

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DE CATALISADORES Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA  
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**



PRISCILA PEREIRA SILVA

SISBI/UFU



1000215488

Uberlândia – MG  
2004

MON  
544.442  
Sp586e  
TES/MEM

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE CATALISADORES Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO  
PARCIAL DO METANO**

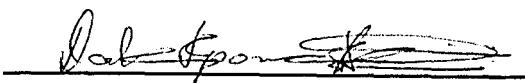
PRISCILA PEREIRA SILVA

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  
2004

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
PRISCILA PEREIRA SILVA APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
UBERLÂNDIA , EM 20.08.2004.

BANCA EXAMINADORA



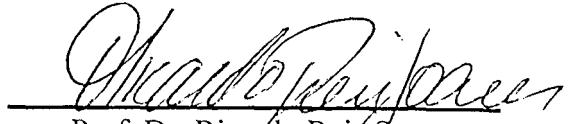
Profª Dra. Carla Eponina Hori  
Orientadora (PPG-EQ/UFU)



Dr. Fábio Bellot Noronha  
Co-orientador (INT)



Dr. Marco André Fraga  
(INT)



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares  
(PPG – EQ/UFU)

**“Porque Dele, por meio Dele, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a glória eternamente. Amém”.**

(Rm 11:36)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ESTUDO DE CATALISADORES Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA  
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**



**PRISCILA PEREIRA SILVA**

**SISBI/UFU**



1000215488

**Uberlândia – MG  
2004**

MON  
541.478  
Sp 526 e  
TÉS / M. E. M.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE CATALISADORES Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO  
PARCIAL DO METANO**

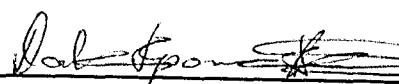
PRISCILA PEREIRA SILVA

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  
2004

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
PRISCILA PEREIRA SILVA APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
UBERLÂNDIA , EM 20.08.2004.

BANCA EXAMINADORA



Profª.Dra. Carla Eponina Hori  
Orientadora (PPG-EQ/UFU)



Dr. Fábio Bellot Noronha  
Co-orientador (INT)



Dr. Marco André Fraga  
(INT)



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares  
(PPG – EQ/UFU)

**“Porque Dele, por meio Dele, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a glória eternamente. Amém”.**

**(Rm 11:36)**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu Deus pela graça de realizar este trabalho e pela misericórdia alcançada a cada dia.

Aos meus queridos orientadores Prof<sup>a</sup>. Dra. Carla Eponina Hori e Dr. Fábio Bellot Noronha por não pouparem esforços em me ensinar a acreditar na área da catalise e, sobretudo, agradeço ao respeito, companheirismo e amizade.

Aos meus pais, noivo e familiares pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

À Dra. Lisiâne Veiga Mattos pelas análises e sugestões que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Anísio (UFU) e Ayr (UFRJ) pelo auxílio no conserto do cromatógrafo.

Aos colegas Fabiano, Cleuber , Janaina, Marcos, Gustavo, Andréia, Míriam por todos os dias juntos no laboratório.

Às amigas Michelly, Amanda e Cristiane que sempre me apoiaram.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E, agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma com este trabalho. A todos vocês meu muito obrigada!!

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
<b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 – O GÁS NATURAL.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 – ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 – CATALISADORES ATIVOS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....</b>	<b>11</b>
<b>2.5 - O SISTEMA CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>13</b>
<b>2.6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>17</b>
2.6.1 – Difração de Raios X.....	17
2.6.2 – Redução à Temperatura Programada.....	23
2.6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho de CO <sub>2</sub> adsorvido (IV de CO <sub>2</sub> ).....	29
2.6.4 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	33
2.6.5 – Dispersão Metálica.....	35
<b>CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 – FONTES.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>39</b>
3.2.1 – Preparação dos suportes.....	39
3.2.2 – Impregnação da Pt nos suportes.....	41
<b>3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>41</b>
3.3.1- Técnica de BET	41
3.3.2 – Difração de Raios X (DRX).....	42
3.3.3 - Espectroscopia na região do infravermelho de CO <sub>2</sub> adsorvido (IV de CO <sub>2</sub> ).....	42

3.3.4 - Capacidade de armazenar oxigênio (OSC).....	42
3.3.5 - Redução à Temperatura Programada (TPR).....	43
3.3.6 – Desidrogenação do cicloexano.....	43
<b>3.4 – TESTE CATALÍTICO.....</b>	<b>44</b>
3.4.1 – Pré – tratamento do catalisador.....	45
3.4.2 – Reação de Oxidação parcial do metano.....	46
 <b>CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES:</b>	
<b>4.1- EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.1– CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>47</b>
4.1.1.1 – Difração de Raios X.....	47
4.1.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO <sub>2</sub> Adsorvido (IV de CO <sub>2</sub> ).....	52
4.1.1.3 – Capacidade de armazenar oxigênio.....	54
4.1.1.4 – Redução à Temperatura Programada.....	55
4.1.1.5 – Desidrogenação do cicloexano.....	57
<b>4.1.2 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....</b>	<b>58</b>
 <b>4.2- EFEITO DA RELAÇÃO Ce/Zr.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>63</b>
4.2.1.1 – Difração de Raios X.....	63
4.2.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO <sub>2</sub> adsorvido (IV de CO <sub>2</sub> ).....	67
4.2.1.3 – Capacidade de armazenar oxigênio.....	69
4.2.1.4 – Redução à Temperatura Programada.....	70
4.2.1.5 – Desidrogenação do cicloexano.....	73
<b>4.2.2 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....</b>	<b>74</b>
 <b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>79</b>
 <b>ANEXOS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Conversão de metano em função do tempo e seletividade para formação de H <sub>2</sub> das amostras Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673 K), Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (973 K) .....	9
Figura 2.2	Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H <sub>2</sub> das amostras Pt/ZrO <sub>2</sub> e Pt/CeZrO <sub>2</sub> .....	10
Figura 2.3	Parâmetro da rede cristalina determinado por difração de raios-X de amostras preparadas por duas técnicas diferentes .....	18
Figura 2.4	Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO <sub>2</sub> e Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>x-1</sub> O <sub>2</sub> preparados por precipitação, calcinados a 723 K .....	20
Figura 2.5	Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO <sub>2</sub> e Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>x-1</sub> O <sub>2</sub> preparados por calcinação dos precursores à 723 K.....	20
Figura 2.6	Difratograma de raios - X dos suportes ZrO <sub>2</sub> e Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> .....	22
Figura 2.7	Difratograma de raios - X das amostras ZrO <sub>2</sub> (x)-CeO <sub>2</sub> (y)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) x=0, y=1500 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) x=300 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y=1500 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) x=1500 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y=1500 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (d) x=1500 μmol/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , y=0.....	22
Figura 2.8	Perfis de TPR de amostras de CeO <sub>2</sub> : (A) CeO <sub>2</sub> (Área BET: ~1m <sup>2</sup> /g); (B) CeO <sub>2</sub> (Área BET: ~10m <sup>2</sup> /g); (C) (amostra (B) reoxidada a 200°C).....	24
Figura 2.9	Perfis de TPR das amostras de CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contendo diferentes teores de CeO <sub>2</sub> : (A) 0,83% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (B) 2,04% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C) 6,14% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (D) 11,7% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (E) 21,6% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
Figura 2.10	Perfis de TPR : (A) 3% Rh/CeO <sub>2</sub> ; (B) 3% Pt/CeO <sub>2</sub> ; (C) 2,4% Pt/22,8%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Figura 2.11	Perfis de TPR do óxido misto de cério-zircônio. (1) CeO <sub>2</sub> ; (2) 90CeO <sub>2</sub> -10ZrO <sub>2</sub> ; (3) 70CeO <sub>2</sub> -30ZrO <sub>2</sub> ; (4) 50CeO <sub>2</sub> -50ZrO <sub>2</sub> ; (5) 15CeO <sub>2</sub> -85ZrO <sub>2</sub> ; (6) 7CeO <sub>2</sub> -93ZrO <sub>2</sub> .....	27
Figura 2.12	Perfis de TPR de Rh suportado em CeO <sub>2</sub> e contendo diferentes razões de Ce/Zr: (1) Rh/ZrO <sub>2</sub> (2) Rh/Ce <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> ; (3) Rh/Ce <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> ; (4) Rh/Ce <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; (5) Rh/Ce <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub> ; (6) Rh/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (tetragonal); (7) Rh/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (cúbico); (8) Rh/Ce <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub> ; (9) Rh/Ce <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> ; (10) Rh/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> ; (11) Rh/Ce <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> ; (12) Rh/CeO <sub>2</sub> .....	28
Figura 2.13	Perfis de TPR dos suportes Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub> e dos catalisadores Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> e Pt/ZrO <sub>2</sub> .....	29

Figura 2.14	Espectro na região do IV após a dessorção de CO <sub>2</sub> para amostra de alumina pura.....	31
Figura 2.15	Espectro na região do IV após a dessorção de CO <sub>2</sub> para amostra de óxido de cério puro.....	32
Figura 2.15	Espectro na região do IV após adsorção de CO <sub>2</sub> em amostras de CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contendo diferentes teores de CeO <sub>2</sub> .....	32
Figura 3.1	Esquema da unidade de teste catalítico e caracterização (Reação de desidrogenação do cicloexano).....	45
Figura 4.1	Difratogramas dos catalisadores: A: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B: Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp); C: Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp); D: Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp); E: Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp). Varredura realizada entre $2\theta = 25$ a $65^\circ$ .....	48
Figura 4.2	Difratogramas de raios – X dos catalisadores: A: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B: Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp) C: Pt/CeZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp); D: Pt/CeZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	49
Figura 4.3	Dados do parâmetro de rede das amostras: A: Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (DUWEZ; ODEL(1950)), B: Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (HORI (1997)) e o catalisador C: Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp).....	50
Figura 4.4	Espectros na região do IV após adsorção de CO <sub>2</sub> em amostras: A: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B: CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp); C: CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp); D: Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp); E: Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp).....	52
Figura 4.5	Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (B) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp), (C) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp), (D) Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp), (E) Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp).....	55
Figura 4.6	Conversão de metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K (CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 2:1).....	59
Figura 4.7	Seletividade para a formação de H <sub>2</sub> em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano.....	59
Figura 4.8	Seletividade para a formação de CO em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano.....	60
Figura 4.9	Seletividade para a formação de CO <sub>2</sub> em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano.....	61
Figura 4.10	Difratogramas de raios – X ( $2\theta = 25$ a $65^\circ$ ) para os catalisadores: A: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B: Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C: Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , D: Pt/Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , E: Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
Figura 4.11	Dados do parâmetro de rede de amostras preparadas por impregnação.....	66
Figura 4.12	Espectros na região de IV após a adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras: A: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B: CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x10); C: Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x10);	

D:Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x5);E:Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x10) .....	66
Figura 4.13 Perfilis de TPR das amostras: (A) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (B) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C)Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;(D) Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (E) Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Figura 4.14 Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K (CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> = 2:1). A: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B:Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C: Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,D: Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , E: Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	74
Figura 4.15 Seletividade para a formação de H <sub>2</sub> em função da temperatura de reação na oxidação parcial do metano: (A) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (B) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C)Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;(D) Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (E) Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 4.16 Seletividade para a formação de CO na oxidação parcial do metano a 1073 K (A) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C)Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;(D) Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (E) Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 4.17 Seletividade para a formação de CO <sub>2</sub> : (A) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (B) Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C)Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;(D) Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (E) Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
Figura A.1 Cromatograma típico.....	87

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Composição Típica do gás natural.....	4
Tabela 2.2	Dados e resultados obtidos por trabalhos na literatura sobre o sistema CeZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
Tabela 2.3	Relação dos grupos funcionais com suas posições na região do infravermelho SMITH (1999).....	30
Tabela 2.4	Valores de densidade ótica da banda 1235 cm <sup>-1</sup> após adsorção de CO <sub>2</sub> .....	33
Tabela 2.5	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H <sub>2</sub> puro a 773K e medidas realizadas a 723 K. (MATTOS et al. (2002)).....	35
Tabela 4.1	Densidade ótica da banda 1235 cm <sup>-1</sup> após adsorção de CO <sub>2</sub> .....	52
Tabela 4.2	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H <sub>2</sub> puro a 773K e medidas realizadas a 723 K.....	54
Tabela 4.3	Consumo de H <sub>2</sub> durante análise de TPR para todas as amostras.....	56
Tabela 4.4	Valores de taxa a reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K e valores de dispersão metálica determinados através desta reação.....	57
Tabela 4.5	Valores de taxa a reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K para catalisadores mássicos e valores de dispersão determinados através dessa reação.....	58
Tabela 4.6	Resultados da densidade ótica da banda a 1235 cm <sup>-1</sup> de Infravermelho de CO <sub>2</sub> Adsorvido.....	68
Tabela 4.7	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) após redução em H <sub>2</sub> puro a 773 K e medidas realizadas a 723 K.....	69
Tabela 4.8	Consumo total de H <sub>2</sub> e até 873 K para as amostras calculados das análises de redução à temperatura programada.....	71
Tabela 4.9	Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do ciclohexano a 543 K e valores de dispersão determinados através desta	

reação..... 73

Tabela 4.10 Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do ciclohexano a 543 K e valores de dispersão determinados através desta reação para catalisadores suportados..... 73

## RESUMO

A transformação do metano em produtos com maior valor agregado tem adquirido importância econômica, devido à existência de inúmeras reservas de gás natural. A reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese constitui-se em um processo interessante, pois é moderadamente exotérmica e produz uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO mais apropriada para a produção de combustíveis líquidos, tais como a gasolina e o diesel. O principal objetivo deste trabalho foi estudar catalisadores de platina suportados em óxido misto de cério-zircônio e alumina, para a reação de oxidação parcial do metano. Foram estudados o efeito da técnica de preparação e o efeito da relação Ce/Zr. Em uma primeira etapa, quando foi avaliado o efeito da técnica de preparação, foram utilizados catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por co-impregnação e co-precipitação. A dispersão metálica destas amostras, medida pela técnica de desidrogenação do cicloexano, foi aproximadamente a mesma. Entretanto, as análises de infravermelho de CO<sub>2</sub> mostraram que a impregnação foi mais efetiva em dispersar o óxido misto de cério-zircônio na superfície da alumina do que a co-precipitação. Além disso, as análises de redução à temperatura programada e da capacidade de armazenamento de oxigênio revelaram que a amostra contendo o óxido misto de cério-zircônio preparada por impregnação foi a que apresentou maior redutibilidade. Todos estes resultados de caracterização estão de acordo com os testes catalíticos, pois o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) obteve a melhor atividade, estabilidade e seletividade para a formação de CO e H<sub>2</sub> durante a reação de oxidação parcial do metano. A melhor performance foi atribuída às propriedades oxi-redutoras que permitem a remoção contínua de espécies carbonáceas, formadas durante a reação na superfície catalítica, evitando assim a desativação dos catalisadores. Em uma segunda etapa, estudou-se o efeito da relação atômica de Ce/Zr em catalisadores de Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pela técnica de impregnação. Os resultados de desidrogenação do cicloexano mostraram que a dispersão metálica foi aproximadamente a mesma para todas as amostras. Entretanto, dentre todos os catalisadores testados, Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram a melhor performance (atividade e estabilidade) na reação de oxidação parcial do metano. Esses resultados podem ser atribuídos à melhor distribuição do óxido a base de cério na superfície da alumina, à boa redutibilidade verificada nos perfis de Redução à Temperatura Programada e à maior capacidade de armazenar oxigênio verificadas para estas amostras. Estas propriedades provavelmente contribuíram significativamente para uma melhor remoção de depósitos carbonáceos formados nos sítios ativos.

## ABSTRACT

The transformation of methane in higher value products has grown in economy importance because of abundance of natural gas reserves. The partial oxidation of methane to obtain synthesis gas is an interesting process, because it's moderately exothermic and produces a H<sub>2</sub>/CO molar rate more appropriated to manufacture liquid fuels, such as gasoline and diesel. The main goal of this work was to study platinum catalysts supported on ceria based mixed oxides and alumina for the methane partial oxidation reaction. Two preparation methods (co-impregnation and co-precipitation) were used to obtain catalysts Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce/Zr atomic ratio equal three) with the objective to have good dispersion of platinum and mixed oxide on the alumina's surface. The platinum dispersion was determined by the cyclohexane dehydrogenation and the results showed that the metallic dispersion was approximately the same for all samples. The adsorbed CO<sub>2</sub> infrared data showed that the impregnation technique was more effective to disperse the mixed oxide on the alumina's surface than the co-precipitation. The temperature programmed reduction and oxygen storage capacity results showed that the sample containing ceria-zirconia prepared by co-impregnation was the one with the highest degree of reduction. All the characterization results obtained were in agreement with the catalytic tests since the Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation was able to maintain good activity, selectivity and stability for the formation of CO and H<sub>2</sub> during the partial oxidation of methane. This performance may be explained by the higher reducibility and oxygen storage capacity that allowed the continuous removal of carbonaceous deposits from the reaction of catalytic surface. The effect of Ce/Zr ratio on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation was also studied and the results showed that the metallic dispersion was approximately the same for all samples. However, among all the catalysts tested the samples Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented the higher activity and stability for the methane partial oxidation reaction. This result is probably due to a good distribution of the ceria based oxide on the alumina surface, high reducibility and oxygen storage capacity verified for these samples. All these characteristics probably contributed to the removal of coke formed on the active sites during the reaction, avoiding the sample's deactivation.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Grandes avanços tecnológicos e a aplicação de leis ambientais mais rigorosas, associados aos velhos problemas de dependência mundial de petróleo, têm levado o gás natural a conquistar uma crescente participação no atendimento das necessidades energéticas de muitos países. O gás natural é um combustível fóssil abundante sendo basicamente, uma mistura de hidrocarbonetos leves em que predomina o metano, podendo estar ou não associado ao petróleo. Atualmente, tem sido utilizado para geração de calor e força motriz em indústrias siderúrgicas, química e petroquímica. No entanto, sua utilização para obtenção de produtos de maior valor agregado ainda é muito pequena, isso porque, um grande número de jazidas de gás natural estão localizadas em regiões remotas, distantes dos centros consumidores. As rotas de conversão química têm o intuito de viabilizar a utilização dessas jazidas, transformando o metano, principal constituinte do gás natural, em combustíveis líquidos como a gasolina e o diesel, por meio de processos catalíticos. A rota direta consiste em reagir o gás natural com oxigênio ou outro agente oxidante para obter o produto desejado, em uma única etapa. Já a rota tradicional de conversão indireta, conhecida pela sigla GTL (*gas to liquid*), envolve a conversão do metano em gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, e a transformação desta mistura em hidrocarbonetos e compostos oxigenados, pelo processo de Fischer-Tropsch, seguida pela etapa de hidrocraqueamento (ANDERSON (1989), DRY (2002)).

Na tecnologia GTL, a etapa de transformação do metano em gás de síntese corresponde a cerca de 50 a 70% do custo total do processo (DYBKJAER (2001)). Atualmente, um esforço muito grande tem sido realizado no sentido de minimizar este custo, o que viabilizaria a tecnologia GTL. Industrialmente, a rota mais empregada para a produção de gás de síntese é a reforma do metano com vapor d'água, que apresenta altos custos operacionais, devido a demanda energética e a razão H<sub>2</sub>/CO produzida, cerca de 3, que é muito alta para a síntese de combustíveis via a reação de Fischer-Tropsch (VAN KEULEN et al.(1997)).

A reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese apresenta-se como uma alternativa vantajosa, já que esta reação é moderadamente exotérmica e produz uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO igual a 2, que é adequada para a reação de Fischer-Tropsch para a síntese de hidrocarbonetos mais pesados.

A literatura relata que diversos metais de transição como Pt, Rh, Ru e Ni são ativos para a reação de oxidação parcial do metano (TSANG et al. (1995), AU et al. (1999)). No entanto, para viabilizar este processo é necessário encontrar catalisadores com alta atividade, seletividade e, principalmente, estabilidade, uma vez que catalisadores usados nestas reações de oxidação do metano são, geralmente, desativados por formação de coque (TSANG et al. (1995), DONG et al. (2002)).

Na busca de catalisadores mais estáveis, o uso de óxidos redutíveis como o óxido de cério e/ou óxidos mistos de CeZrO<sub>2</sub> tem sido testado devido às altas redutibilidade e capacidade de transferência de oxigênio reportadas para estes materiais (FERNÁNDEZ-GARCÍA et al. (2000), FERNÁNDEZ-GARCÍA et al. (2001), DONG et al. (2002)). Em estudo recente, MATTOS et al. (2002) estudaram catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub> e verificaram que a amostra suportada no óxido misto de cério-zircônio apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. Os autores atribuíram estes resultados à adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério que aumenta a redutibilidade deste material. Este fato, provavelmente, leva a um aumento da concentração de oxigênio na superfície do óxido misto, o que manteria a superfície ativa livre de espécies carbonáceas evitando, assim, a desativação e aumentando a estabilidade do material. Neste trabalho, também foram testadas amostras Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas à temperaturas de 673 e 973K que obtiveram dispersões metálicas iguais a 48 e 10% respectivamente. De acordo com os autores, o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que obteve a maior dispersão metálica apresentou maiores valores de conversão, indicando assim, que a reação de oxidação parcial do metano é favorecida pela dispersão metálica ou seja, quanto maior a dispersão da Pt, maior atividade é apresentada pelo catalisador.

Portanto, para melhorar o desempenho destes catalisadores na reação de oxidação parcial do metano é necessário, além das propriedades fornecidas pelo óxido misto de cério-zircônio, uma maior área superficial para garantir uma melhor dispersão da platina. Uma boa alternativa para se obter uma melhor dispersão metálica seria suportar o óxido misto de cério-zircônio na alumina, já que a alumina geralmente possui alta área superficial. Desta forma, promover-se-ia um aumento na área superficial do óxido misto, sem perder importantes propriedades, como a capacidade de manter a superfície ativa livre de depósitos de carbono.

Entretanto, o método de preparação dos catalisadores pode influenciar significativamente na manutenção da atividade catalítica. No caso de óxidos mistos de cério-zircônio, a técnica de preparação é muito importante, pois pode promover ou não a formação de uma solução sólida. Este fato foi observado no trabalho de YAO e colaboradores (1997)

que estudaram o sistema cério-zircônio suportado em alumina para o uso como catalisadores automotivos. Todas as amostras  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparadas pela técnica de co-impregnação e, segundo os autores, houve a formação de uma solução sólida (incorporação do zircônio à rede cristalina do óxido de cério) nas amostras  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $x$  variando de 0 a 0,5.

