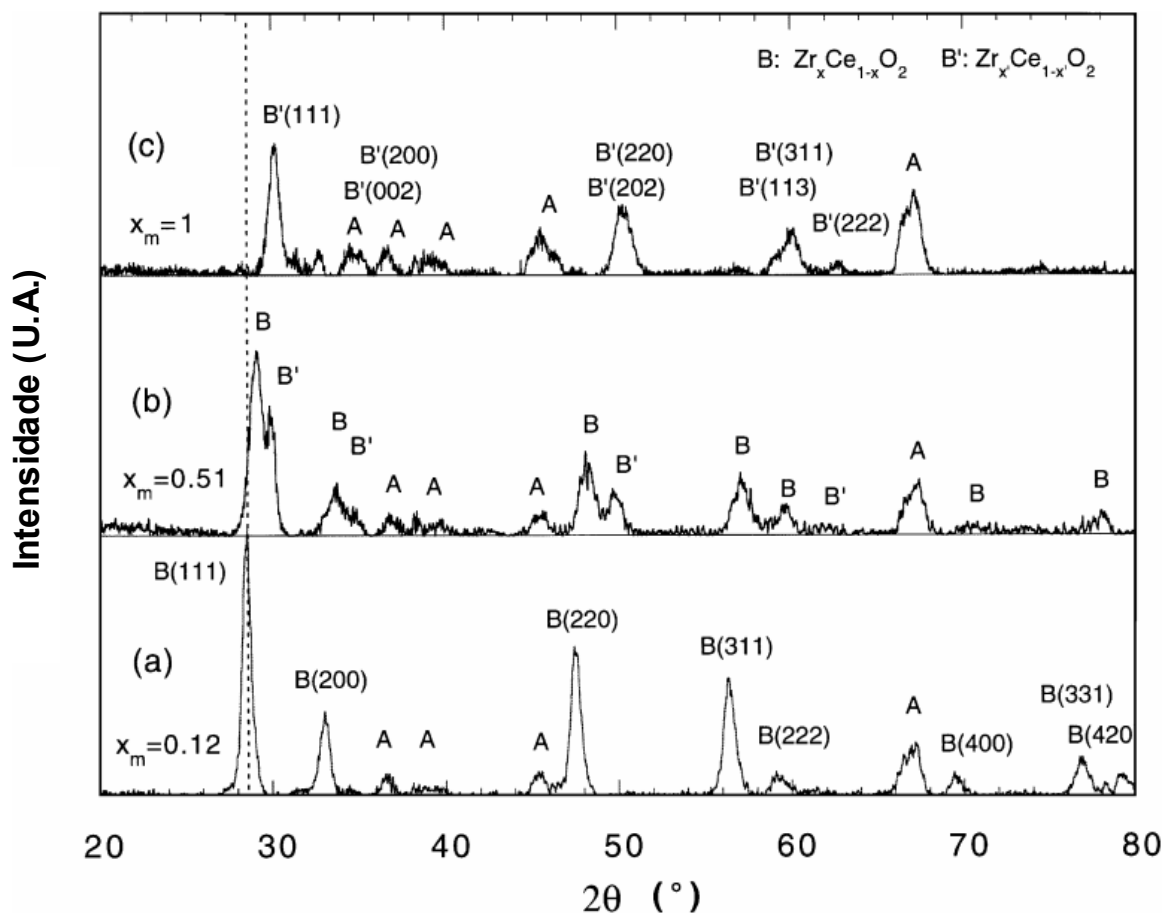


Figura 2.29: Difratograma de raios-X dos catalisadores envelhecidos de $\text{ZrO}_2(x)\text{--CeO}_2(y)/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de Zr (a) $x = 150 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (b) $x = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (c) $x = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y = 0$ (YAO et al., 1997).