KOZLOV e colaboradores (2002) estudaram o efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores a base de óxido misto de cério-zircônio suportados em alumina. De acordo com os autores, nos métodos de preparação por impregnação seqüencial e co-impregnação não houve a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio em nenhuma faixa de composição. Já na amostra preparada pelo método sol-gel, de execução mais complexa e custo mais elevado, ocorreu a formação de uma solução sólida. Apesar do trabalho ser bastante completo em termos de caracterização das amostras, os autores não realizaram testes catalíticos que verificariam qual seria o efeito da dispersão do óxido misto na superfície da alumina na performance catalítica.

Com base nestes trabalhos, é importante observar a discrepância entre os resultados reportados na literatura sobre a utilização da técnica de co-impregnação na preparação de catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sendo assim, são necessários maiores estudos sobre a utilização desta técnica e de seus efeitos nas propriedades de catalisadores à base de cério-zircônio suportados em alumina.

Outra técnica muito utilizada para preparação de catalisadores mássicos contendo o sistema cério-zircônio é a precipitação (HORI et al. (1998), MATTOS et al.(2002)). De acordo com a literatura, esta técnica é capaz de formar uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio contudo, esta técnica ainda não foi testada para catalisadores suportados.

Portanto, um dos objetivos desta dissertação de mestrado foi estudar o efeito das técnicas de impregnação e precipitação na preparação de catalisadores  $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  analisando as propriedades físico-químicas e o desempenho destas amostras frente a reação de oxidação parcial do metano, avaliando a atividade e estabilidade de diferentes formulações. Além disso, teve-se o intuito também de analisar o efeito da relação Ce/Zr nas propriedades destes catalisadores.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – O GÁS NATURAL

O gás natural é um combustível fóssil, basicamente, uma mistura de hidrocarbonetos leves, encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. É composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades, o etano, o propano e o butano, entre outros ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)). A Tabela 2.1 abaixo apresenta a composição típica do gás natural encontrado em diferentes locais no Brasil.

Tabela 2.1- Composição típica do gás natural ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br))

COMPOSIÇÃO TÍPICA – GÁS NATURAL			
ELEMENTOS	ASSOCIADO (1)	NÃO ASSOCIADO (2)	PROCESSADO (3)
METANO	81,57	85,48	88,56
ETANO	9,17	8,26	9,17
PROPANO	5,13	3,06	0,42
I-BUTANO	0,94	0,47	-
N-BUTANO	1,45	0,85	-
I-PENTANO	0,26	0,20	-
N-PENTANO	0,30	0,24	-
HEXANO	0,15	0,21	-
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,06	-
NITROGÊNIO	0,52	0,53	1,20
DIÓXIDO DE CARBONO	0,39	0,64	0,65
TOTAL	100	100	100
DENSIDADE	0,71	0,69	0,61
RIQUEZA (% mol C3+)	8,35	5,09	0,42
PODER CAL. INF.(KCal/M <sup>3</sup> )	9,916	9,583	8,621
PODER CAL. SUP(KCal/M <sup>3</sup> )	10,941	10,580	9,549

- 1- Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos
- 2- Gás do campo de Miranga, na Bahia
- 3- Saída da Unidade de Processamento de Gás Natural - Candeias, na Bahia

Entre as vantagens da utilização do gás natural, destacam-se:

- Disponibilidade ampla, crescente e dispersa;
- Diversificação da matriz energética;

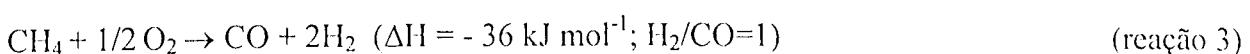
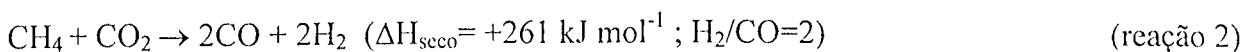
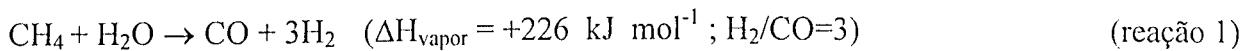
- Atração de capitais externos;
- Maior competitividade das indústrias;
- Baixíssima presença de contaminantes.

O gás natural tem sido largamente utilizado como combustível para a geração de energia elétrica e em indústrias siderúrgica, química, petroquímica e de fertilizantes. Entretanto, a sua conversão para produtos de maior valor agregado ainda é muito pequena. Uma das possíveis alternativas para viabilizar a produção de hidrocarbonetos mais pesados (gasolina e o óleo diesel) de maior valor comercial a partir do metano, é a sua conversão para gás de síntese através da tecnologia GTL. Esta tecnologia envolve a geração do gás de síntese, a produção de hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch e o craqueamento para gerar as frações de gasolina e diesel. Entretanto, um dos grandes problemas dessa tecnologia são os elevados custos de produção do gás de síntese e, sendo assim, um grande esforço tem sido feito visando a obtenção do gás de síntese através de rotas alternativas, com o objetivo de viabilizar economicamente a tecnologia GTL (ROSTRUP-NIELSEN et al.(1984)).

## 2.2 –ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura composta apenas por hidrogênio e monóxido de carbono, que pode ser obtida a partir do metano, principal constituinte do gás natural. Industrialmente, o gás de síntese tem sido muito utilizado em grande escala nos processos de produção de fertilizantes, metanol, álcoois, ou usado em processos metalúrgicos e de refino do petróleo.

As principais reações para os processos de transformação do metano em gás de síntese são: a reforma com vapor (reação 1), a reforma seca (reação 2) e a reação de oxidação parcial do metano (reação 3).



O primeiro estudo detalhado sobre a reação catalítica de reforma a vapor (reação 1) foi publicado em 1924, e a primeira planta industrial destinada à realização desta reação foi construída no início da década de 30. Durante este período, relatou-se que muitos metais, incluindo o níquel, cobalto e ferro, poderiam catalisar a reação de reforma úmida (ROSTRUP-NIELSEN et al. 1984). No entanto, neste processo existem três grandes desvantagens. A primeira é que o vapor utilizado no processo deve ser superaquecido, e isto representa um alto custo no valor final do produto. A segunda desvantagem é que o vapor residual produzido durante a reação contém alta concentração de dióxido de carbono e por último, a relação H<sub>2</sub>/CO produzida não é a mais adequada para a produção de hidrocarbonetos mais pesados via tecnologia GTL. Tem-se, portanto, buscado reações que produzam eficientemente gás de síntese e com um custo menor.

A reação de reforma seca (com CO<sub>2</sub> – reação 2) mostra-se vantajosa em algumas aplicações, pois fornece o gás de síntese com menor relação H<sub>2</sub>/CO, que é adequada para processos industriais, como a hidroformilação e síntese de ácido acético (APARICIO, (1997)). Além disso, a reforma com CO<sub>2</sub> tem grande apelo ambiental, pois reduz as emissões de dióxido de carbono, principal causador do efeito estufa. Entretanto, a principal dificuldade associada à aplicação da reforma seca em escala industrial é o alto potencial de formação de coque, nas elevadas temperaturas requeridas para se alcançar altas conversões (ROSTRUP-NIELSEN, (2002)).

A reação de oxidação parcial do metano (reação 3), quando comparada à reforma úmida e à seca apresenta-se como uma alternativa vantajosa, pois é uma reação moderadamente exotérmica e produz uma razão molar H<sub>2</sub>/CO mais adequada à síntese de metanol e hidrocarbonetos superiores pela síntese de Fischer-Tropsch (ANDERSON, (1989); DRY (2002)). Esta reação foi, primeiramente, estudada na década de 30 e 40. O fato desta reação gerar uma grande quantidade de coque na presença de catalisadores metálicos fez com que a mesma fosse praticamente ignorada pelos pesquisadores nos últimos 40 anos. Porém, devido à crise do petróleo na década de 80, renovou-se o interesse por fontes alternativas de energia e, consequentemente, pela reação de oxidação parcial do metano. TSANG e colaboradores publicaram em 1995, um trabalho mostrando que alguns metais nobres podiam catalisar a reação de oxidação parcial do metano, produzindo menor quantidade de depósitos carbonáceos. Desde então, o estudo da reação de oxidação parcial do metano tem-se intensificado e apresenta-se como uma possível alternativa para a produção de gás de síntese em escala industrial.

### 2.3 – CATALISADORES ATIVOS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Para produzir-se gás de síntese a partir da oxidação parcial do metano, sem o uso de catalisadores, é necessário que a reação ocorra a temperaturas altas, superiores a 1400K (VERNON et al. (1990)). No entanto, o uso de catalisadores pode reduzir a temperatura de operação necessária e, muitos metais são descritos na literatura como sendo ativos para a oxidação parcial do metano (DISSANAYAKE et al. (1991); HICHMANN; SCHMIDT (1992); HU; RUCKENSTEIN (1996); WITT; SCHMIDT (1996); RUCKENSTEIN; WANG (1999); ZHU; FLYTZANI-STEFHANOPOULOS (2001)). Dentre eles, encontram-se os metais nobres que, em comparação com os catalisadores a base de níquel, cobalto e ferro, apresentam maior atividade e estabilidade, como é proposto por VERNON et al. (1990).

AU e colaboradores (1999), utilizando métodos computacionais, analisaram a viabilidade do uso de diferentes metais para a reação de oxidação total do metano. Os autores concluíram que metais como Rh, Ru e Pd são os mais indicados para a oxidação total do metano. Outros trabalhos indicam que para a oxidação parcial, os metais Pt (HOLMGREN; ANDERSSON (1998)) e Ni (FRENI et al. (2000), DONG et al. (2002)) são mais adequados. Contudo, esses dois metais apresentam o problema da desativação por deposição de coque, que é mais acentuado em catalisadores a base de Ni e mais difícil de ser removido do que nos catalisadores de Pt.

Existem vários trabalhos na literatura sobre a oxidação parcial do metano, utilizando catalisadores de platina (HOLMGREN; ANDERSSON (1998) ; MONNET et al. (2000), NORONHA et al. (2001), PANTU; GAVALAS (2002), MATTOS et al. (2002), SOUZA; SCHMAL (2003)). Em todos eles, observa-se que a Pt constitui um bom sítio para a ativação do metano e formação de gás de síntese. Nestes trabalhos, a Pt aparece suportada em diferentes materiais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeZrO}_2$  (MONNET et al. (2000), PANTU; GAVALAS. (2002), MATTOS et al. (2002), SOUZA; SCHMAL (2003)). Os suportes exercem um papel decisivo na estabilidade de catalisadores à base de platina para a reação de oxidação parcial do metano. Diversos trabalhos têm mostrado que determinados suportes podem auxiliar na remoção de depósitos de coque formado na superfície metálica (OTSUKA et al. (1998), STAGG et al. (2000), NORONHA et al. (2001), PANTU; GAVALAS (2002), MATTOS et al.(2002)).

De acordo com OTSUKA e colaboradores (1998), o óxido de cério é um material que possui propriedades redox, que podem promover a retirada de possíveis depósitos

carbonáceos auxiliando, assim, na regeneração da superfície catalítica. Observa-se ainda neste trabalho que o oxigênio da rede cristalina do CeO<sub>2</sub> é utilizado na primeira etapa da reação de acordo com a equação abaixo:



O óxido de cério, parcialmente reduzido, é então re-oxidado através do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em uma segunda etapa, formando CO e H<sub>2</sub> de acordo com as reações:



De acordo com este trabalho, observa-se que a capacidade de doar oxigênio do óxido de cério pode ser um fator muito importante para a reação de oxidação parcial do metano no processo de produção de gás de síntese.

Um dos trabalhos que também discute a influência do suporte nesta reação é o de PANTU e GAVALAS (2002), utilizando catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados da reação de oxidação parcial do metano mostraram que a amostra Pt/CeO<sub>2</sub> apresentou uma melhor atividade e estabilidade para a formação de gás de síntese do que o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com o intuito de entender este comportamento, os autores realizaram medidas de dispersão metálica pela reação de hidrogenação do propeno. Os resultados mostraram que os dois catalisadores apresentaram dispersões metálicas semelhantes, contudo performances catalíticas distintas. Os autores atribuíram os bons resultados apresentados pelo catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> na reação de oxidação parcial do metano, às reações redox que ocorrem na interface Pt/CeO<sub>2</sub>, em que o oxigênio da rede cristalina do óxido de cério é doado para a superfície catalítica, realizando assim a limpeza de depósitos de carbono existentes.

O efeito do suporte na estabilidade de catalisadores a base de platina, para a reação de oxidação parcial do metano foi estudado também por MATTOS et al. (2002). Neste trabalho, foram analisados os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcinados a 673 e 973 K), Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub>. Os resultados de conversão em função do tempo são apresentados nas Figuras 2.1 e 2.2. Comparando-se os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (673 K) e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (973 K) (Figura 2.1), observa-se atividades catalíticas diferentes. De acordo com os autores, um dos fatores que podem promover a quebra do metano em H<sub>2</sub> e CO é a alta dispersão metálica. Este fato justifica o baixo desempenho catalítico mostrado pelo catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (973 K), que apresentou apenas 10 % de dispersão metálica, quando comparado ao catalisador calcinado à mais baixa temperatura, que apresentou 48 % de dispersão. Entretanto, observa-se novamente que apenas a dispersão metálica não é garantia de uma boa performance catalítica, já que

ambos os catalisadores apresentaram baixas conversões de metano ao final das 24 horas de reação. Portanto, além da dispersão do metal, é necessário, também, outras importantes propriedades como o armazenamento de oxigênio e o poder redutor do catalisador, que podem auxiliar na limpeza da superfície catalítica de possíveis depósitos de carbono. A participação do suporte na remoção do carbono fica bastante evidente quando se compara o comportamento dos catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub> (Figura 2.2). Os valores de dispersão metálica são bastante próximos, respectivamente 27 e 20 % (MATTOS et al. (2002)), o que está de acordo com os valores de conversão inicial semelhantes. Entretanto, o catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> desativa-se fortemente durante a reação e, de acordo com os autores, este fato é devido a sua baixa capacidade de armazenamento de oxigênio. Porém, a boa performance catalítica apresentada pela amostra contendo o óxido misto de cério e zircônio é atribuída ao aumento do número de vacâncias de oxigênio devido à adição do zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Desta forma, o oxigênio da rede cristalina do CeO<sub>2</sub> é facilmente liberado para a superfície catalítica promovendo assim a retirada do coque e evitando a desativação.

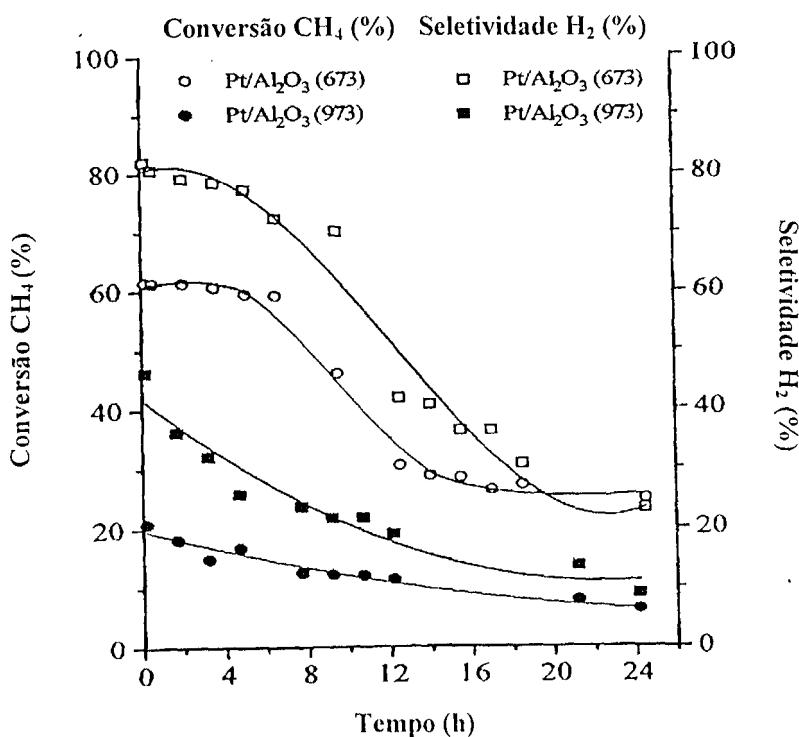


Figura 2.1: Conversão de metano e seletividade para a formação de H<sub>2</sub> em função do tempo das amostras Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (673 K), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (973 K). (MATTOS et al. (2002))

Portanto, o óxido misto de cério e zircônio apresenta-se como um suporte potencial a ser utilizado em catalisadores a base de platina, já que este possui duas importantes propriedades, o armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este oxigênio (HORI et al. (1998), STAGG et al. (2000), NORONHA et al. (2001), MATTOS et al. (2002)).

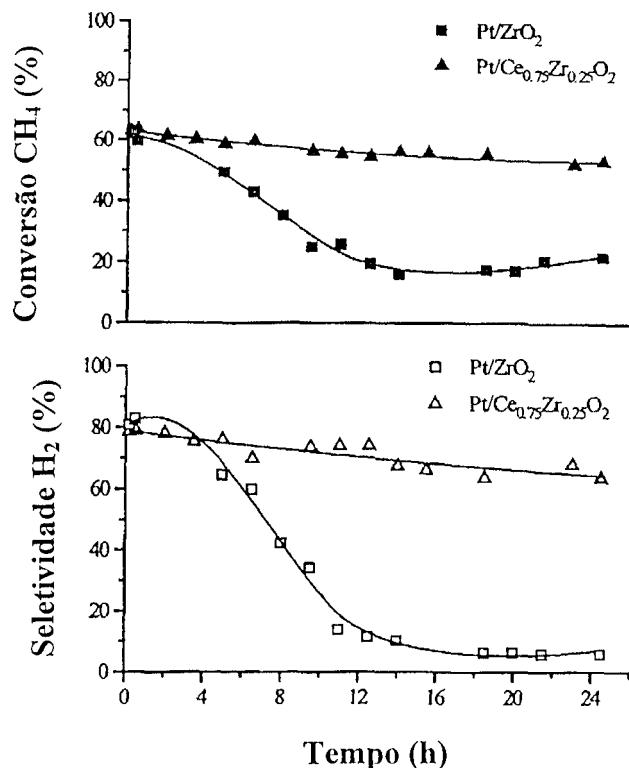


Figura 2.2: Conversão de metano e seletividade para a formação de H<sub>2</sub> em função do tempo das amostras Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub>. (MATTOS et al. (2002))

Na literatura, também existem alguns trabalhos de metais como Ni (YOUNG – SAM et al. (2003)) e Pd (DI MONTE et al. (2000), IGLESIAS-JUEZ et al. (2004)) que relataram o comportamento do sistema CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reações de reforma a vapor e reações de redução de NOx e oxidação do CO e hidrocarbonetos, respectivamente. Em todos eles, observa-se que o sistema CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica .

O catalisador Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser uma boa alternativa a ser testada para a reação de oxidação parcial do metano, pois este sistema apresenta a vantagem de uma alta área superficial e, propriedades como o armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este

oxigênio que garantem uma maior estabilidade ao catalisador. Além disso, o metal platina é um poderoso sitio para a ativação do metano.

## 2.4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Dois mecanismos são propostos para a reação de oxidação parcial do metano em gás de síntese: Rota direta e Rota indireta, onde ocorre, inicialmente, a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O seguida da reforma com vapor e CO<sub>2</sub> do metano não reagido.

Segundo HICKMAN e SCHMIDT (1992), CO e H<sub>2</sub> são os produtos primários obtidos na reação de oxidação parcial direta, desde que sejam utilizadas condições adiabáticas e pequenos tempos de residência de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-2</sup> segundos. Os autores propuseram um mecanismo que explica a produção de gás de síntese diretamente e que é descrito a seguir:



É importante observar que HICKMAN e SCHMIDT (1992) utilizaram condições experimentais muito específicas para a elaboração deste mecanismo. Em comparação com outros trabalhos, os tempos de residência foram de 10 a 100 vezes menores e também foram utilizadas condições de pressão um pouco mais elevadas (1,4 atm) e temperatura superior a 1300 K. Nestas condições de baixos tempos de residência e altas temperaturas, os autores acreditam que é improvável que um mecanismo de duas etapas (combustão e reforma) seja o responsável pela formação de gás de síntese.

O mecanismo indireto foi primeiramente proposto por Pretté (ROSTRUP-NIELSEN et al. (1984)). De acordo com VERNON e colaboradores (1990), durante a realização da reação de transformação do metano em gás de síntese, foi observado que a temperatura no leito catalítico era muito superior a temperatura indicada pelo forno. Este gradiente de

temperatura indica que inicialmente ocorre a reação de combustão (altamente exotérmica) como pode ser analisado nas etapas a seguir:



De acordo com este mecanismo, o monóxido de carbono e hidrogênio são produtos secundários desta reação. Estas observações foram feitas com condições experimentais diferentes das utilizadas por Hickman e Schmidt, já que as temperaturas de reação foram, em geral, abaixo de 1000 K e os tempos de residência em torno de 15 segundos. Nestas condições, pode-se observar que o aumento da velocidade espacial (VERNON et al. (1990), DISSANAYAKE et al. (1991)) ou a diminuição da relação metano / oxigênio (VERNON et al. (1990), CHANG; HEINEMAN (1993)) gera um aumento na seletividade para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e, consequentemente, ao invés de se produzir o gás de síntese, ocorre a formação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Sendo assim, para que a produção de gás de síntese não seja prejudicada, deve-se evitar mudanças bruscas na velocidade espacial e na relação de entrada CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>.

Recentemente, um mecanismo semelhante foi proposto por MATTOS et al. (2002). Segundo os autores, a transformação do metano em gás de síntese pode ser explicada por meio de um mecanismo indireto, em que o metano sofre, inicialmente, combustão total, seguido da reforma do metano não convertido com H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> formados previamente. As reações abaixo, demonstram o mecanismo. Os autores também observaram que no caso do catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorre a inibição da segunda etapa, de reforma do metano, devido a depósitos de carbono na superfície catalítica. Entretanto, no caso da amostra Pt/CeZrO<sub>2</sub>, não foi observada a deposição de carbono, devido à habilidade de regeneração da superfície catalítica proveniente da alta capacidade de armazenar oxigênio atribuída ao sistema CeZrO<sub>2</sub>.



Na literatura, também existem outros trabalhos que indicam a participação do suporte no mecanismo da reação (OTSUKA et al. (1998), STAGG-WILLIAMS et al. (2000)). De acordo com OTSUKA e colaboradores (1998), o óxido de cério é um material que possui propriedades redox, e que podem promover a retirada de possíveis depósitos carbonáceos, auxiliando assim na regeneração da superfície catalítica.

## 2.5- O SISTEMA CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A avaliação das propriedades óxido – redutoras do sistema cério-zircônio suportado na alumina já foi realizado por diversos pesquisadores. KOZLOV e colaboradores (2002) estudaram o efeito do método de preparação por sol-gel e impregnação de amostras CeZrO<sub>2</sub> suportadas. De acordo com os autores, a técnica de preparação que promove um alto grau de interação entre o cério e o zircônio em sistemas Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta em amostras que exibem propriedades óxido-redutoras favoráveis à sua utilização em catalisadores automotivos. Além disso, a íntima interação entre o cério e o zircônio também retarda a formação de CeAlO<sub>3</sub> durante a reação. Neste trabalho, as amostras foram preparadas pelas técnicas de impregnação e sol-gel com 24% em peso de Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>. A alumina utilizada, após a calcinação por 14 horas a 973 K, apresentou uma área superficial total em torno de 267 m<sup>2</sup>/g. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce<sup>+3</sup> e Zr<sup>+4</sup>. As amostras foram calcinadas à 973 K por 2 horas e as áreas superficiais após calcinação foram de 124 m<sup>2</sup>/g para a amostra impregnada e 169 m<sup>2</sup>/g para a amostra preparada por sol-gel. Para a discussão dos resultados deste trabalho, os autores sugeriram, baseados na posição da reflexão (111) do óxido de cério (JCPDS 4-0593), que as amostras preparadas pela técnica de sol-gel formaram um material com composição química Ce<sub>0,55</sub>Zr<sub>0,45</sub>O<sub>2</sub>. Entretanto, as amostras preparadas por impregnação formaram uma solução sólida de óxidos de cério e zircônio contendo uma menor quantidade de zircônio na rede cristalina (Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>). Em outras palavras, a amostra preparada por impregnação obteve efetivamente apenas 60% do zircônio total adicionado à rede cristalina do óxido de cério. Este resultado é um indicativo de que houve a formação apenas parcial de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. Contudo, os resultados obtidos pela técnica de sol-gel revelaram que este método foi mais efetivo em promover a incorporação do zircônio à rede cristalina do óxido de cério.

A promoção do sistema cério-zircônio em catalisadores automotivos também foi avaliada por YAO e colaboradores (1997). Em suas análises, a alumina utilizada após a calcinação por 16 horas a 873 K, apresentou uma área superficial total em torno de 100 m<sup>2</sup>/g.

As amostras CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas pela técnica de co-impregnação. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce<sup>+3</sup> e Zr<sup>+4</sup>. As amostras foram preparadas com teores fixos de óxido de cério (em torno de 25%) e as relações molares de Ce/Zr utilizadas foram de 10, 5, 2 e 1, além de amostras contendo apenas CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Após a adição do óxido a base de cério-zircônio, as áreas superficiais totais das amostras ficaram em torno de 80 m<sup>2</sup>/g. Os resultados mostraram que foi possível obter uma solução sólida nas amostras Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas para x variando entre 0 e 0,5. Para valores de x superiores a 0,5, as quantidades de zircônio que foram efetivamente incorporadas à rede cristalina do óxido de cério não foram relatas neste trabalho. Os experimentos confirmaram também que a presença de zircônio na rede cristalina do óxido de cério inibe a reação entre o óxido de cério e a alumina e, consequentemente, o CeAlO<sub>3</sub> não foi detectado.

Portanto, a partir dos resultados obtidos por YAO et al. (1997) e KOZLOV et al. (2002), nota-se que existe uma certa incoerência nos resultados sobre a utilização da técnica de preparação por impregnação de catalisadores contendo o sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com relação Ce/Zr igual a 1. Além disso, em nenhum destes trabalhos há menção sobre a facilidade de dispersar o CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sobre a alumina utilizando diferentes técnicas de preparação.

FERNÁNDEZ-GARCIA e colaboradores (2000) também avaliaram as propriedades redox apresentadas pelo suporte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram preparadas pela técnica de microemulsão com 10 e 33 % em peso de Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce<sup>+3</sup> e Zr<sup>+4</sup>. As amostras foram calcinadas à 773 K por 2 horas e as áreas superficiais após calcinação foram de 186 m<sup>2</sup>/g para a amostra com 10% em peso do óxido misto e de 164 m<sup>2</sup>/g para a outra. Segundo os autores, a amostra com 10 % em peso obteve a formação de uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio com composição igual a Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>. Entretanto, o suporte contendo 33% em peso apresentou a formação de uma solução sólida heterogênea de composição Ce<sub>0,60</sub>Zr<sub>0,40</sub>O<sub>2</sub> ou seja, para esta amostra, ocorreu a formação de uma fase isolada de zircônio. Contudo, segundo os autores, mesmo com a formação de uma pequena fase isolada de óxido de zircônio na amostra contendo a maior concentração em peso do óxido misto, a técnica de microemulsão mostrou-se efetiva para a preparação de óxidos de cério e zircônio com excelentes propriedades redox e boa dispersão na superfície da alumina (observada por imagens de microscopia eletrônica). Ambas as amostras apresentaram a formação de partículas do óxido misto de cério e zircônio na faixa de 20 a 30 nanômetros com uma distribuição de tamanho de partículas estreita.

Porém, é importante ressaltar que este trabalho também não discute quantitativamente a influência da técnica de preparação na dispersão do CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sobre a alumina.

Na literatura, também existem alguns trabalhos de metais como Ni (YOUNG – SAM et al. (2003)) e Pd (DI MONTE et al. (2000), IGLESIAS-JUEZ et al. (2004)) que estudaram o comportamento do sistema CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diversas reações. No estudo realizado por YOUNG – SAM et al. (2003), a amostra Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada pela técnica de impregnação e testada para a reforma do metano a vapor. Neste estudo, a θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou área superficial igual a 167 m<sup>2</sup>/g após calcinação a 1173 K por 6 horas. Foram adicionados à alumina aproximadamente 5 % em peso de 1%CeO<sub>2</sub>-4%ZrO<sub>2</sub> e, os precursores utilizados foram nitrato de zircônio (Zr<sup>+4</sup>) e acetato de cério (Ce<sup>+3</sup>). Para a obtenção do catalisador, o suporte foi impregnado com 12% em peso de níquel utilizando nitrato de níquel como sal precursor. A amostra foi então calcinada à 823 K por 6 horas e, após o processo de calcinação apresentou uma área BET de 96 m<sup>2</sup>/g. Os resultados revelaram que o catalisador sofreu forte desativação e, segundo os autores a queda na conversão do metano e formação de H<sub>2</sub> e CO foi devida à cobertura parcial da superfície da alumina pelo Ce-ZrO<sub>2</sub> o que ocasionou em um maior contato entre o Ni e o θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecendo assim a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, os autores não revelaram se a técnica de impregnação foi capaz de promover ou não a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio composição Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>.

DI MONTE et al. (2000) estudou a utilização de catalisadores Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub>/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em processos automotivos de redução de NO pelo CO. O teor de Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> permaneceu constante (10% em peso) para todos os catalisadores preparados pela técnica de impregnação e os precursores utilizados foram nitratos de cério e zircônio para uma amostra de referência. Uma outra amostra de Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub>/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi fornecida pela Magneti Marelli, sem no entanto, revelar detalhes sobre sua preparação. A adição do metal nobre foi realizada por impregnação utilizando nitrato de paládio como sal precursor e o conteúdo do metal sofreu variação de 0,7 a 2,8 % em peso. As amostras foram então calcinadas à 773 K por 5 horas e, segundo os autores, os catalisadores apresentaram áreas superficiais em torno de 107 m<sup>2</sup>/g. As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram que no sistema Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> ocorreu a formação de uma solução sólida altamente dispersa sobre a alumina para a amostra desenvolvida pela Magneti Marelli (a preparação deste suporte não foi descrita). Entretanto, a composição nominal obtida não foi revelada pelos autores. Além disso, os catalisadores alcançaram alta atividade e estabilidade na redução de NO pelo CO em temperaturas

moderadas. Segundo os autores, este comportamento é atribuído à presença de Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup>, que é eficiente na redução do NO. Entretanto, a altas temperaturas a manutenção da atividade catalítica é fortemente dependente da dispersão do metal Pd. Apesar de reconhecerem as limitações da técnica de quimissorção de H<sub>2</sub> para catalisadores contendo óxidos a base de cério (devido à quimissorção no suporte), os autores usaram esta metodologia para avaliar a dispersão do Pd. Os resultados de tamanho médio de partícula de paládio foram comparados com os de DRX para teores metálicos mais elevados e mostraram uma boa correlação entre as duas técnicas.

A Tabela 2.2 faz um resumo dos dados e conclusões obtidos de diferentes trabalhos da literatura sobre o sistema CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 2.2: Dados e resultados obtidos por trabalhos na literatura sobre o sistema CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Autores	Sais precursores	Técnicas de preparação	Composição do Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> e % em peso na alumina	Solução sólida entre Ce/Zr
KOZLOV et al. (2002)	Nitratos Ce <sup>+3</sup> e Zr <sup>+4</sup>	Sol Gel Impregnação	Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> - 24% Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> - 24%	Sim Não
YAO et al. (1997)	Nitratos Ce <sup>+3</sup> e Zr <sup>+4</sup>	Impregnação	Ce/Zr: 10,5,2,1 - 25%	Sim (x ≤ 0,5)
FERNANDEZ-GARCIA et al. (2000)	Nitratos Ce <sup>+3</sup> e Zr <sup>+4</sup>	Microemulsões	Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> - 10% Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> - 33%	Sim Não
YOUNG – SAM et al. (2003)	Nitrato de Zr <sup>+4</sup> e acetato de Ce <sup>+3</sup>	Impregnação	Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> - 5%	Resultado não apresentado
DI MONTE et al. (2000)	Nitratos de Ce e Zr	Impregnação Magneti Marelli	Ce <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub> - 10% Ce <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub> - 10%	Não Sim

Entretanto, ainda não existem trabalhos sobre a utilização do sistema Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de oxidação parcial do metano. Porém, este catalisador pode ser uma boa alternativa a ser testada para esta reação. O metal platina é um poderoso sítio para a ativação do metano, e sabe-se que quanto maior a sua dispersão, melhor será a performance catalítica. O uso de um suporte como alumina pode propiciar uma boa dispersão da platina na superfície do suporte. Esta melhor dispersão metálica, aliada à habilidade de armazenar e doar oxigênio dos óxidos mistos de cério-zircônio podem ser fatores muito importantes na garantia de boa atividade e estabilidade do catalisador.

## 2.6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Catalisadores a base do óxido misto CeZrO<sub>2</sub> são muito usados em diversos processos industriais, especialmente em reações de oxidação total. Sendo assim, a literatura está repleta de trabalhos científicos correlacionando suas propriedades físicas e químicas à sua atividade catalítica. Diversas são as técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar estes catalisadores, porém, esta revisão aborda somente as técnicas utilizadas nesta dissertação.

### 2.6.1 – Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X permitem a identificação das fases cristalinas presentes no sólido analisado. Nesta técnica, um feixe de raios X incide sobre o sólido causando difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. Para um comprimento de onda específico  $\lambda$ , a rede cristalina fornece um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos. Com base nas posições dos picos, pode-se identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra.

Em catalisadores a base de óxidos mistos de cério e zircônio, a formação ou não de uma solução sólida é um fator muito relevante, pois as propriedades de armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este oxigênio são função da formação de uma solução sólida (HORI et al. 1998). Sabe-se, também, que os dados de parâmetro de rede cristalina do óxido de cério são eficazes na identificação da formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio, como pode ser observado no trabalho de HORI (1997). Foi realizado um estudo comparativo entre resultados da rede cristalina de compostos de referência, que foram anteriormente descritos na literatura, e amostras Ce-ZrO<sub>2</sub> preparadas pelas técnicas de precipitação e calcinação de acetatos de cério e zircônio, como pode ser observado na Figura 2.3. Observa-se que a semelhança dos parâmetros da rede cristalina da amostra precipitada e da amostra de referência (DUWEZ; ODELL (1950)) revela que ocorreu a formação de uma solução sólida de estrutura cúbica de Ce-Zr na amostra precipitada. Entretanto, os parâmetros da rede cristalina da amostra calcinada divergem fortemente da amostra de referência. Segundo a autora, este fato é um indício de que não ocorreu a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio.

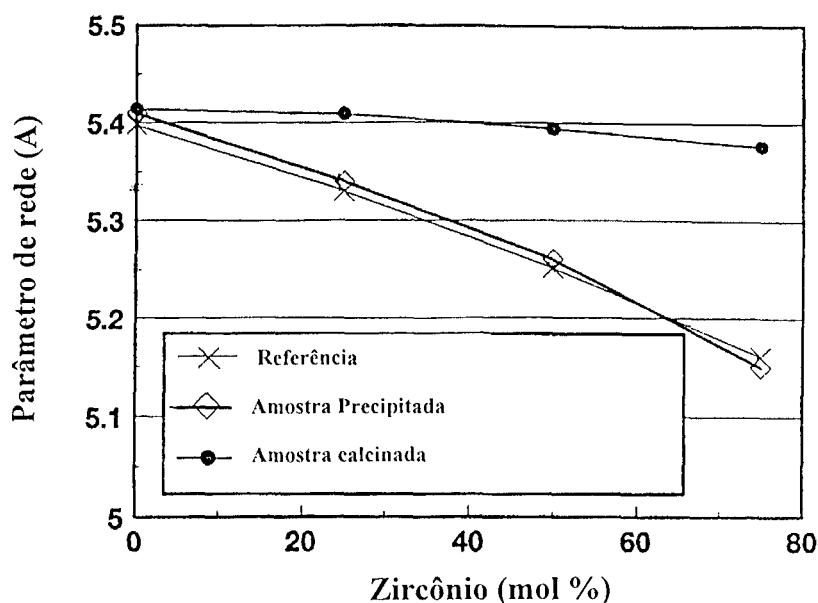


Figura 2.3: Parâmetros da rede cristalina do óxido de cério com fase cúbica, determinados por difração de raios-X de amostras preparadas pelas técnicas de precipitação e calcinação (HORI (1997)).

Estes resultados revelam que a técnica de preparação dos catalisadores é um fator muito importante para a formação ou não de uma solução sólida, pois sabe-se da literatura que existem algumas técnicas que não são capazes de formar óxidos mistos de cério e zircônio. Além disso, sabe-se também que nem sempre a solução sólida formada é homogênea. A literatura cita vários métodos de preparação de óxidos mistos de cério e zircônio, suportados ou não em alumina, tais como: (i) moinhos de bola de alta energia (TROVARELLI et al. 1997), (ii) impregnação, (iii) precipitação e (iv) calcinação dos sais precursores (HORI et al. 1998; KOZLOV et al. 2002), (v) técnicas de sol-gel (KOZLOV et al. 2002) e (vi) microemulsões (FERNÁNDEZ-GARCIA et al. 2000; FERNÁNDEZ-GARCIA et al. 2001). Nem todas estas técnicas promovem a formação de soluções sólidas de cério e zircônio e algumas que o fazem são dispendiosas ou de difícil execução.

MUROTA et al. (1993) estudaram soluções sólidas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  utilizando a técnica de difração de raios-X. As amostras foram preparadas por precipitação e calcinadas a  $900^\circ \text{C}$ . A composição foi variada entre 10 e 90 mol % de Ce. Os resultados de difração de raios-X mostraram que a fase cristalina de amostras com alta concentração de zircônio (85 e 93 mol %) correspondem a uma solução sólida tetragonal ( $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$ ). Mas, para amostras

contendo 50 mol % de  $\text{CeO}_2$  e 50 mol % de  $\text{ZrO}_2$  foram observados duas possíveis fases: uma tetragonal  $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$  e a outra cúbica  $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)$ . Porém, para amostras contendo menos que 30 mol % de  $\text{ZrO}_2$ , somente uma fase cúbica foi detectada.

FORNASIERO et al. (1995) também analisaram a formação de soluções sólidas de óxidos mistos de cério-zircônio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) utilizando a técnica de difração de raios-X. As amostras foram preparadas por calcinação a 1873 K partindo-se de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e variando-se a composição na faixa de 10 a 100 mol% de óxido de cério. Os resultados de difração de raios-X mostraram que as amostras que continham uma alta concentração de  $\text{CeO}_2$  (50-100 mol%) apresentaram somente soluções sólidas com estrutura cúbica, concordando com o trabalho de MUROTA et al. (1993). Entretanto, para amostras de mais baixa concentração de óxido de cério, ocorreu a formação de soluções sólidas de fases monoclínica e tetragonal.

HORI et al. (1998) estudaram o efeito da adição do óxido de zircônio na rede cristalina do óxido de cério, utilizando a técnica de difração de raios-X para analisar os diferentes catalisadores. Os suportes foram preparados em quatro diferentes composições:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ . Dois métodos foram utilizados para preparar as amostras. O primeiro método utilizado foi a precipitação de hidróxidos a partir de soluções aquosas de nitrato de cério (+4) e nitrato de zircônio. Os hidróxidos de cério e zircônio foram precipitados pela adição de excesso de hidróxido de amônio. O precipitado foi lavado com água destilada e calcinado a 773 K, por 1 hora. O segundo método de preparação utilizado foi a calcinação de uma mistura de acetato de cério e acetato de zircônio. A mistura Ce/Zr foi dissolvida em água destilada que foi, depois, evaporada. As amostras foram calcinadas à temperatura de 773 K, por 1h. A platina foi impregnada em todos os suportes, utilizando solução aquosa de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Na análise dos difratogramas obtidos dos catalisadores, os autores tomaram como base para a sua discussão os picos de maior intensidade:  $2\theta = 28,6^\circ$  e  $33,1^\circ$ , correspondentes à fase cúbica do  $\text{CeO}_2$ , e  $2\theta = 30,2$ ,  $34,5$  e  $35,3^\circ$  para a fase tetragonal do  $\text{ZrO}_2$  como pode ser observado na Figura 2.4, através das linhas tracejadas e sólidas respectivamente. Para o catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  eles observaram que a adição de 25% de zircônio não resultou em uma fase isolada de zircônio, mas os picos de cério foram deslocados de  $2\theta = 28,6^\circ$  para  $2\theta = 29^\circ$  e de  $2\theta = 33,1^\circ$  para  $2\theta = 33,5^\circ$ . De acordo com os autores, este deslocamento é um indicativo que ocorreram mudanças nos parâmetros da rede cristalina do óxido de cério, o que evidenciaria que o  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  formaram uma solução sólida. Este deslocamento do pico também foi observado para os demais catalisadores, o que indica mudanças nos parâmetros de rede e comprovam a formação de uma solução sólida.

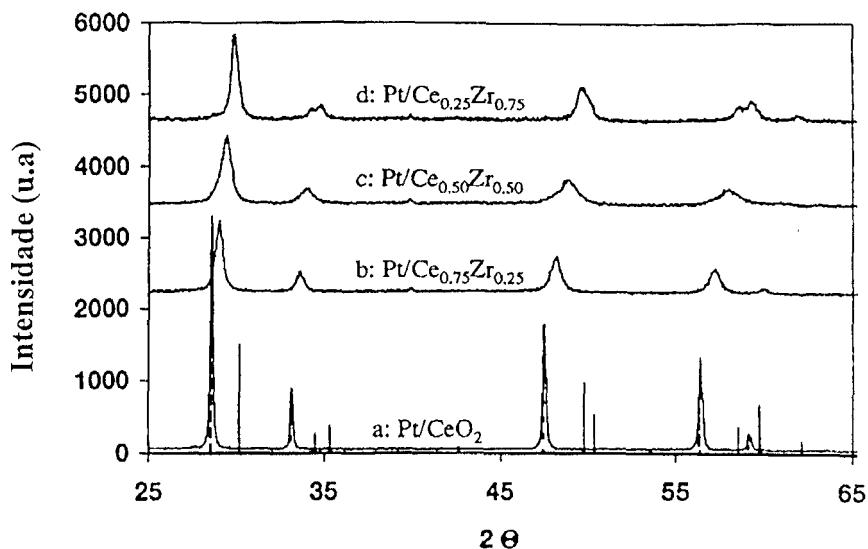


Figura 2.4- Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>x-1</sub>O<sub>2</sub> preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal.(HORI et al. 1998).

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados a partir da calcinação dos precursores pode ser visto na Figura 2.5.

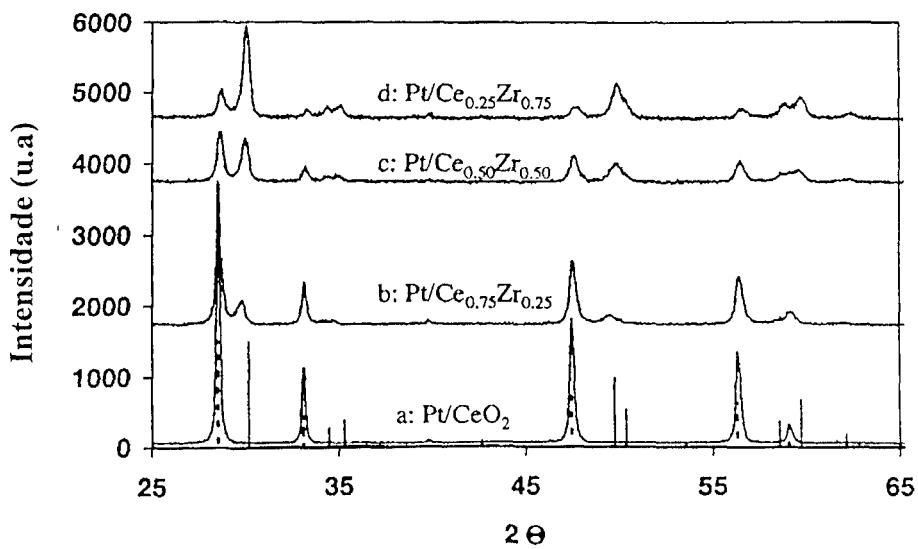


Figura 2.5 - Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>x-1</sub>O<sub>2</sub> preparados por calcinação dos precursores a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al. 1998).