Após o envelhecimento a 1000°C , a fase cúbica da solução sólida de Ce-Zr permaneceu nas amostras (esta fase estava presente nas amostras suportadas (Figura 2.12)). Nos catalisadores com menor conteúdo de Zr ($\text{Zr} = 150 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$) somente a fase cúbica da solução sólida suportada foi encontrada. No entanto, para maiores conteúdos de Zr ($\text{Zr} \geq 150 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce} = 1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$) uma nova fase foi identificada e representada por B', corresponde à fase tetragonal do ZrO_2 . A Figura 2.30 apresenta o difratograma de raios-X para os catalisadores envelhecidos a 1273K com diferentes cargas de zircônio.

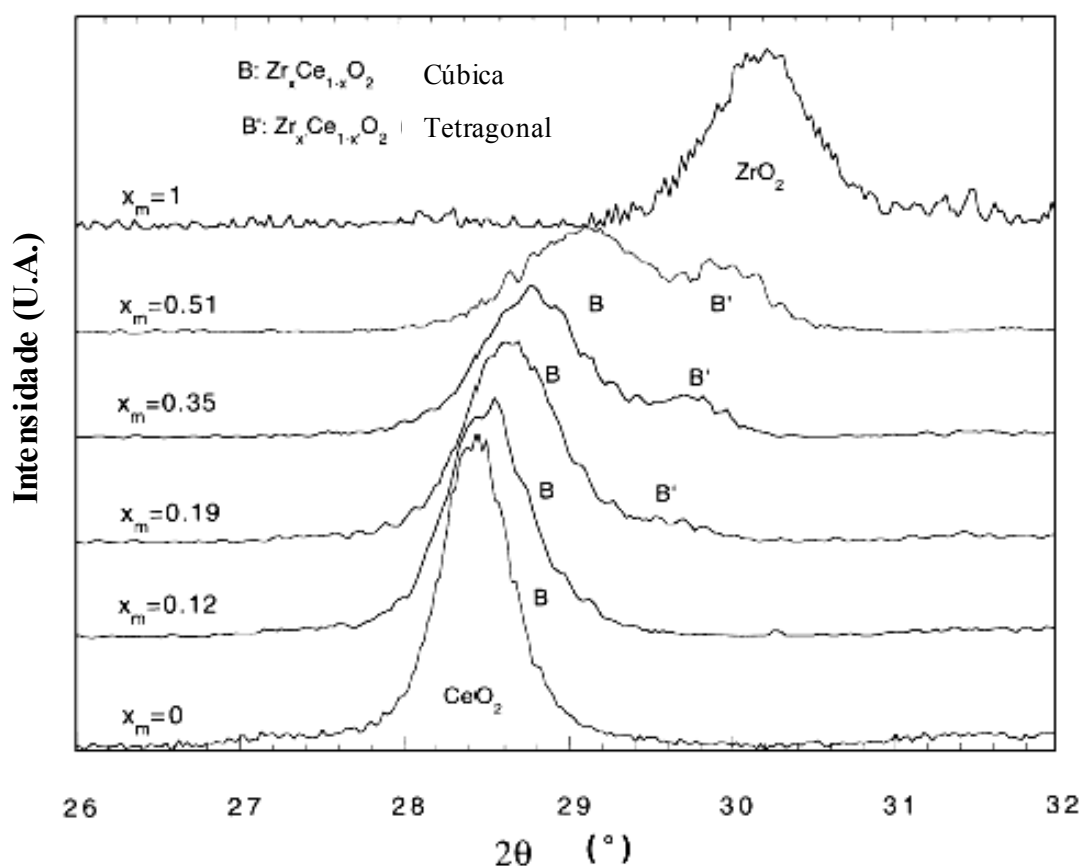


Figura 2.30: Difratoograma de raios-X dos catalisadores envelhecidos a 1273 K de $\text{ZrO}_2(x)\text{--CeO}_2(y)/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes cargas de Zr (YAO et al., 1997).