Para o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> a adição de 25% de zircônio resultou em uma fase isolada de zircônio relativa ao pico observado na posição  $2\theta = 30,2^\circ$  e, também a presença de uma fase isolada de CeO<sub>2</sub> na posição  $2\theta = 28,6^\circ$ . A adição de maiores quantidades de zircônio aumentou a intensidade dos picos correspondentes ao ZrO<sub>2</sub> e a consequente queda na intensidade dos picos correspondentes à fase cúbica do CeO<sub>2</sub>. Não houve o deslocamento dos picos do óxido de cério, que permaneceram em  $2\theta = 28,6^\circ$  e  $2\theta = 33,1^\circ$ . Sendo assim, não houve a formação de uma solução sólida, pois, não ocorreram mudanças na rede cristalina do óxido de cério.

Estes resultados revelam que as condições experimentais utilizadas para preparar uma mistura de óxidos de cério e zircônio são importantes para obtenção, ou não, de uma solução sólida. FORNASIERO et al.(1995) observaram a formação de um solução sólida de óxido misto de cério e zircônio utilizando a técnica de calcinação em uma temperatura muito superior (1873 K) à utilizada por HORI et al. (1998). Portanto, para a técnica de calcinação, a temperatura em que será calcinada a amostra é um fator decisivo na obtenção de uma solução sólida

Resultados semelhantes foram obtidos por MATTOS et al. (2002), utilizando a mesma técnica de preparação de catalisadores por precipitação desenvolvida por HORI et al. (1998). A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases obtidas nos suportes ZrO<sub>2</sub> e em Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados na Figura 2.6. Observa-se que a adição de 75 % de CeO<sub>2</sub> causou o surgimento de picos  $2\theta = 29,0^\circ$  e  $2\theta = 33,5^\circ$ , que indicam que o zircônio foi incorporado à rede cristalina do CeO<sub>2</sub> formando uma solução sólida de fase cúbica.

A técnica de difração de raios-X também foi utilizada em um trabalho que estudou a promoção de catalisadores automotivos pelo sistema cério-zircônio (YAO et al.(1997)). Os autores utilizaram uma alumina que após a calcinação por 16 horas à 873 K, apresentou uma área superficial total em torno de 100 m<sup>2</sup>/g. As amostras CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas pela técnica de impregnação e calcinadas a 400°C por 4 horas. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce<sup>+3</sup> e Zr<sup>+4</sup>. As amostras foram preparadas com teor de óxido de cério em torno de 1500 μmol de CeO<sub>2</sub> por grama de alumina e as relações molares de Ce/Zr utilizadas foram de 10, 5, 2 e 1, além de amostras contendo apenas CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Após a adição do óxido a base de cério-zircônio, as áreas superficiais das amostras ficaram em torno de 80 m<sup>2</sup>/g.

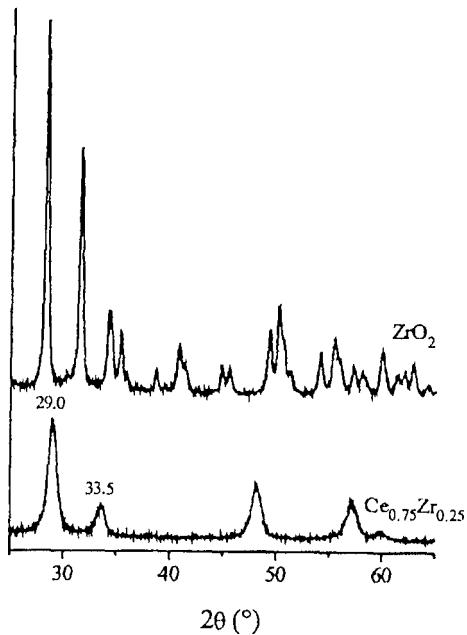


Figura 2.6- Difratograma de raios - X dos suportes  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (MATTOS et al. (2002))

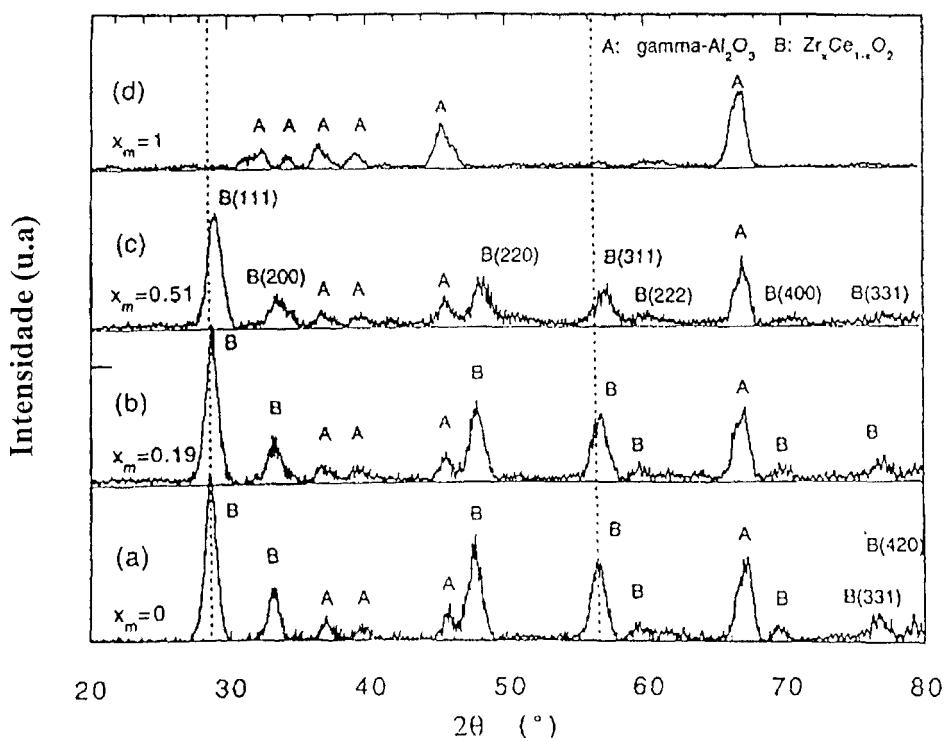


Figura 2.7: Difratograma de raios - X das amostras  $\text{ZrO}_2(x)\text{-CeO}_2(y)\text{/Al}_2\text{O}_3$ : (a)  $x=0$ ,  $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $x=300 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ ,  $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $x=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ ,  $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $x=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$ ,  $y=0$ . (YAO et al. (1997)).

Observa-se pelos difratogramas apresentados na Figura 2.7 que a adição do óxido de cério ou cério-zircônio ou zircônio sobre a alumina ocasionou uma diminuição da intensidade dos picos de alumina (pico de maior intensidade em torno de  $2\theta = 68^\circ$ ). Pode-se também notar que apesar das amostras conterem uma concentração de óxido de cério-zircônio menor do que a da alumina, os picos referentes ao óxido de cério-zircônio apresentaram maior intensidade do que os picos referentes à alumina. Comportamento semelhante foi observado para as amostras contendo óxido de cério ou óxido de zircônio. Isto pode ser devido à baixa cristalinidade da alumina. Os resultados revelaram também que uma solução sólida da amostra  $Zr_xCe_{1-x}O_2/Al_2O_3$  foi identificada apenas para  $x$  variando de 0 a 0,5.

### 2.6.2- Redução à Temperatura Programada

Outra técnica bastante utilizada para caracterização de catalisadores é a redução à temperatura programada (TPR). Por meio desta análise é possível conhecer a natureza das fases óxidas presentes (precursoras do catalisador), o grau de redução e o grau de interação entre elas. Esta técnica consiste em submeter o catalisador a uma atmosfera redutora, geralmente uma mistura contendo hidrogênio (2 a 5% em volume) e Hélio ou Argônio (95 a 98%), elevando-se a temperatura a uma taxa determinada (5 a 10 K/min). À medida que a temperatura se eleva, a amostra começa a se reduzir, o que pode ser acompanhado monitorando-se o consumo de hidrogênio e obtendo-se, então, o perfil de redução de um catalisador. O grau de redução da amostra pode ser calculado através da quantificação do consumo de hidrogênio.

YAO e YU YAO (1984) utilizaram a técnica de redução à temperatura programada para caracterizar amostras de  $CeO_2$  com diferentes áreas superficiais e amostras de óxido de cério suportados em alumina. A caracterização foi feita com e sem a presença de metais nobres (Pt e Rh). Os resultados para três amostras de óxido de cério com diferentes áreas superficiais são mostrados na Figura 2.8. Observa-se que apenas dois picos são observados em todos os perfis. O maior consumo de hidrogênio foi em aproximadamente 1023 K e o menor em torno de 773 K. Pode-se notar que quanto menor a área superficial menor o consumo de hidrogênio a baixas temperaturas, já que nesta região ocorre a redução apenas do óxido de cério superficial. Sendo assim, amostras com menores áreas possuem menor redução à temperaturas mais baixas, pois possuem menor fração de óxido de cério superficial. Já a altas temperaturas, ocorre a redução do óxido de cério mássico:

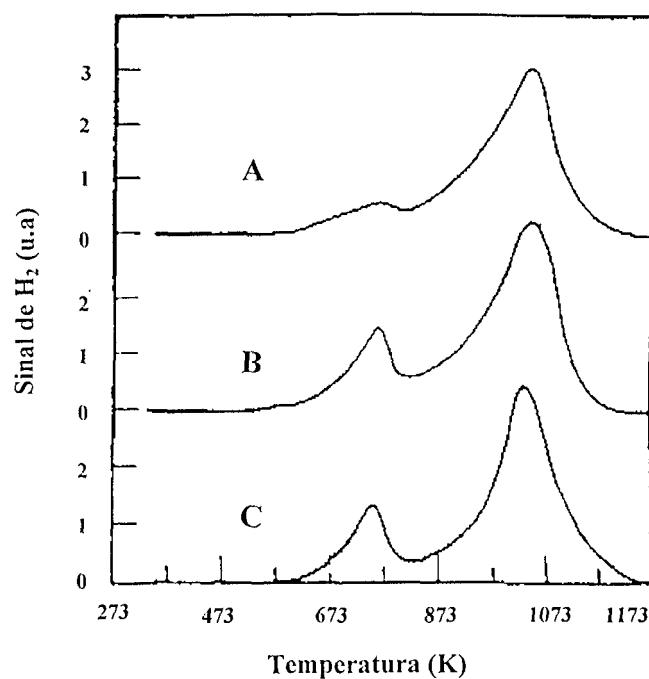


Figura 2.8: Perfis de TPR de amostras de  $\text{CeO}_2$ : (A)  $\text{CeO}_2$  (Área BET:  $\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ ); (B)  $\text{CeO}_2$  (Área BET:  $\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ); (C) (amostra (B) reoxidada a  $200^\circ\text{C}$ ). (YAO; YU YAO (1984))



A Figura 2.9 mostra os perfis de TPR de amostras contendo várias composições de óxido de cério suportado em alumina. Em comparação com a Figura 2.8, observa-se que o teor de óxido de cério afeta apenas o pico de consumo de hidrogênio a altas temperaturas, pois com o aumento da concentração de óxido de cério, os picos observados a altas temperaturas tornam-se cada vez maiores. De acordo com os autores, os largos picos de redução observados a partir de 803 K são referentes à redução do oxigênio superficial do óxido de cério. Entretanto, a retirada do oxigênio do interior das partículas (bulk) só é observada em amostras com alta concentração de óxido de cério (perfis C, D e E). Outro pico observado a 1123 K, em amostras com alta concentração de óxido de cério, é atribuído à remoção do oxigênio compartilhado entre  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  na interface entre o óxido de cério “bulk” e a alumina. Já um pequeno pico de redução em torno de 373 K, que diminui com o aumento da concentração de óxido de cério, pode ser atribuído a uma pequena remoção do oxigênio existente nos sítios da alumina.

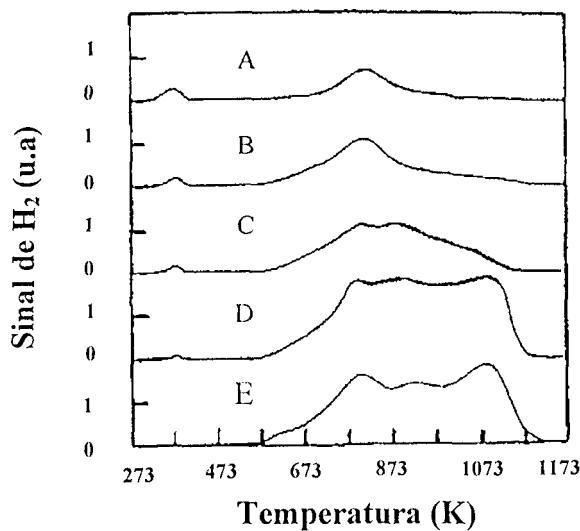


Figura 2.9: Perfis de TPR das amostras de  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (B) 2,04%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (C) 6,14%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (D) 11,7%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (E) 21,6%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . (YAO; YU YAO (1984).

O efeito da adição de metais nobres nos perfis de redução das amostras de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é apresentado na Figura 2.10. Tanto as amostras contendo Pt quanto Rh apresentaram múltiplos picos de redução na faixa de temperatura entre 373 e 573 K, ao invés de um único pico como foi observado para as amostras de óxido de cério não suportado. De acordo com os autores, este fato é devido a promoção da redução do óxido de cério pelo metal nobre, ou seja, existe uma efetiva interação metal-suporte. No perfil C, que mostra o catalisador Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , observou-se uma maior quantidade de picos de redução a baixas temperaturas com menor intensidade. Com relação aos picos de redução a temperaturas mais elevadas, observou-se apenas uma diminuição da intensidade quando se comparou o perfil A e B que são amostras de Pt e Rh suportados em óxido de cério mássico.

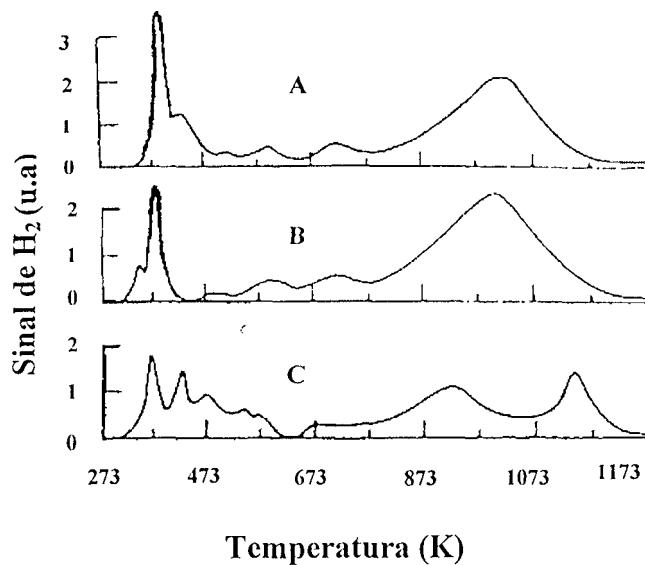


Figura 2.10: Perfis de TPR : (A) 3% Rh/CeO<sub>2</sub>; (B) 3% Pt/CeO<sub>2</sub>; (C) 2,4% Pt/22,8%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YAO; YU YAO (1984))

Esta técnica também foi utilizada por MUROTA et al. (1993) para caracterizar amostras de CeZrO<sub>2</sub> preparadas por precipitação. Neste trabalho, a composição do óxido misto foi variada de 10 a 90 mol%. As análises de TPR mostraram que a redução a baixa temperatura aumentava com o aumento da concentração de zircônio como pode ser observado na Figura 2.11. Verifica-se um consumo de hidrogênio à temperatura de aproximadamente 1073 K na amostra 1 (CeO<sub>2</sub>). Mas, com o aumento gradativo da concentração de zircônio, observa-se um aumento da intensidade do consumo de hidrogênio à temperaturas mais baixas (2-5), em torno de 773 K. Por meio destes resultados, observa-se que a adição de zircônio a rede cristalina do óxido de cério facilita a redução do óxido de cério à mais baixa temperatura. Estes resultados foram confirmados também por FORNASIERO et al. (1995), utilizando catalisadores de Rh suportados em óxido misto de cério e zircônio em diferentes composições. Segundo os autores, todas as amostras foram preparadas pela técnica de calcinação a 1873 K. Seus resultados são mostrados na Figura 2.12.

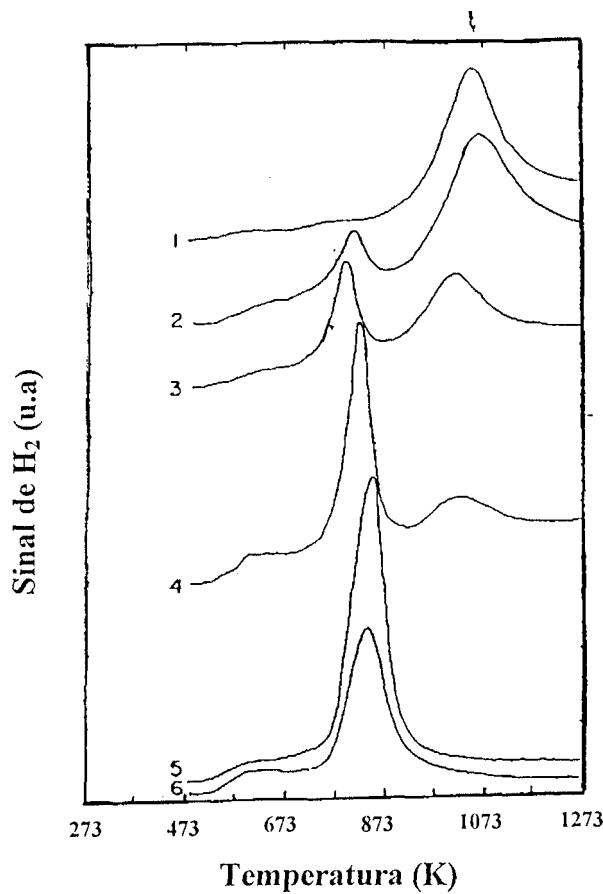


Figura 2.11- Perfis de TPR do óxido misto de cério-zircônio. (1)  $\text{CeO}_2$ ; (2) 90 $\text{CeO}_2$ -10 $\text{ZrO}_2$ ; (3) 70 $\text{CeO}_2$ -30 $\text{ZrO}_2$ ; (4) 50 $\text{CeO}_2$ -50 $\text{ZrO}_2$ ; (5) 15 $\text{CeO}_2$ -85 $\text{ZrO}_2$ ; (6) 7 $\text{CeO}_2$ -93 $\text{ZrO}_2$  (mol %) (MUROTA et al. (1993))

De acordo com os autores, os picos de consumo de hidrogênio a temperaturas mais baixas, em torno de 300 K, devem estar associados à redução de pequenas e grandes partículas  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Porém, os picos de consumo de hidrogênio a altas temperaturas (acima de 500 K) estão associados com a redução do suporte. No primeiro perfil, referente ao catalisador  $\text{Rh/ZrO}_2$ , observou-se apenas um pico em torno de 300 K que é correspondente à redução do óxido de cério. A partir do segundo perfil de TPR, a concentração de óxido de cério nas amostras foi gradativamente aumentada. Para estes perfis, pode-se observar a formação de um pico em torno de 700-750 K que foi atribuído ao consumo de hidrogênio para a redução do óxido de cério. Observou-se também que, com o aumento da concentração do óxido de cério, o pico de redução a 700-750 K tornou-se cada vez maior. Entretanto, a partir de uma razão molar Ce-Zr de 0,6-0,4 (perfil 8) ocorreu a diminuição do pico à 700-750 K e o aumento do consumo de hidrogênio em aproximadamente 1100 K. Os autores atribuem essa modificação nesses perfis de TPR à baixa concentração de zircônio. Isso porque é o zircônio

que possui a propriedade de modificar a rede cristalina do óxido de cério favorecendo assim a retirada do oxigênio e a consequente redução do suporte a mais baixa temperatura. Portanto, se a concentração de zircônio diminuir a níveis menores que 0,4 (perfis 8-12) o consumo de hidrogênio diminui à temperatura mais baixa.

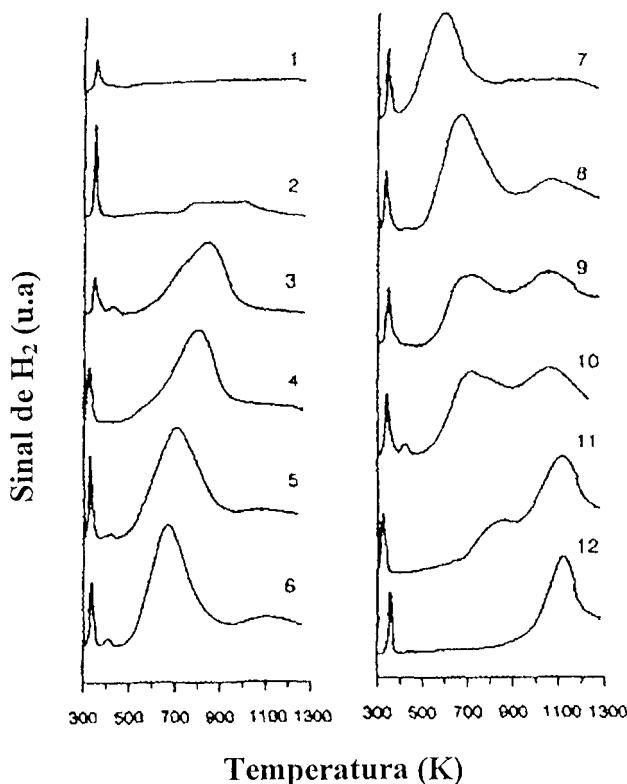


Figura 2.12: Perfis de TPR de Rh suportado em  $\text{CeO}_2$  e contendo diferentes razões de  $\text{Ce}/\text{Zr}$ : (1)  $\text{Rh}/\text{ZrO}_2$ ; (2)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ ; (3)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ ; (4)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ ; (5)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ ; (6)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (tetragonal); (7)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (cúbico); (8)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ; (9)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ; (10)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ; (11)  $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ ; (12)  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ . (FORNASIERO et al. ((1995))

MATTOS et al. (2002) caracterizaram os suportes  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e os catalisadores de platina suportados nestes materiais pela técnica de TPR, utilizando uma mistura de 5 % de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  e uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Os resultados são observados na Figura 2.13. No suporte  $\text{ZrO}_2$ , foi observada uma pequena redução em torno de 931 K. Já o suporte  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  apresentou um grande consumo de  $\text{H}_2$  a 854 K e um pequeno consumo a 1150 K. Para o catalisador Pt/ $\text{ZrO}_2$ , foi observado um consumo de hidrogênio a 477 K que foi

atribuído à redução do  $\text{PtO}_2$ , e a 659 K, que foi atribuído à redução do suporte promovido pela presença do metal Pt (KASPAR et al. (1999)). O catalisador  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  apresentou um alto consumo de  $\text{H}_2$  a 489 K. Observa-se que, os catalisadores  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{Pt/ZrO}_2$  exibiram picos de redução a uma temperatura muito mais baixa do que os suportes  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Além disto, o consumo de  $\text{H}_2$  apresentado pelos catalisadores  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{Pt/ZrO}_2$  foram muito maiores do que os correspondentes à redução apenas dos suportes  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Através destes resultados, conclui-se que a adição de Pt promove uma maior redução do suporte em temperaturas mais baixas ( YAO ; YU YAO (1984)).