Os autores afirmaram que a presença da segunda solução sólida não é facilmente compreendida. Entretanto, pode ser atribuída ao fato do óxido de zircônio encontrar-se melhor disperso nas amostras frescas do que o óxido de cério, conforme observado através das análises de difração de raios-X (Figura 2.12). Assim, com o aumento da temperatura de calcinação formou-se uma fase rica em zircônio. Outra possibilidade citada pelos autores foi a separação de fases da solução sólida $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, devido a alta temperatura a que estas amostras foram submetidas (1273 K).

Também, neste trabalho, os autores calcularam o tamanho médio das partículas de CeO_2 através da equação de Scherrer, utilizando o pico da fase cúbica do Ce (111), das amostras frescas e envelhecidas (Figura 2.31). Os resultados mostraram que houve a diminuição do tamanho das partículas com o aumento da quantidade de zircônio, principalmente, nas amostras envelhecidas. Isto indica que a adição de zircônio aumentou a dispersão do óxido suportado e ajudou a evitar a sinterização das partículas. Além disto, a partir da comparação entre as amostras frescas e envelhecidas, nota-se que as amostras envelhecidas apresentaram maiores diâmetro de partícula.

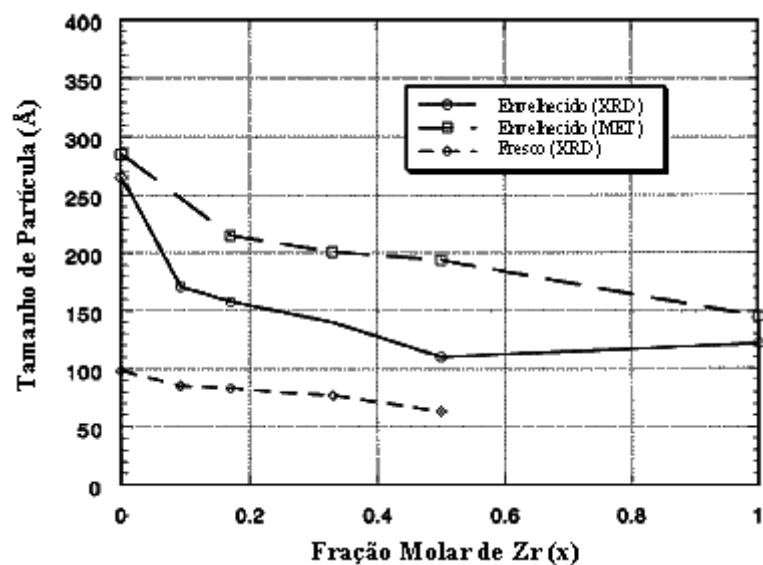


Figura 2.31: Tamanho de partículas da solução sólida cúbica suportada versus a razão média Ce/Zr (YAO et al., 1997).

SUZUKI et al. (2002) compararam a utilização de catalisadores de CeZrO_2 com $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para fins automotivos. Constatou-se que o uso de Al_2O_3 garantiu uma maior área específica (Figura 2.32) e uma maior capacidade de trocar oxigênio, depois do envelhecimento sob diferentes condições. Além disso, o diâmetro de partícula da solução sólida formada, medido por difração de raios-X, foi menor (Tabela 2.17) e a performance demonstrou-se superior quando comparada às amostras não suportadas.

Tabela 2.17: Diâmetros de partículas de Pt e CeZrO_2 após teste 10 h de teste de durabilidade, a 950 °C.

Amostra	Tamanho de Partícula de Pt (nm)	Tamanho de Partícula de CeZrO_2 (nm)
CeZrO_2	23,7	8,7
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	19,6	17,2

Fonte: SUZUKI et al. (2002).