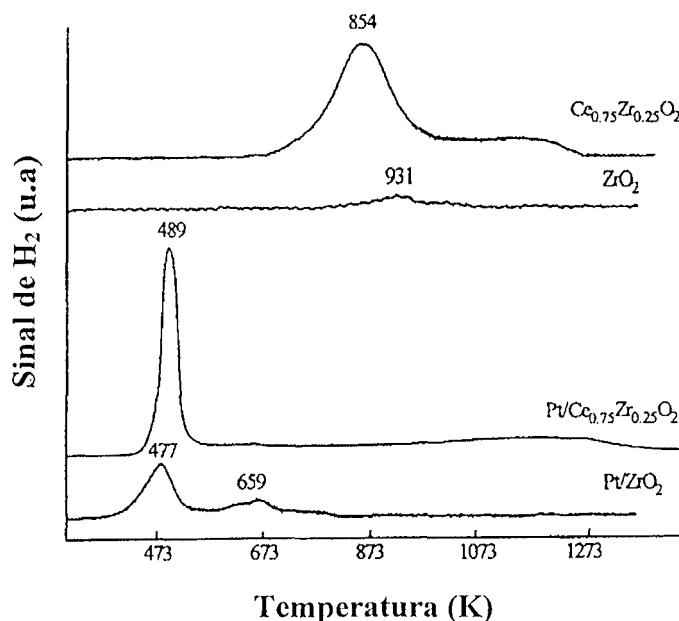


Figura 2.13- Perfis de TPR dos suportes  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  e dos catalisadores  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  e  $\text{Pt/ZrO}_2$  (MATTOS et al. (2002)).

### 2.6.3- Espectroscopia na região do infravermelho de $\text{CO}_2$ adsorvido (IV de $\text{CO}_2$ )

A radiação infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético entre o visível e o microondas. O infravermelho, ao atingir as moléculas, de um determinado material produz espectros característicos. Este fato pode ser utilizado para fins analíticos comparando o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida. A correlação pico a pico constitui boa prova de identidade, visto ser muito pouco provável que dois

compostos diferentes tenham o mesmo espectro no infravermelho, à exceção de pares enantiômeros.

A radiação no infravermelho de freqüência menor do que aproximadamente  $100\text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas espectrais. Porém, a radiação infravermelha de freqüência na faixa de  $10.000 - 100\text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, mas o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. As freqüências características podem variar muito devido à interações complexas entre os grupos nas moléculas. Porém, a posição exata da banda de absorção revela detalhes importantes da estrutura. De acordo com SMITH (1999), existem áreas identificadas para o exame preliminar dos espectros de alguns grupos funcionais, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Relação dos grupos funcionais com suas posições na região do infravermelho SMITH (1999).

Posição da banda em $\text{cm}^{-1}$	Grupo Funcional
3500 – 3200	O-H ou N-H
3200 – 2800	C-H
2250 – 1600	C≡N ou C≡C
< 1000	C=C, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Existem muitos trabalhos na literatura que utilizam a técnica de espectroscopia na região do infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido para caracterização de catalisadores (BENSALEM et al. (1995); OTSUKA et al. (1998); DULARENT et al. (2000); MONTEIRO et al. (2001)). No entanto, um dos mais relevantes para este trabalho foi o artigo publicado por FRETY et al. (1995). Os autores apresentaram um estudo sobre infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido para amostras de CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas amostras CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram utilizadas as seguintes concentrações de CeO<sub>2</sub>: 6,5; 13,4; 21 % em peso. Todas as amostras foram calcinadas a 673K e a técnica de infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido foi utilizada para

caracterizar as amostras na faixa de 1100-1900 cm<sup>-1</sup>. O espectro após a dessorção de CO<sub>2</sub> para alumina pura é apresentado na Figura 2.14. O espectro de IV do CO<sub>2</sub> adsorvido na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelou bandas em 1648, 1483 e 1235 cm<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, essas bandas são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos. A amostra CeO<sub>2</sub> exibiu bandas em 1570, 1505 e 1355 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas à vibração de carbonatos e carboxilatos (Figura 2.15). Através destes resultados observa-se que as bandas em 1648 cm<sup>-1</sup> e 1235 cm<sup>-1</sup>, detectadas na Figura 2.14 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura), não foram observadas nas amostras de CeO<sub>2</sub> puro. Isto significa que as bandas a 1648 cm<sup>-1</sup> e 1235 cm<sup>-1</sup> correspondem à adsorção do CO<sub>2</sub> apenas na superfície da alumina. Entretanto, de acordo com os autores, a banda em 1648 cm<sup>-1</sup> não pode ser utilizada como referência, pois sofre interferência de outras bandas gerando assim grande imprecisão nos resultados. Contudo, a banda em 1235 cm<sup>-1</sup> não apresenta nenhuma interferência e por isso pode ser utilizada como uma medida quantitativa da superfície da alumina livre em amostras contendo o CeO<sub>2</sub>. Na tentativa de entender melhor este efeito, os autores realizaram, também, a adsorção de CO<sub>2</sub> para três amostras com composições variadas de CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,5, 13,4, 21 % de cério em peso) como pode ser observado na Figura 2.16.

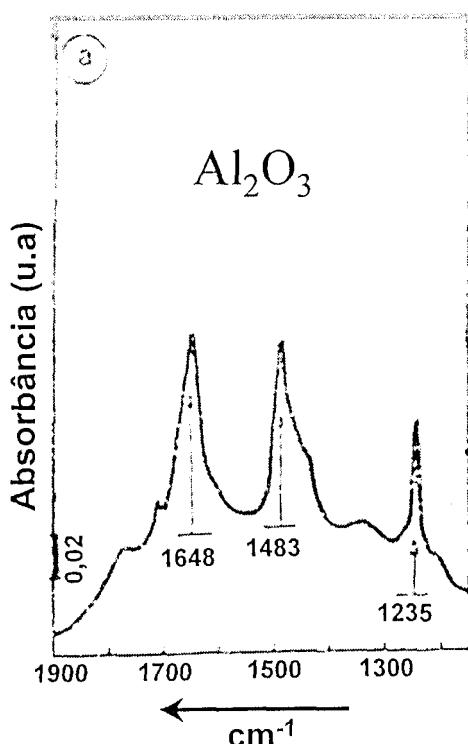


Figura 2.14 – Espectro na região do IV após a dessorção de CO<sub>2</sub> para amostra de alumina pura (FRETY et al.(1995)).

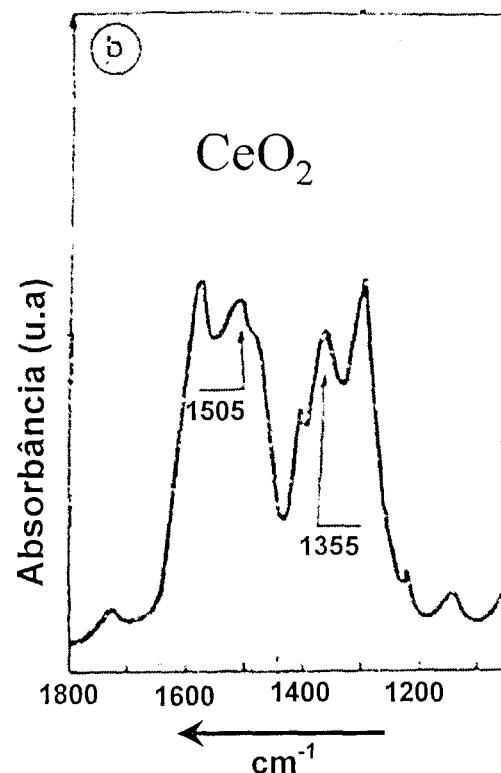


Figura 2.15- Espectro na região do IV após a dessorção de CO<sub>2</sub> para amostra de cério puro (FRETY et al. (1995)).

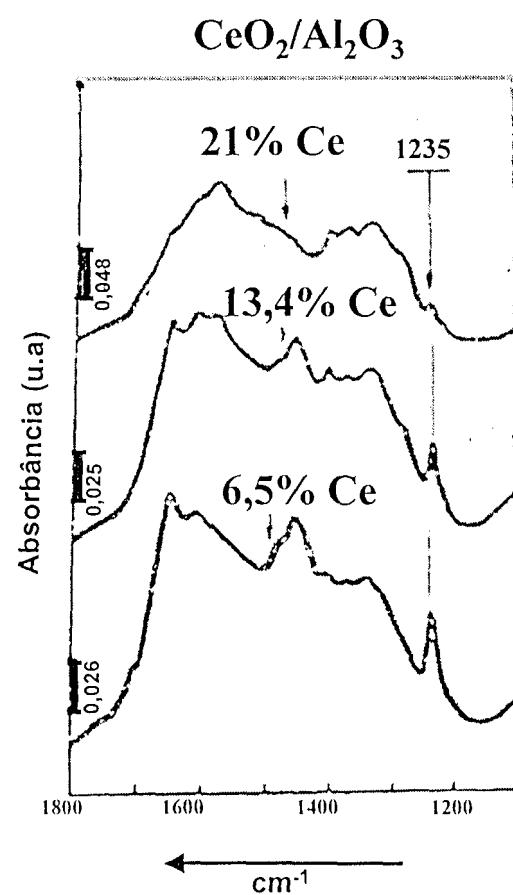


Figura 2.16- Espectro na região do IV após adsorção de CO<sub>2</sub> em amostras de CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo diferentes teores de CeO<sub>2</sub> (FRETY et al. (1995)).

Verifica-se que a intensidade da banda a  $1235\text{ cm}^{-1}$  variou em função da concentração de óxido de cério depositado na alumina. O aumento da concentração de óxido de cério levou a uma diminuição da intensidade desta banda. Os autores sugerem que a densidade ótica desta banda pode ser usada como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério. Os resultados apresentados graficamente acima estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Valores de densidade ótica da banda  $1235\text{ cm}^{-1}$  após adsorção de  $\text{CO}_2$ .

Amostra	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densidade ótica por g alumina
$\text{Al}_2\text{O}_3$	107	2,4
6,5% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	102	1,2
13,4% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	101	0,8
21% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	92	0,3
$\text{CeO}_2$	127	0

Infelizmente, o trabalho de FRETY e colaboradores (1995) não apresentou resultados de espectroscopia na região do infravermelho de  $\text{CO}_2$  adsorvido em materiais como o óxido de zircônio e óxidos mistos de cério-zircônio. Porém, FINOCCHIO et al. (1999) apresentaram um estudo sobre o infravermelho de espécies como C-H, CO e  $\text{CO}_2$ , dentre outras, oriundas da adsorção de metanol à temperatura ambiente em materiais como  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Segundo os autores, as espécies carbonáceas apresentaram picos de adsorção apenas nas faixas de 1000-1200, 1300-1500 e 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Por meio deste resultado, pode-se afirmar então que na posição da banda  $1235\text{ cm}^{-1}$  tanto as amostras contendo o óxido de zircônio como óxidos de cério-zircônio não apresentarão bandas nesta região. Este resultado é um indicativo de que em amostras que contêm  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , os valores de densidade ótica da banda na posição  $1235\text{ cm}^{-1}$  podem realmente ser utilizados como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério-zircônio ou óxido de zircônio.

#### 2.6.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC, do inglês oxygen storage capacity) é uma técnica de caracterização muito utilizada em catalisadores automotivos. Para que estes catalisadores trabalhem com uma alta eficiência de eliminação de poluentes é

necessário uma relação ar/combustível de 14,6 (TAYLOR, 1984). Este ponto corresponde ao perfeito balanço entre os compostos oxidantes e redutores na exaustão, permitindo a completa conversão do CO e hidrocarbonetos mal queimados para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e dos óxidos de nitrogênio para N<sub>2</sub>. O fato de um automóvel trabalhar em regime transiente torna difícil a manutenção da relação ar/combustível em 14,6. Para isto, existem sistemas de controle como a injeção eletrônica que ajudam a manter esta relação em torno deste valor. Outro fator que a indústria automotiva encontrou para manter esta relação ar/combustível em torno de 14,6 foi a adição do óxido de cério ao catalisador. O óxido de cério é capaz de mudar rapidamente entre os estados de oxidação Ce<sup>+3</sup> e Ce<sup>+4</sup> de acordo com a atmosfera em que está presente. Assim, se a atmosfera é oxidante, ele passa rapidamente de Ce<sup>+3</sup> para Ce<sup>+4</sup> e vice-versa, se a atmosfera for redutora. Esta propriedade de “armazenar” oxigênio em atmosfera oxidante ou “doar” oxigênio em atmosfera redutora é chamada capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio.

A técnica de OSC é utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio de catalisadores contendo óxido de cério. Por meio desta técnica, é possível analisar a quantidade de oxigênio que o catalisador pode armazenar ou doar. Entretanto, existem vários fatores que influenciam o valor desta medida: o grau de dispersão do óxido de cério; a presença de metal e a sua respectiva dispersão; pressão parcial dos reagentes e temperatura da medida.

A importância de se avaliar o poder de redução do óxido de cério em outras reações além das encontradas na atmosfera automotiva foi relatada recentemente em um trabalho de OTSUKA et al. (1998). Os autores estudaram catalisadores à base de óxido de cério para a reação de oxidação parcial do metano e mostraram que é possível converter metano para gás de síntese com temperaturas variando entre 823 e 1073 K. Neste trabalho, conclui-se que o oxigênio da rede cristalina do CeO<sub>2</sub> é utilizado na primeira etapa da reação de acordo com a equação abaixo:



O óxido de cério, parcialmente reduzido é, então, re-oxidado usando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em uma segunda etapa, formando CO e H<sub>2</sub> de acordo com as reações:



De acordo com este trabalho, observa-se que a capacidade de doar oxigênio do óxido de cério pode ser um fator muito importante no processo de produção de gás de síntese. E a

técnica de OSC é uma medida que está relacionada com o poder do óxido de cério de “doar” oxigênio para a superfície catalítica. Esta propriedade desempenha um importante papel em evitar o acúmulo de espécies carbonáceas evitando a desativação e, consequentemente, mantendo a atividade e a estabilidade durante a reação de oxidação parcial do metano como foi descrita por MATTOS et al. (2002).

A redutibilidade de catalisadores também foi estudada por MATTOS et al. (2002) utilizando a técnica de OSC. Neste trabalho, foram testados os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> e os resultados são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H<sub>2</sub> puro a 773K e medidas realizadas a 723 K. (MATTOS et al. (2002)).

Catalisadores	OSC (μmoles de O <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0
Pt/ZrO <sub>2</sub>	8,5
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	625,6

Segundo os autores, a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) do catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> é consideravelmente mais alta do que dos catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este alto valor de OSC pode ser atribuída à incorporação do ZrO<sub>2</sub> à rede cristalina do óxido de cério. A presença de zircônio aumenta a quantidade de vacâncias presentes na rede cristalina do óxido de cério, levando a maiores valores de OSC.

## 2.6.5 – Dispersão Metálica

Várias são as técnicas utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores: microscopia eletrônica, difração de raios – X, quimissorção de gases como H<sub>2</sub> e CO. Entretanto, estas técnicas apresentam algumas limitações. A técnica de difração de raios-X é capaz de avaliar a dispersão metálica, porém é necessário que o catalisador possua alto teor de metal. A técnica de microscopia eletrônica, é de difícil execução no caso de catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> e CeZrO<sub>2</sub>, já que não existe contraste suficiente entre a Pt e os suportes. Já a técnica de quimissorção baseia-se na quimissorção seletiva de um determinado gás na superfície metálica. Os gases mais utilizados para estas medidas são hidrogênio e monóxido de carbono. Porém o CO e o H<sub>2</sub> podem ser adsorvidos tanto no metal quanto no óxido de

cério, gerando assim imprecisão no resultado de dispersão metálica (PANTU;GAVALAS, 2002).

Sendo assim, têm-se utilizado reações modelo que possam avaliar a dispersão metálica de catalisadores a base de cério. A desidrogenação do cicloexano pode ser uma boa alternativa, já que reações insensíveis à estrutura têm sido utilizadas como técnica de caracterização de catalisadores com baixo teor metálico e também, catalisadores que possuam interação metal - suporte. Uma reação insensível à estrutura é aquela cuja a freqüência de rotação (TOF) é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos (BOUDART et al. (1966); ZOTIN, (2001)). Sendo assim, nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos. A reação de desidrogenação do cicloexano possui esta propriedade e portanto pode ser utilizada para avaliar a dispersão metálica em catalisadores a base de óxido de cério.

A desidrogenação catalítica do cicloexano consiste na formação de benzeno e hidrogênio:



Esta reação é largamente estudada pois apresenta a vantagem de não gerar reações secundárias, produzindo apenas benzeno e hidrogênio. A reação é efetuada na faixa de temperatura de 520 K a 580 K. À temperaturas mais baixas que a faixa utilizada, o equilíbrio termodinâmico é deslocado para a reação reversa, enquanto que a altas temperaturas a conversão é muito elevada impedindo a idealização do reator diferencial, além de implicar na formação excessiva de coque, causando desativação do catalisador (ARANDA, 1993).

MATTOS e colaboradores (2003) utilizaram a reação de desidrogenação do cicloexano para determinar a dispersão da platina em catalisadores contendo o óxido misto de cério e zircônio. Primeiramente, a reação foi feita em catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes valores de dispersão determinados por quimissorção de hidrogênio. Foi gerada, então, uma relação entre os valores de taxa de reação e a dispersão dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, essa relação foi utilizada para a determinação dos valores de dispersão dos catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub> a partir dos dados de taxa. Os valores de taxa de reação e de dispersão obtidos para todos os catalisadores são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 2.5: Valores da taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K e valores de dispersão determinados através dessa reação (MATTOS et al. (2003)).

Catalisador	Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO <sub>2</sub>	0,116	27
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,062	13
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	0,090	20
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	0,119	28

O catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> foi o que obteve o menor valor de dispersão. Já os catalisadores Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentaram valores de dispersão semelhantes.

LOPES et al. (2003) realizaram um estudo sobre o efeito da adição de Índio sobre catalisadores Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em reações de desidrogenação de alcanos. Segundo os autores, os valores de TOF da reação de desidrogenação do ciclohexano ficam em torno de 3 s<sup>-1</sup>, mostrando que esta reação se comporta realmente como uma reação insensível à estrutura. Além disso, a média dos valores da energia de ativação obtidos foi de 30 ± 5 Kcal/mol, que é consistente com valores já apresentados na literatura (SOMORJAI, (1994)).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores e nos testes catalíticos, detalhando os materiais e os equipamentos que foram utilizados. As condições usadas nos experimentos de caracterização das amostras são também descritas. Os experimentos foram realizados no Laboratório do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

#### 3.1-FONTES

- Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores:

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (Aldrich) – PM=548,23 g/gmol

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (Merck Chemicals) – PM=231,22 g/gmol ; d = 1,450 g/cm<sup>3</sup> ; solução em ácido nítrico contendo 35 % (pp)

$\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth) – PM = 35,05 g/gmol

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Aldrich) – PM = 410 g/gmol

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa- 257) – PM = 102 g/gmol

- Reagentes para o teste catalítico:

- Hidrogênio (99,99%)
- Nitrogênio (99,99%)
- Metano (99,99%)
- Oxigênio (99,99%)
- Hélio (99,99%)

- Gases para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores

- Hélio ultrapuro (99,99%) da White Martins;
- Hidrogênio ultrapuro (99,99%) da White Martins;
- Mistura gasosa contendo 2% de  $\text{H}_2$  em Argônio da White Martins;
- Nitrogênio ultrapuro (99,99%) da White Martins;

- Ar sintético da IBG Gases Especiais.
- Equipamentos:
  - Reatores de leito fixo em “U”de vidro pirex e quartzo;
  - Fornos de cerâmica;
  - Fornos de vidro;
  - Saturador;
  - Banho termostatizado TE-184
  - Termopares tipo K, da Ecil;
  - Programadores de temperatura Therma;
  - Estufa;
  - Bomba de vácuo para lavagem de reatores;
  - Cromatógrafo a gás, modelo CG 3500;
  - Cromatógrafo a gás, modelo Agilent 6890;
  - Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
  - Quantsorb Jr. (Medida de área específica)
  - Difratômetro de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
  - EspectrômetroMagna 750-Nicolet.

## 3.2-PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

### 3.2.1-Preparação dos suportes

Foram preparados catalisadores de platina suportados em óxido de cério, alumina e diferentes composições do óxido misto de cério-zircônio em alumina. Antes do processo de preparação dos suportes, a alumina (Degussa) foi pré calcinada a 1173 K por 6 horas, a fim de estabilizar a área superficial.

Os precursores usados para a obtenção dos suportes  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram o nitrato amoniacal de Ce(+4) e o nitrato de zircônio. Todos esses suportes foram preparados pela técnica de impregnação seca, exceto os suportes  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que também foram preparados pela técnica de

precipitação. É importante ressaltar que, todos os catalisadores, independente do método de preparação utilizado, continham aproximadamente 14% em peso de óxido de cério ou óxido misto de cério-zircônio sobre a alumina. Este valor foi calculado com o intuito de formar uma monocamada de suporte sob a superfície da alumina.