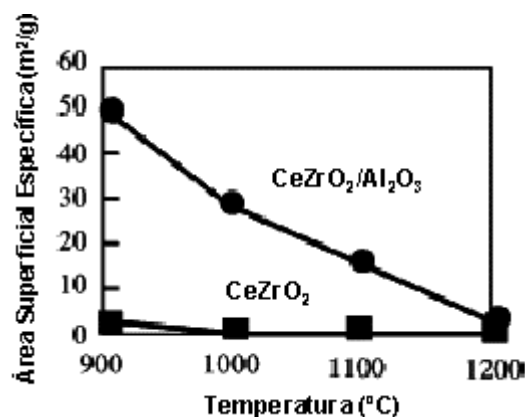


Figura 2.32: Área BET das amostras de CeZrO₂ e CeZrO₂/Al₂O₃ envelhecidas (10 h em fluxo de ar a temperatura entre 900-1200 °C) (SUZUKI et al., 2002).

Segundo SOBUKAWA (2002), a alumina atua como barreira entre as partículas de CeZrO₂ diminuindo a sinterização destas quando submetidas a temperaturas elevadas. A Figura 2.33 apresenta uma ilustração do efeito da presença de alumina como suporte em catalisadores a base de CeZrO₂.

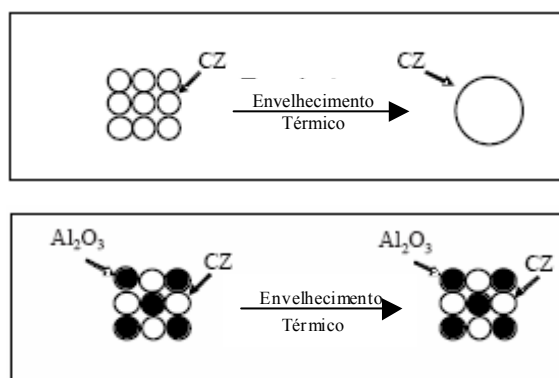


Figura 2.33: Efeito da presença de alumina como suporte em catalisadores a base de CeZrO₂ (SOBUKAWA, 2002).

2.7- Catalisadores utilizados na reação de oxidação parcial do metano

Os metais mais indicados para a transformação do metano em gás de síntese são a Pt e o Ni, pois aumentam a atividade dos catalisadores em temperaturas menores (FRENI, 1995; HOLMGREN; ANDERSON, 1998). No entanto, a Pt é um dos metais nobres de menor custo e apresenta uma maior facilidade de remoção de coque formado quando comparada ao Ni.

Na literatura, diferentes materiais, tais como óxidos de alumínio, silício, cério, zircônio, óxidos mistos, vem sendo utilizados como suportes em catalisadores na reação de

oxidação parcial do metano (KAKUTA et al., 1997; MONNET et al., 2000; MATTOS et al., 2002). Estes trabalhos revelam que o suporte desempenha uma importante função na atividade catalítica, fornecendo maior estabilidade aos catalisadores.

OTSUKA et al. (1998) foi o primeiro trabalho a estudar a utilização do óxido de cério na reação de oxidação parcial do metano em gás de síntese. De acordo com o proposto pelos autores, o oxigênio da rede cristalina do CeO_2 é utilizado na primeira etapa da reação. O óxido de cério, então, parcialmente reduzido sofre o processo de re-oxidação, utilizando para isto o CO_2 e H_2O em uma segunda etapa, formando CO e H_2 de acordo com as reações 2.34 a 2.36.

- Primeira Etapa:



- Segunda Etapa:



Verificou-se neste trabalho, que devido ao óxido de cério possuir uma grande capacidade de doar oxigênio e se re-oxidar, pode ser retardada a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador.

MATTOS et al. (2002) e MATTOS et al. (2003) pesquisaram a utilização de catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 para a reação de oxidação parcial do metano. Os resultados indicaram que o catalisador Pt/CeZrO_2 apresentou grande redutibilidade e maior capacidade de armazenamento de oxigênio, o que levou a uma contínua remoção dos depósitos carbonáceos dos sítios ativos, favorecendo a estabilidade e a atividade dos catalisadores. Os autores atribuíram a maior capacidade de armazenar oxigênio à incorporação do ZrO_2 à estrutura do CeO_2 , o que aumenta fortemente o número de vacâncias de oxigênio do suporte devido à alta mobilidade deste átomo na solução sólida formada. Nos catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ZrO_2 , houve o aumento dos depósitos de carbono em volta ou próximo das partículas de metal, inibindo a dissociação do CO_2 , e afetando,

conseqüentemente, a oxidação parcial, uma vez que esta é composta de duas etapas: combustão do metano e reforma do metano não reagido com CO_2 e H_2O .