A técnica de precipitação do óxido de cério e do óxido misto de cério-zircônio na alumina consistiu em adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio e da alumina na proporção desejada. Durante a etapa de adição do NH<sub>4</sub>OH, a solução aquosa dos precursores e alumina estava sob agitação constante, com o intuito de se garantir que a alumina estivesse suspensa na solução dos nitratos de Ce e Zr. Após este procedimento, o precipitado foi lavado com água deionizada e calcinado em mufla a 1073 K, por 4 horas. O procedimento foi seguido de acordo com o reportado por Hori et al.(1998).

Entretanto, a técnica de impregnação seca utiliza um volume de solução dos precursores igual ao volume de poros do suporte. Para determinar este volume, foram feitos, previamente, medidas do volume de poros da alumina pela adição de água destilada, seguida de mistura utilizando um gral e pistilo. O volume de poros obtido para este suporte após a calcinação a 1173K foi de 1 mL/g. Para a impregnação propriamente dita, preparou-se uma solução aquosa dos precursores de cério e/ou de zircônio em concentrações apropriadas para alcançar os teores desejados utilizando uma quantidade de água suficiente para preencher os poros da alumina. Esta solução foi misturada cuidadosamente à alumina e homogeneizada utilizando o gral e pistilo. A mistura foi então, colocada na estufa por 24 horas à temperatura de 383 K. Após este procedimento, os suportes foram calcinados em mufla a 1073 K, por 4 horas.

Portanto, os suportes relacionados com as técnicas de preparação utilizados neste trabalho estão especificados a seguir:

- CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (precipitação e impregnação)
- Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (precipitação e impregnação)
- Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (impregnação)
- Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (impregnação)

### 3.2.2-Impregnação da Pt nos suportes

A técnica utilizada para impregnação do metal nos suportes foi a impregnação seca, utilizando uma solução aquosa contendo o sal precursor  $H_2PtCl_6$ . O teor de platina adicionado em todos os suportes foi de 1,5% em peso de platina. Este teor foi escolhido para que se pudesse comparar a dispersão metálica com as obtidas em catalisadores de cério-zircônio mássicos existentes na literatura (MATTOS et al. (2002 e 2003)). Após a impregnação, as amostras foram secas em estufa, a 373 K, e calcinadas sob fluxo de ar, a uma vazão de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 5 K/min até alcançar a temperatura final de 673K, e mantida por 2 horas.

## 3.3- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para o melhor entendimento do desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização, tais como: difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho do  $CO_2$  adsorvido (IV de  $CO_2$ ), medida da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), redução à temperatura programada (TPR) e reação de desidrogenação do cicloexano, que permitiram qualificar e quantificar as propriedades físicas e químicas dos catalisadores.

### 3.3.1- Área Superficial (BET)

As áreas superficiais dos catalisadores foram determinadas pelo método de BET no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. dotado com um detector de condutividade térmica, sendo as medidas feitas em sistema dinâmico a temperatura de 77 K. Antes das medidas de adsorção, as amostras foram previamente secas em fluxo de hélio a 423 K, durante 16 h. A massa utilizada nas análises foi de 300 mg para todos os catalisadores.

### 3.3.2- Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas no laboratório do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK $\alpha$  (1,540 Å). As análises de difração foram realizadas utilizando duas condições diferentes: (i) entre  $2\theta = 27$  a  $32^\circ$ , as análises foram feitas usando um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de contagem de 10 segundos por passo. (ii) entre  $2\theta = 25$  a  $65^\circ$ , as análises foram feitas usando um passo de  $0,04^\circ$  e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Estas análises foram utilizadas para identificar as fases presentes no óxido misto de cério-zircônio.

### 3.3.3 - Espectroscopia na região do infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido (IV de CO<sub>2</sub>)

As análises de IV de CO<sub>2</sub> adsorvido foram feitas em um equipamento Nicolet modelo Magna 560 no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro. As pastilhas continham em torno de 20 mg de suporte. Antes das análises, as amostras foram tratadas sob vácuo a 773 K, durante 1 hora, em uma unidade de vidro. Em seguida, foram submetidas a um tratamento sob fluxo de ar sintético (30mL/min) nesta mesma temperatura durante 30 min. Foram, então, tratadas sob vácuo, por 30 min, e em seguida resfriado a temperatura ambiente e coletado o espectro. Após esse pré-tratamento, foi feita a adsorção de CO<sub>2</sub> a pressão de 10 Torr e a temperatura ambiente, durante 30 minutos. Em seguida, foi feita a remoção do excesso sob alto vácuo, por 5 min e, novo espectro foi realizado. A amostra foi novamente submetida à alto vácuo, por 1 hora, e um novo espectro do CO<sub>2</sub> adsorvido foi registrado a temperatura ambiente. Este procedimento foi o mesmo utilizado por FRETY et al. (1995).

### 3.3.4 - Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

A técnica de OSC é utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio de catalisadores contendo óxido de cério. As medidas de OSC foram realizadas em um microreator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar, no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram reduzidas em fluxo de H<sub>2</sub> puro a 773 K,

por 1 hora, e depois aquecidas a 1073 K sob fluxo de He. A seguir, as amostras foram resfriadas até 723 K e uma mistura de 5%O<sub>2</sub>/He foi passada através do reator. Este procedimento foi o mesmo utilizado por MATTOS et al. (2002). O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto do reator foi determinado pela mudança do gás novamente para 5%O<sub>2</sub>/He. Após a análise, foram injetados pulsos de N<sub>2</sub> para se fazer uma determinação da quantidade de oxigênio consumida pelo catalisador a partir de uma calibração prévia do aparelho.

### 3.3.5-Redução à Temperatura Programada (TPR)

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de 300mg. Primeiramente, os catalisadores foram aquecidos sob fluxo de He puro (30mL/min), da temperatura ambiente até 423 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, ficando nesta temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada sob fluxo de He puro e, posteriormente, submetida à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2% de H<sub>2</sub> em argônio, a uma vazão de 30mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura por meio de um espectrômetro de massas (modelo Omnistar) no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para a determinação da quantidade de hidrogênio consumido foram injetados pulsos de hidrogênio antes e após o TPR.

### 3.3.6-Desidrogenação do Cicloexano

A mistura reacional foi obtida pela passagem de uma corrente de H<sub>2</sub> através de um saturador contendo cicloexano, a 295 K (razão H<sub>2</sub>/cicloexano =12/1). O hidrogênio foi usado como gás de arraste a fim de evitar altas conversões do cicloexano em benzeno e hidrogênio, uma vez que esta reação é reversível. A composição desta mistura é determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador, que foi mantida constante pela camisa externa do mesmo, considerando-se o sistema ideal em equilíbrio. Estas análises foram realizadas no

laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A reação foi processada em um reator tubular de vidro na forma de U e operada a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um pequeno forno de vidro de forma cilíndrica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura. A análise da composição da mistura gasosa na saída do reator foi feita por um cromatógrafo a gás (modelo CG 3500), equipado com um detector de condutividade térmica. Todas as condições cromatográficas estão descritas no ANEXO. Inicialmente, os catalisadores foram secos pela passagem de fluxo de hélio, a uma vazão de 30 mL/min, sob uma taxa de aquecimento de 10 K/min, até atingir a temperatura final de 423 K, permanecendo constante nesta temperatura durante 30 min. Em seguida, o leito catalítico foi resfriado sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente. Após este procedimento, os catalisadores (10 mg) foram, então, reduzidos sob H<sub>2</sub> puro, a uma taxa de 10 K/min até 773 K, sendo mantidos nesta temperatura durante 1 hora. A temperatura utilizada para reduzir o catalisador durante a sua ativação nos testes de desidrogenação de cicloexano foi inferior à utilizada na reação de oxidação parcial do metano (1073 K). Esta diferença de temperatura não interferiu nos resultados de dispersão metálica pois, de acordo com STAGG-WILLIAMS et al. (2000), o uso de diferentes temperaturas (773 e 1073 K) na ativação de catalisadores Pt/CeZrO<sub>2</sub> não afeta significativamente o grau de aglomeração das partículas do metal platina.

Após a redução, o reator foi resfriado até 523 K e, em seguida, isolado. O arraste do cicloexano pelo hidrogênio no saturador foi iniciado, com o ajuste da vazão para se obter 100 mL/min e permitir que a mistura reacional passe pelo reator (ARANDA, 1993).

Conhecendo-se a composição e a vazão da corrente gasosa efluente do reator, calculou-se, a taxa de reação de desidrogenação do cicloexano a cada temperatura.

### 3.4-Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia (Rio de Janeiro-RJ) a fim de verificar o desempenho dos catalisadores na reação de oxidação parcial do metano.

Todas as condições experimentais foram as mesmas utilizadas por MATTOS et al. (2002). Um esquema da unidade experimental está apresentado na Figura 3.1

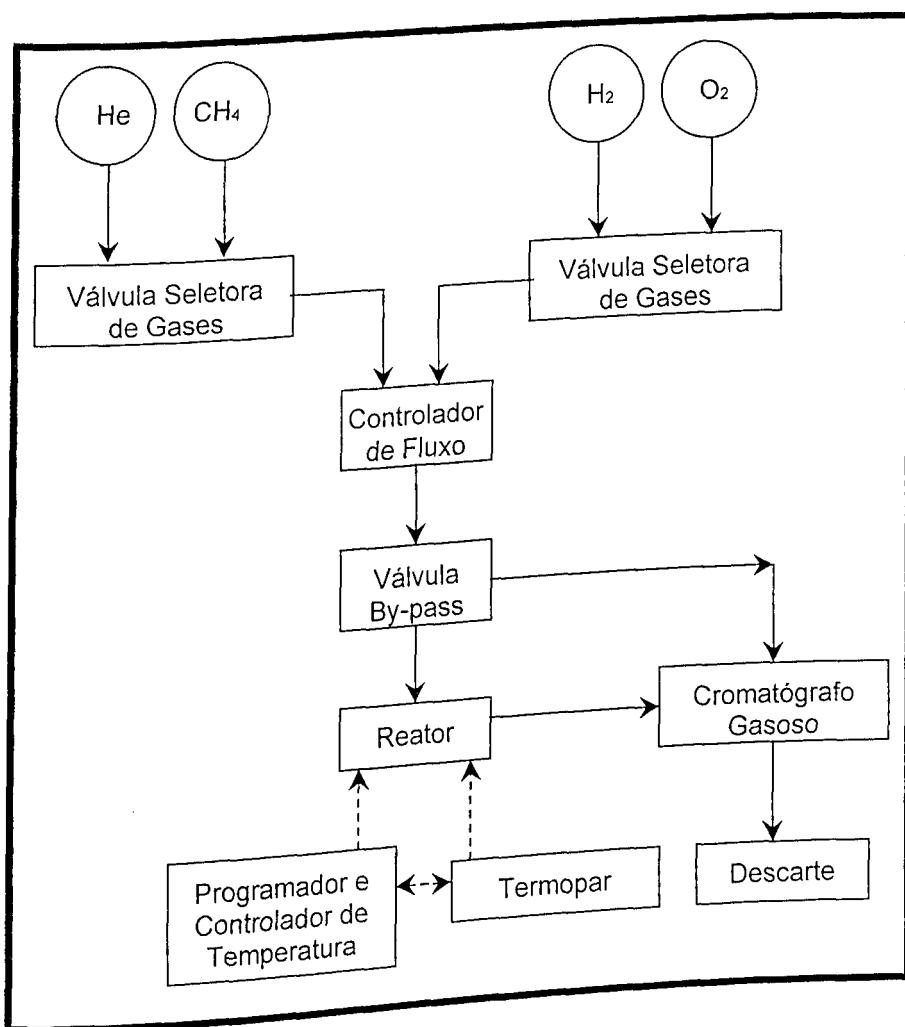


Figura 3.1- Esquema da unidade de testes catalíticos.

### 3.4.1-Pré-Tratamento do Catalisador

Este procedimento teve como objetivo promover a redução do óxido de platina. Esta etapa foi realizada com hidrogênio puro a uma vazão de 30 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, da temperatura ambiente até à temperatura de 773K, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. Em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob nitrogênio puro.

### 3.4.2 – Reação de Oxidação Parcial do Metano

A reação foi, então, realizada à temperatura de 1073 K, utilizando-se uma velocidade espacial igual a  $260\text{ h}^{-1}$ . A mistura reagente tinha uma relação CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub> de 2:1 que é a apropriada para a reação de oxidação parcial do metano (MATTOS et al. (2002)). A vazão total utilizada foi de 100 mL/min. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás (Agilent 6890) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010 (Chrompack). As condições cromatográficas estão descritas no ANEXO.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1- EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

Estes resultados são referentes à primeira etapa desta dissertação de mestrado cujo objetivo foi avaliar o efeito do método de preparação de catalisadores Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na performance frete a reação de oxidação parcial do metano.

#### 4.1.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

##### 4.1.1.1 – Área superficial BET

As medidas de área superficial de algumas amostras foram obtidas pelo método de BET. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (porosa - 1g/1mL), após a calcinação a 1173 K, foi determinada a área igual a 74 m<sup>2</sup>/g. Os catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) apresentaram áreas superficiais iguais a 70 e 72 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Comparando as áreas dos catalisadores e o suporte alumina, nota-se que os resultados não foram muito distintos, indicando, assim, que a adição de platina e dos óxidos a base de óxido de cério, independente da técnica de preparação utilizada, não ocasionou grandes diferenças nas áreas superficiais.

##### 4.1.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar a formação de uma solução sólida nos catalisadores de platina suportados em Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por dois métodos de preparação diferentes: precipitação e impregnação. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.1.

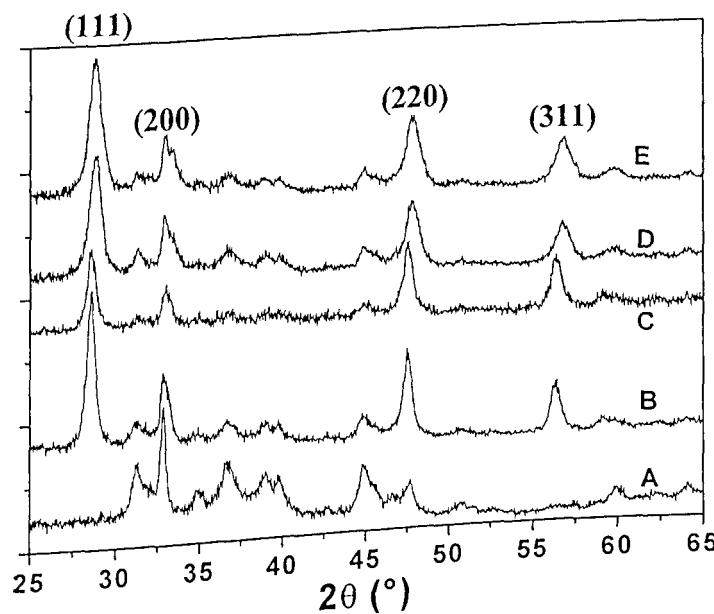


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores: A: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B: Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp); C: Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp); D: Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp); E: Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp). Varredura realizada entre  $2\theta = 25$  a  $65^\circ$ .

A Figura 4.1 mostra os resultados obtidos entre as posições de  $2\theta$  de 25 a  $65^\circ$ . A amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) apresentou apenas os picos característicos da  $\gamma$ -alumina, sendo que o de maior intensidade foi detectado na posição de  $2\theta = 32,8^\circ$ . A adição de óxido de cério ao sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B e C) acarretou o aparecimento de novos picos de difração. Além dos picos analisados na amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), foram observadas as linhas da fase cúbica do óxido de cério ((JCPDS – 4-0593). Nesses difratogramas (B e C), o pico de maior intensidade ocorre na posição  $2\theta = 28,6^\circ$  que é referente ao óxido de cério. Os difratogramas (D) e (E), relativos aos catalisadores contendo óxidos de cério e zircônio preparados por diferentes métodos, apresentaram resultados muito semelhantes entre si. Para ambas as amostras, ocorreu um deslocamento dos picos relativos ao óxido de cério para posições  $2\theta$  mais elevadas, de  $2\theta = 28,6^\circ$  para  $2\theta = 28,8^\circ$ . No intuito de analisar melhor estes deslocamentos, foram realizadas novas medidas de difração de raios X com varredura mais lenta (posição  $2\theta = 27$  a  $33^\circ$ ) que estão mostradas na Figura 4.2.

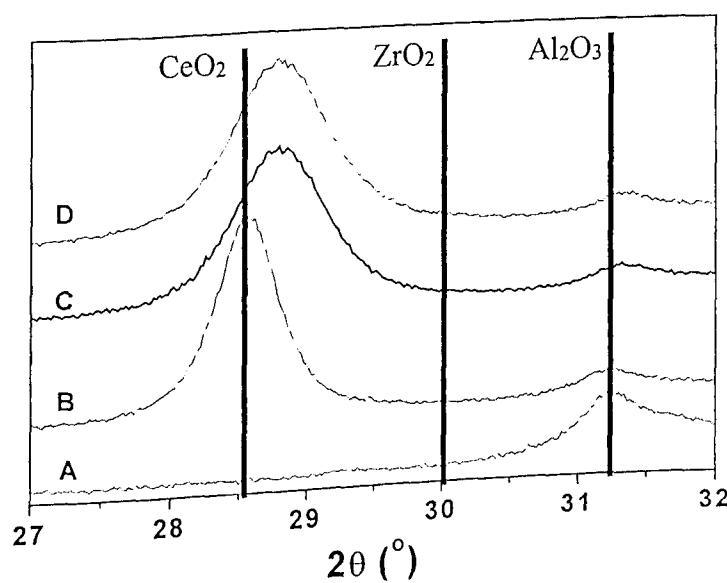


Figura 4.2 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores: A: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B: Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp)  
C: Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp); D: Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp).

A amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) apresentou somente um pico em  $2\theta = 31,2^\circ$  atribuído à  $\gamma$ -alumina. A amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (B) apresentou, além do pico em  $2\theta = 31,2^\circ$ , um outro na posição  $2\theta = 28,6^\circ$ . Este pico é característico da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS – 4-0593). Para os catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnação ou por precipitação houve um deslocamento do pico principal da posição  $2\theta = 28,6^\circ$  para  $2\theta = 28,8^\circ$ . Estes picos foram mais largos do que os detectados para a amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, nenhum pico de difração referente ao zircônio foi detectado. Os tamanhos médios de partícula das amostras contendo cério-zircônio foram estimados usando o pico relativo a difração (111) através da equação de Scherrer (KLUG, ALEXANDER 1974). Os resultados foram de 120 Å para as amostras Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), e 110 Å para as amostras Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), respectivamente, indicando assim que a técnica de preparação não afetou significativamente o tamanho médio dos cristais.

A Figura 4.3 mostra uma comparação dos parâmetros de rede obtidos para catalisadores mássicos Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, suportes Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> obtidos na literatura (DUWEZ, ODELL (1950); HORI (1997)) e de uma estimativa do parâmetro de rede feita

através da posição do pico relativo à difração (111) do óxido de cério para a amostra Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp).

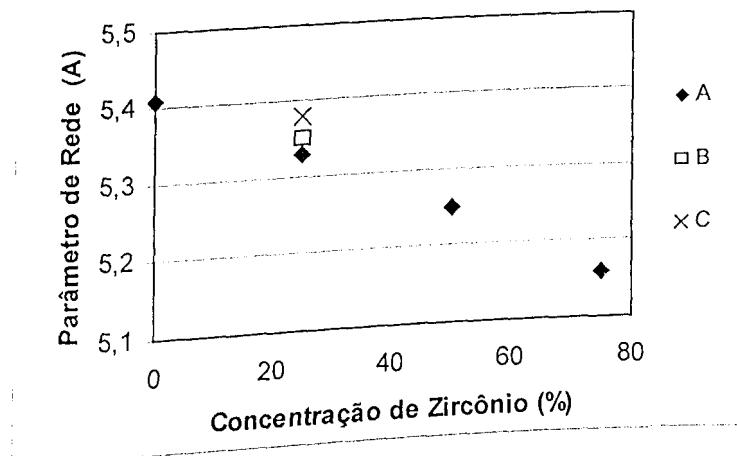


Figura 4.3: Dados do parâmetro de rede das amostras A: Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (DUWEZ; ODELL (1950)), B: Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (HORI (1997)) e o C: Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp).

Os resultados de DUWEZ e ODELL (1950) revelam que para óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) puro com estrutura cúbica o parâmetro de rede é 5,41 Å. Entretanto, para uma relação Ce/Zr igual a 3 (Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>), o parâmetro de rede medido foi de 5,34 Å. HORI (1997) utilizando catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> obteve a medida de 5,35 Å de parâmetro de rede. Contudo, os resultados desta tese mostram que para o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o valor do parâmetro de rede foi estimado em torno de 5,37 Å. Este valor é um indicativo de que ocorreu modificação no parâmetro de rede do óxido de cério mas, apenas uma parte do zircônio adicionado foi incorporado à rede do CeO<sub>2</sub>.

Resultados similares foram obtidos por KOSLOV et al.(2002) com amostras cério-zircônio (relação Ce/Zr igual a 1) suportado em alumina e preparado pelas técnicas de impregnação e sol-gel. De acordo com os autores, a menor intensidade dos picos é devido a uma maior dispersão ou grau de desordem do óxido misto. Neste mesmo trabalho, os autores sugeriram, baseados na posição do pico do óxido de cério (111) dos dados JCPDS, que as amostras preparadas pela técnica de sol-gel formaram um material com composição química Ce<sub>0,55</sub>Zr<sub>0,45</sub>O<sub>2</sub>. Entretanto, as amostras preparadas por impregnação formaram uma solução sólida de cério e zircônio contendo uma menor quantidade de zircônio(Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>).