SILVA (2004) estudou o comportamento de catalisadores $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0,75$; $0,5$ e $0,25$) na reação de oxidação parcial do metano. Neste trabalho foi avaliado também, o efeito do método de preparação destes catalisadores nas propriedades do óxido misto. A autora concluiu que os catalisadores preparados por impregnação possuem melhor capacidade de armazenar oxigênio do que as amostras de mesma composição preparadas por precipitação, sendo que a maior medida de armazenamento de oxigênio foi verificada na amostra de $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As amostras de $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparadas por impregnação apresentaram os maiores valores de conversão na reação de oxidação parcial do metano além de manterem-se estáveis durante toda a reação. Estes catalisadores apresentaram alta capacidade de trocar oxigênio, alta área de cobertura da alumina pelo óxido de cério e óxido misto de cério-zircônio e ainda, os maiores valores de seletividade para a formação de H_2 e CO . Observou-se, que os catalisadores que continham o óxido misto de cério-zircônio demonstraram maior redutibilidade, fato atribuído à presença de zircônio que favorece a redução do óxido de cério e ao bom grau de cobertura da alumina. A Figura 2.34 apresenta os resultados da autora para conversão de metano dos catalisadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados pela técnica de impregnação, durante um período de 24 horas de reação a 800°C .

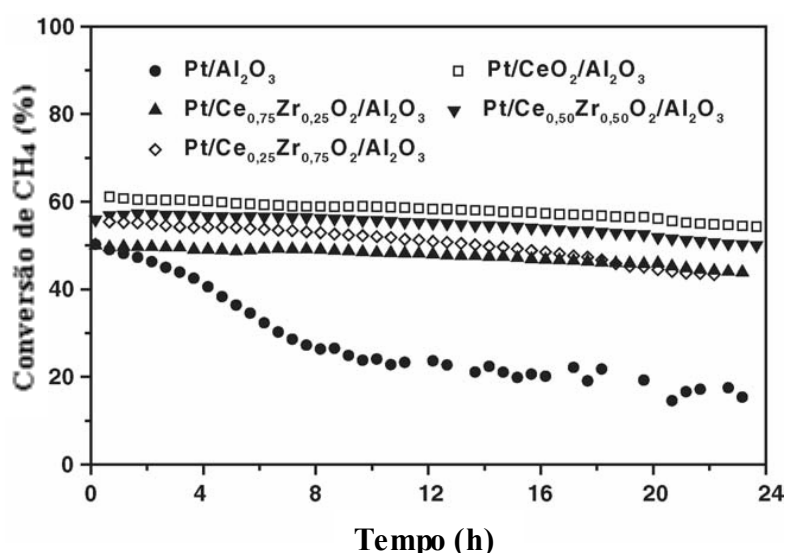


Figura 2.34: Conversão de Metano durante 24 h de oxidação parcial, $T=800^\circ\text{C}$ e $\text{WHSV} = 260 \text{ h}^{-1}$ (SILVA et al., 2005b).

2.8- Catalisadores utilizados na reforma autotérmica do metano

Assim como na reação de oxidação parcial do metano os catalisadores utilizados na reforma autotérmica devem apresentar: alta atividade, rápida resposta as possíveis mudanças de condições e principalmente resistência a formação de coque. Por outro lado, não se pode esquecer que o catalisador também tem que ser capaz de resistir a altas temperaturas sob condições oxidantes e redutoras, assim como, ter uma estabilidade mecânica para suportar grandes variações de temperatura. Normalmente, são utilizados catalisadores metálicos (grupo VIII) suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , e suas combinações.