Utilizando o mesmo procedimento de KOSLOV et al. (2002), pode-se concluir que as amostras preparadas por impregnação e precipitação nessa dissertação formaram uma solução sólida com composição de  $\text{Ce}_{0.82}\text{Zr}_{0.18}\text{O}_2$ . Este resultado indica que nem todo o zircônio adicionado foi incorporado à rede do  $\text{CeO}_2$ . No entanto, não foi identificada a presença de uma fase isolada de zircônio. Considerando que a composição nominal do óxido misto de cério-zircônio preparado neste trabalho era  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , isto significa que 72% do zircônio adicionado foi incorporado à rede cristalina do óxido de cério. Contudo, a amostra impregnada preparada por KOSLOV et al.(2002), obteve efetivamente 60% do zircônio total adicionado ao óxido de cério. Este fato provavelmente ocorreu devido aos diferentes precursores de óxido de cério utilizados. Nessa dissertação, o precursor de óxido de cério foi o  $\text{Ce}^{+4}$   $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  enquanto que no trabalho do KOSLOV et al.(2002), foi utilizado o  $\text{Ce}^{+3}$   $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$ . De acordo com LETICHEVSKY et al. (2004),  $\text{Ce}^{+4}$  em solução apresenta-se como um complexo aniónico, enquanto que o  $\text{Ce}^{+3}$  como um cátion hidrolisado. Esta diferença de cargas beneficia a proximidade do ânion  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  e do cátion zirconila ( $\text{ZrO}^{2+}$ ), o que poderia facilitar a formação de uma solução sólida após a calcinação.

A literatura também cita outros trabalhos envolvendo óxidos mistos de cério-zircônio com as mais diversas aplicações (MUROTA et al.(1993), YAO et al.(1997), HORI et al.(1998), FERNANDEZ-GARCIA et al.(2000), NORONHA et al. (2001), MATTOS et al.(2002), DONG et al.(2002)). No caso do estudo de YAO e colaboradores (1997), foi investigada a utilização do sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em catalisadores automotivos. As amostras foram preparadas por impregnação e a técnica de DRX foi empregada para identificar a formação de uma solução sólida entre  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Em catalisadores frescos, foi identificada a formação de uma solução sólida  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  de estrutura cúbica apenas para x variando de 0–0,5. Entretanto, as análises de mudanças no parâmetro de rede indicaram que a concentração de zircônio na rede cristalina do óxido de cério foi menor do que a composição nominal de zircônio adicionado à amostra. Sendo assim, uma fase isolada de zircônio foi observada, sugerindo que uma quantidade de óxido de zircônio estava dispersa sobre a superfície da alumina. Para amostras envelhecidas por hidrotratamento, duas composições de óxido misto  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  foram identificadas. A primeira foi a originalmente observada nas amostras frescas, com estrutura cúbica e a segunda fase foi uma solução sólida  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  contendo uma maior concentração de zircônio quando comparada à fase cúbica. Sua estrutura aproxima-se da estrutura tetragonal do  $\text{ZrO}_2$  à medida que a concentração de zircônio aumenta. Segundo os autores, a sinterização do óxido de zircônio altamente disperso presente nas amostras frescas pode ser responsável pelo crescimento dessa segunda fase durante o

processo de envelhecimento. Além disso,  $\text{CeAlO}_3$  não foi detectado em nenhuma amostra contendo zircônio. Isto sugere que mesmo que o zircônio esteja disperso em uma fase separada e não inserido na rede cristalina do óxido de cério, ele foi capaz de inibir a reação entre o  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.1.3- Espectroscopia na Região do Infravermelho de $\text{CO}_2$ Adsorvido (IV de $\text{CO}_2$ )

Os espectros de IV de  $\text{CO}_2$  são mostrados na Figura 4.4, e os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 4.1 a seguir.

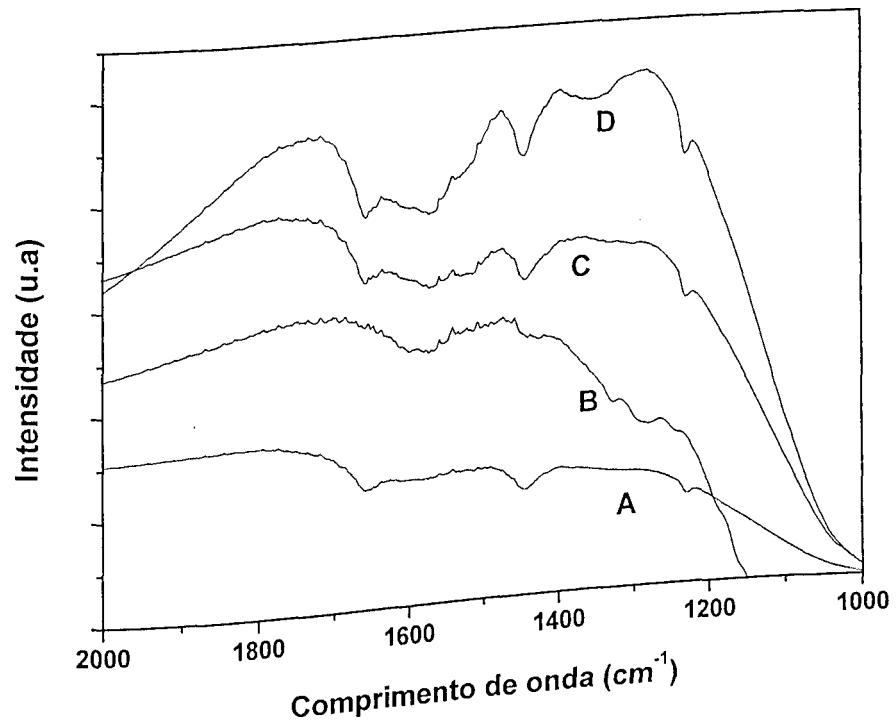


Figura 4.4: Espectros na região do infravermelho de  $\text{CO}_2$  adsorvido das amostras: A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B:  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (x10); C:  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (pp)(x10); D: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (imp) (x10).

Tabela 4.1 – Densidade ótica da banda  $1235 \text{ cm}^{-1}$  apóis adsorção de  $\text{CO}_2$

Amostras	Densidade Ótica/galumina	Área de alumina livre do óxido de cério (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24,56	100
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	16,57	67
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	2,38	10
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	20,06	82
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	15,59	63

A figura 4.4 mostra os espectros de IV de CO<sub>2</sub> adsorvido nos comprimentos de onda entre 1200 a 1800 cm<sup>-1</sup>, onde foram observadas as bandas de maior intensidade. As bandas em 1648, 1483 e 1235 cm<sup>-1</sup>, de acordo com FRETY e colaboradores (1995), são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos adsorvidas na superfície da alumina. Contudo, dentre todas essas bandas, a de 1235 cm<sup>-1</sup> foi analisada para todos os catalisadores. Isso porque, de acordo com a literatura (FRETY et al.(1995)), esta banda corresponde à adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície da alumina e, sendo assim, os valores de densidade ótica desta banda podem ser usados como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério.

Os resultados mostraram que a adição dos óxidos de cério e de cério-zircônio provocaram uma diminuição dos valores de densidade ótica, independentemente do método de preparação utilizado. Entretanto, esta queda foi mais acentuada nas amostras preparadas por impregnação. Este resultado mostra que ocorreu o depósito desses óxidos na superfície da alumina. A amostra CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) apresentou o menor valor de densidade ótica dentre todas as analisadas. Este fato indica que este suporte apresentou a maior área de alumina coberta. As amostras CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) e CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) apresentaram valores intermediários de densidade ótica, enquanto que Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) o maior valor. Comparando os resultados obtidos para as amostras Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), observou-se que aquela preparada por precipitação apresentou a menor área de alumina coberta. Este fato é uma indicação de que, durante a preparação por precipitação, parte do óxido misto de cério-zircônio poderia estar se formando como uma fase separada ao invés de se precipitar na superfície da alumina, ou que no método de precipitação houve a formação de grandes partículas de óxido de cério e zircônio ao invés de um maior recobrimento da alumina como na impregnação. No entanto, os resultados de tamanho médio de partícula obtidos por difração de raios-X mostraram que não existe uma grande diferença entre as duas amostras que contêm zircônio. Portanto, pode-se concluir que a técnica de precipitação propiciou a formação de partículas do óxido misto fora da superfície da alumina.

#### 4.1.1.4 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

Os resultados das análises de OSC são apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênioapós redução em H<sub>2</sub> puro a 773K e medidas reslizadas a 723K.

Amostras	OSC ( $\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	63
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	391
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	215
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	179

Os resultados obtidos nas análises de OSC mostraram que somente os catalisadores que possuíam cério apresentaram capacidade de armazenamento de oxigênio. De acordo com a literatura (YAO,YAO (1984), YAO et al.(1997), HORI et al.(1998), OTSUKA et al.(1998), o óxido de cério é um material capaz de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica. Isto porque, a estrutura do óxido de cério permite a rápida formação de óxidos não estequiométricos entre CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeO<sub>1,5</sub>) dependendo da atmosfera presente. Para meios oxidantes, o oxigênio é rapidamente incorporado à rede cristalina, formando CeO<sub>2</sub>. Em atmosferas redutoras, o oxigênio é retirado da rede (gerando vacâncias), formando CeO<sub>1-x</sub>. Além disso, diversos trabalhos da literatura (FORNASIERO et al. (1995), YAO et al.(1997), HORI et al. (1998), FERNÁNDEZ-GARCIA et al. (2000), KOZLOV et al. (2002)) demonstraram que a presença de zircônio na rede cristalina do óxido de cério aumenta sua reduibilidade e, consequentemente, a sua capacidade de armazenar oxigênio. Os dados obtidos no presente trabalho também confirmaram os resultados da literatura pois a adição de zircônio ao óxido de cério aumentou o consumo de oxigênio das amostras preparadas por precipitação. No entanto, este benefício da adição de zircônio não foi observado para as amostras preparadas por impregnação. Provavelmente, este fato ocorreu devido à excelente cobertura da alumina (IV de CO<sub>2</sub> adsorvido) pelo óxido de cério da amostra preparada por impregnação.

Comparando as amostras Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), nota-se que o catalisador preparado pela técnica de impregnação apresentou uma capacidade de armazenar seis vezes maior do que a amostra precipitada. Este resultado é coerente com os

resultados de infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido que revelaram que o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) apresentou um recobrimento da alumina pelo óxido misto de cério-zircônio sete vezes maior que a amostra precipitada. Entretanto, os catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) obtiveram uma capacidade de armazenamento de oxigênio semelhante. Comparando estes resultados com os obtidos para catalisadores mássicos (MATTOS et al. (2002)), observa-se que uma amostra 1,5%Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> preparada pela técnica de precipitação apresentou um valor de OSC igual a 625,6 μmoles de O<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>, enquanto que a amostra Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) (neste trabalho), 215 μmoles de O<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>. Esta grande diferença de valores de OSC é devido à quantidade de óxido de cério em cada catalisador, pois na amostra Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) tem-se em torno de 14% em massa de Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (MATTOS et al.(2002)) 98,5 % em massa de Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.1.1.5- Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os resultados de Redução a Temperatura Programada são apresentados na Figura 4.5.

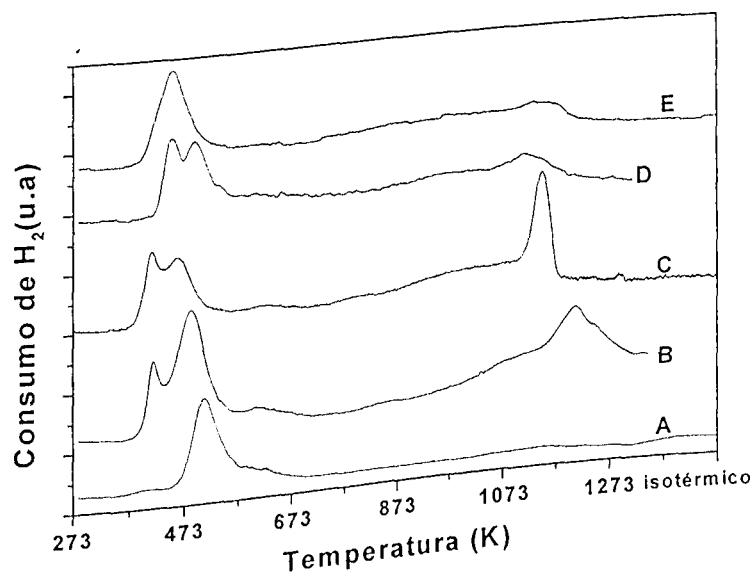


Figura 4.5: Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , (B) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) , (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) , (D) Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), (E) Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp).

O catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (perfil A) apresentou um único pico de redução à temperatura de 503 K que pode ser atribuído à redução do PtCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (ARANDA et al. (1993)). O perfil de

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

TPR do catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (perfil B), apresentou picos em 423, 493 e 1213 K. Já, o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (perfil C) exibiu picos de redução em 383, 433, e 1063 K. Estes resultados concordam com os obtidos por YAO e YAO (1984), que estudando catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificaram picos de redução na faixa de temperatura entre 423 a 650 K. De acordo com este trabalho, os picos a baixas temperaturas podem ser atribuídos à redução da platina e, também, à redução do óxido de cério promovido pelo metal. YAO e YAO (1984) também observaram um consumo de H<sub>2</sub> acima de 873K que foi atribuído à redução do óxido de cério mássico. De acordo com os autores, a redução destas espécies de óxido de cério não seria promovida pela presença do metal. Comparando os resultados obtidos pelos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado por duas técnicas diferentes, observa-se que a amostra impregnada apresentou todos os picos de redução à temperatura mais baixa do que a amostra precipitada. Este fato mostra que o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) possui uma interação metal-óxido de cério superior à da amostra precipitada. Os consumos de H<sub>2</sub> totais e até 873 K estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Consumo de H<sub>2</sub> durante análise de TPR para todas as amostras

Amostras	Consumo total de H <sub>2</sub> (μmoles H <sub>2</sub> /gcat)	Consumo de H <sub>2</sub> até 873 K (μmoles H <sub>2</sub> /gcat)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	82
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	352	157
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	313	129
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	166	97
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	221	157

Os perfis de TPR referentes às amostras Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) apresentaram picos à mais alta temperatura, em torno de 1123 K. Nota-se também, uma diminuição do consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas altas nos catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparado ao sistema Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este comportamento é atribuído à adição do zircônio na rede cristalina do óxido de cério (MUROTA et al. (1993), HORI et al. (1998), MATTOS et al. (2002)), já que o zircônio promove a formação de vacâncias na rede cristalina do óxido de cério, facilitando a retirada do oxigênio para a superfície e aumentando assim, o consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas mais baixas. Nos catalisadores Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grande parte do consumo de H<sub>2</sub> ocorreu entre 423 e 623

K (Tabela 4.3). Estes consumos podem ser atribuídos à redução da platina e, também, à redução do óxido misto de cério-zircônio que possui interação com o metal. Quando se compara o consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas inferiores a 873K, observa-se que a amostra impregnada apresentou um consumo de H<sub>2</sub> igual a 72% do total, enquanto que no catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) este valor corresponde a apenas 58% do total. Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos pelo infravermelho de CO<sub>2</sub> que revelaram que o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) apresentou uma maior dispersão do óxido misto de cério-zircônio sob a alumina e, portanto, um maior contato da Pt com o sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1.6 –Desidrogenação do Cicloexano

Os valores de taxa da reação de desidrogenação do cicloexano e de dispersão metálica obtidos para os catalisadores desta primeira etapa são apresentados na Tabela 4.2. O cálculo detalhado da dispersão metálica a partir dos valores de taxa estão detalhados no Anexo. Para todas as amostras, os valores de dispersão metálica são bastante próximos, entre 42 e 48%. Entretanto, nota-se que os catalisadores preparados por precipitação apresentaram os menores valores de dispersão metálica em torno de 42%.

Tabela 4.4: Valores da taxa de reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K e valores de dispersão metálica determinados através desta reação.

Catalisador	Taxa de Reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,177	45
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	0,167	42
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	0,189	48
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	0,167	42
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	0,185	47

MATTOS e colaboradores (2003) utilizaram, também, a reação de desidrogenação do cicloexano para determinar a dispersão da platina em catalisadores contendo o óxido misto de cério e zircônio. Os valores de taxa de reação e de dispersão obtidos para todos os catalisadores são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de taxa a reação da desidrogenação do cicloexano a 543 K e valores de dispersão determinados através dessa reação (MATTOS et al.(2003)).

Catalisador	Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO <sub>2</sub>	0,116	27
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,062	13
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	0,090	20
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	0,119	28

Comparando os resultados de dispersão dos catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> obtidos por MATTOS et al.(2003) e os valores apresentados neste trabalho, observa-se que o depósito do sistema Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sobre a alumina (suporte com alta área superficial) promoveu uma melhor dispersão metálica que foi aproximadamente o dobro em todos os catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fato é atribuído à alta área superficial promovida pela alumina. É importante ressaltar que a reação de oxidação parcial do metano é altamente dependente da dispersão metálica (MATTOS et al. (2002)), ou seja quanto maior a dispersão da platina, maior a taxa da conversão do metano e formação de H<sub>2</sub> e CO.

#### 4.1.2 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Os resultados de conversão do metano na reação de oxidação parcial durante um período de 24 horas estão apresentados na Figura 4.6 e os de seletividade para a formação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> são mostrados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente.

Observando a figura 4.6, nota-se que todos os catalisadores apresentaram, inicialmente, a mesma atividade catalítica. A única exceção é o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) que foi mais ativo do que as demais amostras durante todo o teste catalítico. As amostras preparadas pela técnica de impregnação se mantiveram estáveis durante as 24 horas de reação. Entretanto, as amostras preparadas por precipitação e o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desativaram fortemente apresentando, ao final das 24 horas, 20 % de conversão do metano.

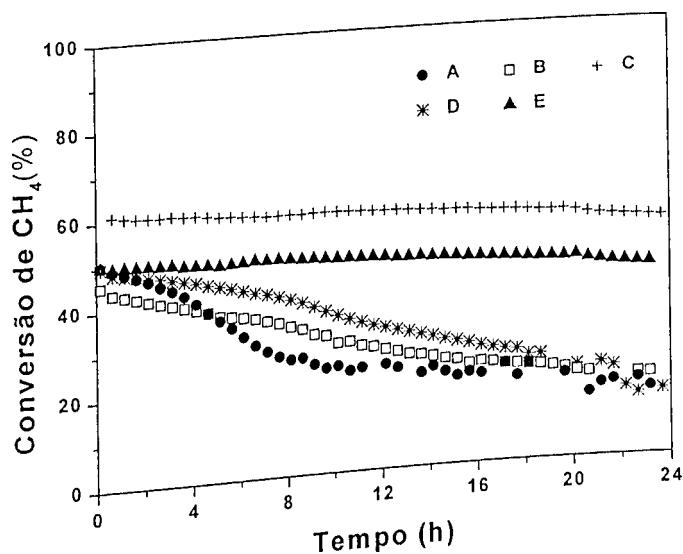


Figura 4.6 - Conversão de metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K ( $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ ). : (A)  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ , (C)  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ , (D)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ , (E)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$

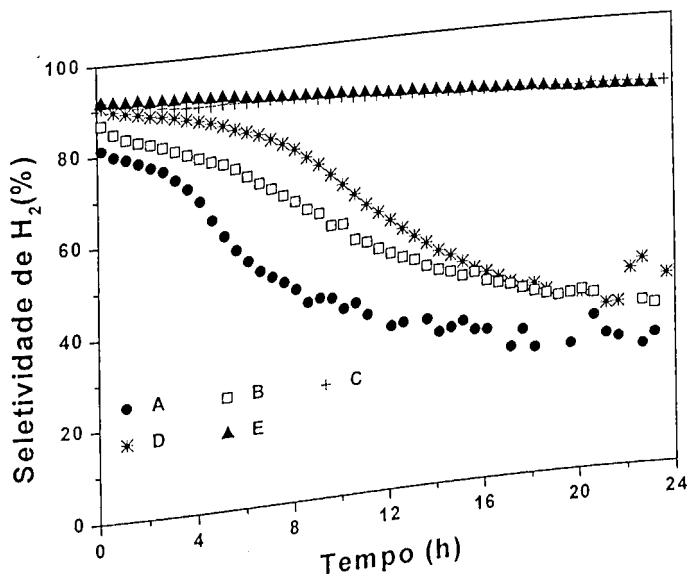


Figura 4.7 – Seletividade para H<sub>2</sub> em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano: (A)  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ , (C)  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ , (D)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ , (E)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$

A seletividade de formação de H<sub>2</sub> para as amostras preparadas pela técnica de impregnação estava inicialmente em torno de 90 % e permaneceu praticamente constante durante as 24 horas de reação (Figura 4.7). Entretanto, para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as demais amostras preparadas pela técnica de precipitação ocorreu uma forte queda da seletividade de H<sub>2</sub>, após 4 horas de reação.

Com relação aos resultados de seletividade de formação de CO e CO<sub>2</sub> (Figuras 4.8 e 4.9), observa-se que o desempenho mostrado para a seletividade de formação de H<sub>2</sub> foi semelhante ao obtido para a seletividade de formação de CO. As amostras impregnadas apresentaram a seletividade para CO aproximadamente constante durante as 24 horas de reação. Entretanto, para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as demais amostras precipitadas ocorreu uma forte queda no valor da seletividade, após 4 horas de reação.