SOUZA e SCHMAL et al. (2004) utilizaram catalisadores a base de Pt suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 , $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Segundo os autores, o melhor catalisador da série foi o $\text{Pt}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sua melhor estabilidade foi relacionada à sua resistência a formação de coque, a qual foi atribuída às interações Pt-Zr na interface metal-suporte. Os sítios interfaciais em Pt- ZrO_4 foram ativos para adsorção de CO e dissociação do CO_2 , fornecendo oxigênio que pode reagir com o carbono formado pela decomposição de CH_4 nas partículas metálicas, diminuindo o depósito de carbono.

Em um outro trabalho, SCHMAL et al. (2004) estudaram catalisadores de platina suportados em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{Ce}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{O}_2$. As condições de reação foram: (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,5$ $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,25$; (b) reagentes diluídos em He; (c) temperatura de reação de 800 °C; (d) velocidade espacial de 160 h^{-1} . Os suportes apresentaram um mecanismo de remoção de carbono devido à capacidade de armazenar O_2 , favorecendo a estabilidade do catalisador na reação. A caracterização dos catalisadores, através de testes do consumo de oxigênio, indicou que os catalisadores contendo cério apresentam maior capacidade de armazenar oxigênio. A adição de ZrO_2 ao CeO_2 aumentou a mobilidade do O_2 , devido à formação de uma solução sólida de Ce- ZrO_2 .

Em um trabalho mais recente, SCHMAL e SOUZA (2005) realizam uma varredura de condições, estudando os efeitos da temperatura, tempo de estabilidade e da razão O_2/CH_4 , usando uma mistura de reagentes diluídos na alimentação.

Segundo os autores, a variação de temperatura de reação indicou que o consumo total do O_2 para Pt/ZrO_2 foi 50 °C menor que no caso dos catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este último foi mais ativo entre 450-600 °C, enquanto que para temperaturas maiores o catalisador Pt/ZrO_2 teve melhor performance. A estabilidade de conversão na faixa de 450 °C a 550 °C (Pt/ZrO_2) ou 650 °C ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), pode estar relacionado à combustão do metano a CO_2 e H_2O .

Em baixas temperaturas, foi obtida uma razão $H_2/CO > 6$, em especial no caso do catalisador Pt/ZrO_2 . Os autores sugeriram que a alta razão H_2/CO pode ser atribuída à reação de deslocamento da água (WGSR) (Reação 2.37) que ocorre em grande extensão durante a reforma de metano. Ao mesmo tempo, essa razão diminui com o aumento da temperatura, o que é consistente com o fato de que WGSR é desfavorável termodinamicamente em altas temperaturas. Desta maneira, foi obtida uma razão $H_2/CO < 2$ em temperaturas muito altas. Esses resultados indicaram que a melhor temperatura de reação seria de 800 °C e também que o mecanismo de reação seja por uma rota indireta.



Como já foi observado anteriormente, dentre as amostras testadas, o catalisador $Pt/ZrO_2/Al_2O_3$ teve o melhor desempenho, apresentando melhor estabilidade durante o tempo de reação na temperatura de 800 °C. Além disso, a melhor razão O_2/CH_4 , foi aquela igual a 1, com a qual se observou 100% de conversão do metano e a razão H_2/CO na faixa de 2-2,1. Segundo os autores estes resultados estão relacionados a um maior número de sítios interfaciais $Pt-Zr^{n+}$, devido à presença de partículas metálicas neste catalisador menores que no catalisador Pt/ZrO_2 . A interface Pt-suporte promove a dissociação do CO_2 , aumentando a estabilidade do catalisador pelo deslocamento da reação de Boudouard (Reação 2.38). Os resultados de análises de infravermelho indicaram que o catalisador adsorve CO e CO_2 com uma força de ligação fraca para Pt-CO, inibindo a quebra da ligação C-O, conseqüentemente, produzindo menos carbono.