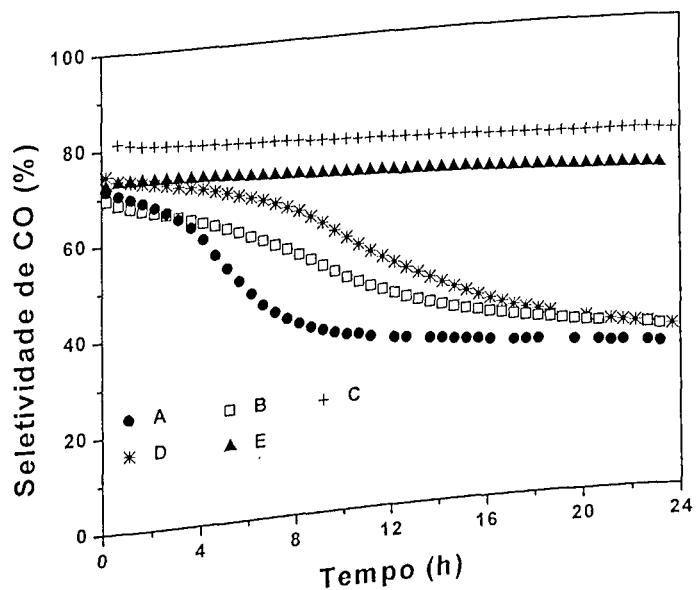


Figura 4.8 – Seletividade para CO em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano : (A) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , (B) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) , (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) , (D) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) , (E) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp)

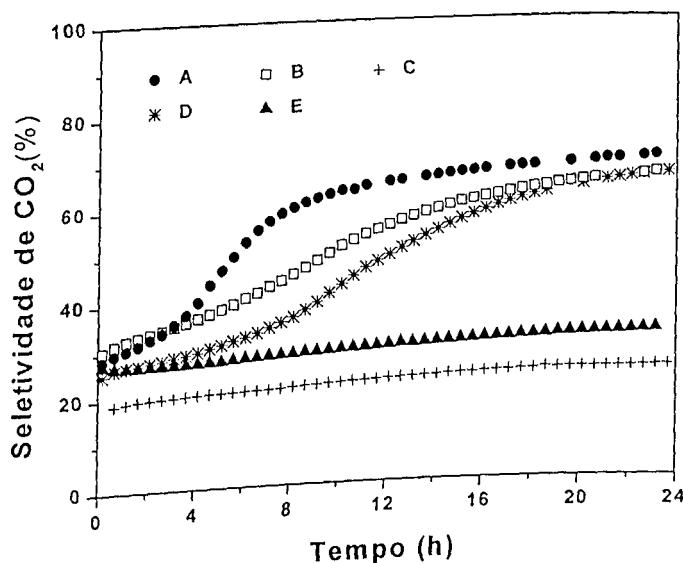
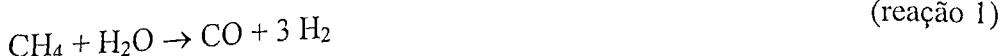


Figura 4.9 – Seletividade para CO<sub>2</sub> em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano: (A) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp), (D) Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp), (E) Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp)

Desempenho inverso foi observado para a seletividade de formação de CO<sub>2</sub>. Inicialmente, todas as amostras apresentaram um baixo valor de CO<sub>2</sub>. Todos os catalisadores preparados pela técnica de impregnação apresentaram valores estáveis em torno de 20% durante todo o período reacional. Contudo, todas as demais amostras mostraram valores, inicialmente, em torno de 25% e aumentaram para 65 e 70% depois de 24 horas.

Embora existam na literatura trabalhos sobre o óxido misto de cério-zircônio suportado em alumina, ainda não existem artigos que discutam o uso deste sistema na reação de oxidação parcial do metano. Por esta razão, a discussão dos resultados será feita por comparação a catalisadores que contêm o metal platina suportado no sistema cério-zircônio mássico. MATTOS et al.(2002) realizaram um estudo sobre a reação de oxidação parcial do metano utilizando catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. As duas primeiras amostras desativaram fortemente, enquanto que o catalisador suportado no óxido misto de cério e zircônio permaneceu estável e com alta seletividade para H<sub>2</sub> e CO durante às 24 horas de reação. Os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> além de desativarem apresentaram, durante o período reacional, um aumento da seletividade para CO<sub>2</sub> e queda da seletividade para CO e H<sub>2</sub>. De acordo com MATTOS et al.(2002), estes resultados podem ser explicados por meio do mecanismo de duas etapas da reação de oxidação parcial do metano. A primeira

etapa deste mecanismo consiste na combustão completa do metano, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na segunda etapa, CO e H<sub>2</sub> são produzidos via reforma do metano não reagido com dióxido de carbono e/ou via reforma úmida conforme mostram as reações abaixo:



Os autores concluíram que a segunda etapa deste mecanismo foi inibida nos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> pois, a formação de dióxido de carbono aumentou ao longo da reação. Na literatura (STAGG-WILLIAMS et al. (2000)), o mecanismo da reforma do metano com CO<sub>2</sub>, envolve a participação do suporte na adsorção dissociativa do CO<sub>2</sub> próximo à partícula metálica. Segundo este mecanismo, o suporte fornece oxigênio para a superfície metálica, promovendo a remoção do carbono depositado no metal.

Portanto, nesta tese, a forte desativação observada nos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pp) poderiam ser atribuídas à formação de depósitos de carbono na superfície metálica, devido a ausência de mecanismo de limpeza do suporte. Porém, no caso do catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este resultado é surpreendente já que os valores de OSC dos catalisadores preparados por impregnação e precipitação não são muito diferentes. Além disso, todos os catalisadores mostraram valores de dispersão semelhantes. Entretanto, o grau de cobertura da alumina pelo óxido misto de cério-zircônio dos catalisadores preparados por precipitação foi muito mais baixo do que os das amostras impregnadas. Isto significa que nos catalisadores preparados por precipitação, uma grande fração de partículas de platina estariam depositadas na alumina e, portanto não estão em contato com o óxido misto de cério-zircônio. A interação metal-suporte é o fator responsável na retirada ou não de depósitos de carbono da superfície catalítica. Portanto, os resultados revelam que a técnica de preparação tem um papel fundamental na performance apresentada pelos catalisadores. A técnica de preparação por impregnação favorece o alto grau de cobertura da alumina pelo óxido misto de cério-zircônio, o que promove uma eficiente limpeza da superfície catalítica de depósitos carbonáceos e consequentemente evitando a desativação.

#### 4.2: EFEITO DA RELAÇÃO Ce/Zr

Estes resultados são referentes à segunda parte desta dissertação de mestrado. O objetivo desta etapa foi avaliar o desempenho dos catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em várias composições do óxido misto diante da reação de oxidação parcial do metano. Fatores como atividade, estabilidade e seletividade para a formação de hidrogênio e monóxido de carbono foram analisados. Os resultados do desempenho catalítico foram correlacionados com as propriedades físico – químicas obtidas por meio das caracterizações com a finalidade de se explicar a performance apresentada por todas as amostras. É importante ressaltar que todos os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação que apresentaram o melhor desempenho na reação de oxidação parcial do metano, como mostrado na primeira etapa desta dissertação relatados no item 4.1.

#### **4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

##### **4.2.1.1 – Difração de Raios – X (DRX)**

As medidas de DRX foram utilizadas com o intuito de verificar a formação de uma solução sólida para as diversas composições do óxido misto de cério-zircônio. Os resultados estão apresentados na Figura 4.10.

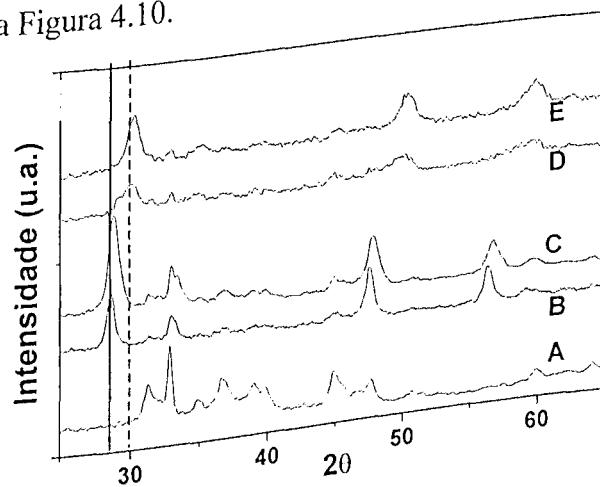


Figura 4.10: Difratogramas de raios – X ( $2\theta = 25$  a  $65^\circ$ ) para os catalisadores: A:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B:Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C:Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D:Pt/Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E:Pt/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Traço cheio representa a linha característica do óxido de cério de

estrutura cúbica. Traço pontilhado representa a linha característica do óxido de zircônio de fase tetragonal.

A Figura 4.10 mostra os resultados de difração de raios-X obtidos entre as posições de  $2\theta$  de  $25$  a  $65^\circ$ . A amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) apresentou picos característicos da alumina, sendo que o de maior intensidade foi detectado na posição de  $2\theta = 32,8^\circ$ . A amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou além dos picos característicos da alumina, picos referentes a fase cúbica do óxido de cério (JCPDS – 4-0593), sendo que o de maior intensidade ocorreu na posição  $2\theta = 28,6^\circ$ . Já no catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorreu um deslocamento do pico principal da posição  $2\theta = 28,6^\circ$  para  $2\theta = 28,8^\circ$ . Estes picos foram mais largos do que os detectados para a amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, nenhum pico de difração referente ao zircônio foi detectado. Conforme discutido no item 4.1, isto é um indicativo de que CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> formaram, ao menos parcialmente, uma solução sólida.

As amostras Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram os picos principais nas posições  $2\theta = 30,0^\circ$  e  $2\theta = 30,1^\circ$ , respectivamente. Estes picos de difração são referentes ao óxido de zircônio de fase tetragonal. Entretanto, também foi detectado um ombro na posição  $2\theta = 29,0^\circ$  no difratograma de raios-X da amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que sugere a formação de uma solução sólida com composição diferente. Observa-se, também, que a adição de maiores quantidades de zircônio aumentou a intensidade dos picos correspondentes ao ZrO<sub>2</sub> e, consequentemente, houve a queda na intensidade dos picos correspondentes à fase cúbica do CeO<sub>2</sub>. Resultados semelhantes foram obtidos por HORI et al. (1998) que estudaram o efeito da adição do óxido de zircônio na rede cristalina do óxido de cério utilizando catalisadores mássicos de Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> preparados pelas técnicas de calcinação e precipitação. Nas análises dos difratogramas obtidos para os catalisadores, os autores tomaram como base para a sua discussão os picos de maior intensidade:  $2\theta = 28,6^\circ$  e  $33,1^\circ$ , correspondentes à fase cúbica do CeO<sub>2</sub>, e  $2\theta = 30,2, 34,5$  e  $35,3^\circ$  para a fase tetragonal do ZrO<sub>2</sub>. Para o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, eles observaram que a adição de 25% de zircônio não resultou em uma fase isolada de zircônio, mas os picos de cério foram deslocados de  $2\theta = 28,6^\circ$  para  $2\theta = 29^\circ$  e de  $2\theta = 33,1^\circ$  para  $2\theta = 33,5^\circ$ . Este comportamento de deslocamento do pico também foi observado para os demais catalisadores, todos preparados pela técnica de precipitação. Entretanto, segundo os autores, as amostras preparadas pela calcinação de acetatos obtiveram resultados diferentes. Para o catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, a adição de 25% de zircônio resultou em uma fase isolada de zircônio relativa ao pico observado na posição  $2\theta = 30,2^\circ$  e, também a presença de uma fase isolada de

#### CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

$\text{CeO}_2$  na posição  $2\theta = 28,6^\circ$ . Não houve o deslocamento dos picos do óxido de cério, ou seja, permaneceram em  $2\theta = 28,6^\circ$  e  $2\theta = 33,1^\circ$ .

Embora não existam estudos na literatura sobre o uso de catalisadores de cério-zircônio suportados em alumina para a reação de oxidação parcial do metano, pôde-se encontrar alguns trabalhos sobre a preparação destes catalisadores principalmente para fins automotivos. NUNAN et al. (1996) estudou catalisadores  $\text{Pt},\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparados pela técnica de impregnação, por difração de raios-X. Segundo o autor, a formação de uma solução sólida entre o óxido de cério e zircônio pode ser obtida desde que a porcentagem molar de zircônio não ultrapasse o valor máximo de 30 %. YAO et al.(1997) também utilizaram a técnica de difração de raios-X para determinar a estrutura de catalisadores automotivos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  suportados em alumina e, preparados por impregnação com a finalidade de maximizar a interação entre o Zr e o Ce. Entretanto, as análises revelaram que uma solução sólida da amostra  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi identificada apenas para x variando de 0 a 0,5. Além disso, o cálculo dos parâmetros de rede revelaram que a quantidade de zircônio adicionada à rede cristalina do óxido de cério foi menor do que a composição nominal desejada de zircônio. Resultados semelhantes foram obtidos por KOSLOV et al.(2002) que estudaram o efeito do método de preparação de amostras cério-zircônio (relação Ce/Zr igual a 1) suportado em alumina. As técnicas de preparação utilizadas foram a impregnação e sol-gel. De acordo com os autores, as amostras preparadas pela técnica de sol-gel formaram um material com composição química Ce/Zr muito próxima de 1. Entretanto, as amostras preparadas por impregnação formaram uma solução sólida entre o óxido misto de cério e zircônio contendo uma menor quantidade de zircônio ou seja, uma relação Ce/Zr maior do que 1.

A Figura 4.11 mostra uma comparação dos parâmetros de rede obtidos para catalisadores mássicos  $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  e suportes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  dos trabalhos de HORI (1997) e DUWEZ e ODELL (1950), respectivamente. Os parâmetros de rede dos catalisadores preparados por impregnação neste trabalho  $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram estimados através da posição do pico relativo à reflexão (111) do óxido de cério, de acordo com o procedimento descrito por KOSLOV et al. (2002) para catalisadores suportados em alumina.

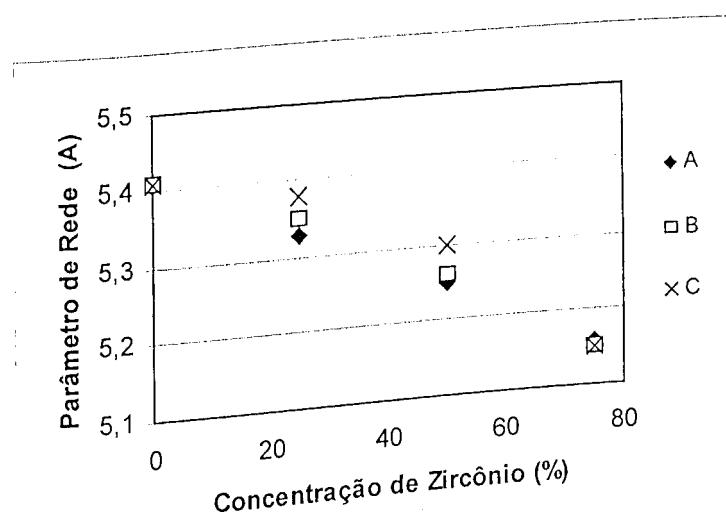


Figura 4.11: Dados do parâmetro de rede das amostras A:  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (DUWEZ; ODELL (1950)), B:  $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (HORI (1997)) e o catalisador C:  $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (imp).

Para uma relação Ce/Zr igual a 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ), o parâmetro de rede medido por DUWEZ e ODELL foi de 5,25 Å. HORI (1997) utilizando catalisadores  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  obteve a medida de 5,26 Å de parâmetro de rede para o óxido de cério. Contudo, os resultados dessa dissertação mostram que para o catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o valor do parâmetro de rede foi estimado em torno de 5,3 Å. Este resultado indica que nem todo o zircônio adicionado foi incorporado à rede cristalina do óxido de cério. Pela posição do pico relativo à reflexão (111) do óxido de cério, estima-se que a composição da solução sólida obtida é em torno de  $\text{Ce}_{0,61}\text{Zr}_{0,39}\text{O}_2$ , sendo também identificada a presença de uma fase isolada de óxido de zircônio. Considerando que a composição nominal do óxido misto de cério-zircônio preparado neste trabalho era  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , isto significa que 78% do zircônio adicionado foi incorporado à rede cristalina do óxido de cério. Já a amostra  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou resultados semelhantes aos de HORI (1997). A posição dos picos indicam a possibilidade da presença de uma fase de óxido misto de cério-zircônio com estrutura cúbica e/ou de uma outra fase de óxido misto de zircônio-cério com estrutura tetragonal.

Portanto, de acordo com os resultados do presente trabalho, observa-se que para os catalisadores  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a técnica de impregnação não foi capaz de formar uma solução sólida com composição desejada entre o óxido de cério e zircônio, uma vez que ocorreu a formação de fases isoladas. Para o catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  também preparado pela técnica de impregnação, pode-se verificar a

presença de uma solução sólida de cério e zircônio, sem a identificação de uma fase isolada de óxido de zircônio, embora a posição do pico referente à difração (111) indique que somente 72% do zircônio foi incorporado à rede cristalina do óxido de cério.

#### 4.2.1.2- Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido (IV de CO<sub>2</sub>)

Os espectros de IV de CO<sub>2</sub> adsorvido são mostrados na Figura 4.12. Nota-se que como observado no item 4.1, as bandas em 1648, 1483 e 1235 cm<sup>-1</sup>, são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos adsorvidas na superfície da alumina. Entretanto, a banda a 1235 cm<sup>-1</sup>, novamente, foi analisada em todos os catalisadores. Isso porque, de acordo com a literatura (FRETY et al. (1995)), esta banda corresponde à adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície da alumina e, sendo assim, os valores de densidade ótica desta banda podem ser usados como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério (FRETY et al. (1995)). A Tabela 4.6 apresenta os valores da densidade ótica da banda a 1235 cm<sup>-1</sup> obtidos para todas as amostras.

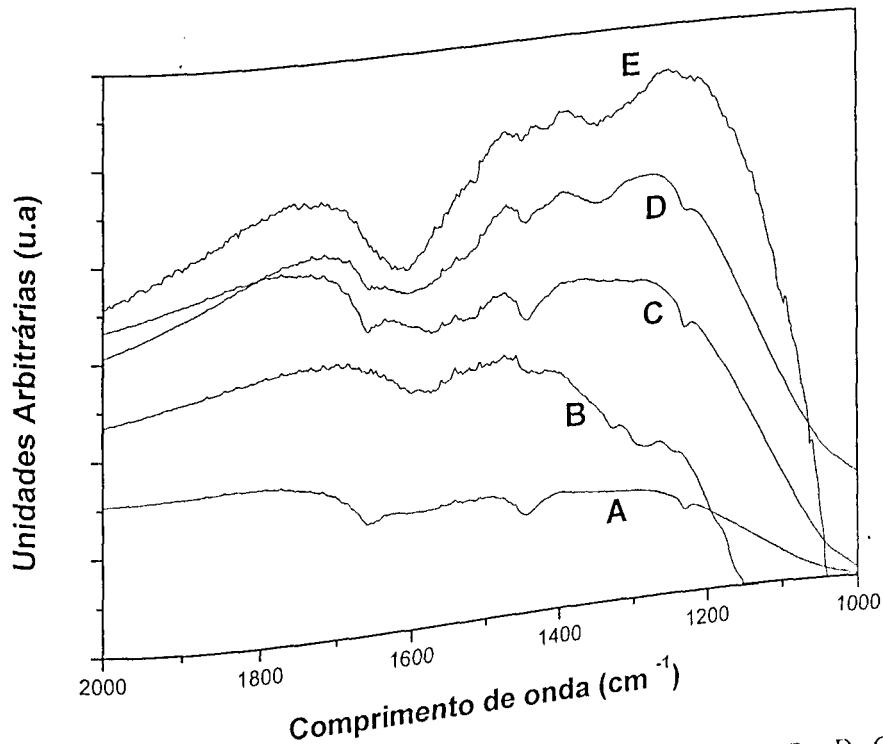


Figura 4.12: Espectros de IV de CO<sub>2</sub> adsorvido das amostras: A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B: CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x10); C: Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x10); D: Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x5); E:Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x5).

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

Tabela 4.6- Resultados da densidade ótica da banda a  $1235\text{ cm}^{-1}$  de Infravermelho de CO<sub>2</sub>

Adsorvido

Amostras	Densidade ótica por g alumina	Área de alumina livre do óxido de cério (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,56	100
CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,38	10
Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,59	63
Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,31	38
Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,84	20

A amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o maior valor de densidade ótica, visto que este valor representa a área da superfície da alumina totalmente livre do óxido misto de cério e zircônio. Porém, o CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o menor valor de densidade ótica indicando que esta amostra possui a maior área de alumina coberta pelo óxido de cério.

Dentre as amostras que contêm zircônio, o que possui a maior área de alumina coberta pelo óxido de cério e zircônio é o suporte Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto, por meio destes resultados, observa-se também que o aumento gradativo da concentração de zircônio leva a uma diminuição dos valores de densidade ótica. Sendo assim, estes resultados revelam que o grau de cobertura da alumina pelo óxido misto (ou pela fase isolada de zircônio) é maior nas amostras com menor razão Ce/Zr.

A literatura relata outras técnicas de caracterização utilizadas para a determinação da dispersão do óxido misto de cério e zircônio sobre a alumina. NUNAN (1997) obteve a dispersão do óxido misto sobre a alumina por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Esta técnica permite a visualização das partículas na superfície da alumina sem, no entanto, fornecer uma medida quantitativa da área da alumina que não foi recoberta pelo óxido de cério. Já YOUNG-SAM et al.(2003), utilizando catalisadores de Ni/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinaram esta dispersão por meio da técnica de espectroscopia fotoelétrônica de raios-X (XPS) e obtiveram uma análise qualitativa da superfície da alumina coberta pelo óxido de cério-zircônio.

#### 4.2.1.3- Capacidade de Armazenar Oxigênio (OSC)

Os resultados das análises de OSC são apresentados na Tabela 4.7. A capacidade de armazenar oxigênio do CeO<sub>2</sub> pode ser comprovada pela amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou um alto valor de capacidade de armazenar oxigênio (391 μmoles de O<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>) .

Tabela 4.7- Resultados das medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H<sup>2</sup> puro a 773 K e medidas realizadas a 723K(OSC)

Amostras	OSC (μmoles de O <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	215
Pt/Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	565
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115

Analizando os resultados obtidos pelas amostras Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observa-se que o aumento da concentração de zircônio na rede cristalina do óxido de cério ocasionou em um aumento significativo do consumo de oxigênio. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por FORNASIERO et al. (1995), CUIF et al. (1997), HORI et al. (1997), VLAIC et al. (1997), OTSUKA et al. (1998), DI MONTE et al. (2000), MATTOS et al. (2002), que revelam que a presença do ZrO<sub>2</sub> aumenta o número de vacâncias do CeO<sub>2</sub>, devido a alta mobilidade do oxigênio apresentado pela amostra Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contém a maior concentração de zircônio dentre todos os catalisadores testados, mostra que existe um limite para os benefícios de se adicionar zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Isso porque em catalisadores que possuem uma pequena quantidade de CeO<sub>2</sub> existe uma menor capacidade de armazenar oxigênio. Além disso, outro fator muito importante é que, quanto menor a relação Ce/Zr (CUIF et al. (1996)), maior a dificuldade de se obter uma solução sólida entre o óxido misto de cério-zircônio e consequentemente maior a dificuldade de se obter os benefícios da formação do óxido misto.

#### 4.2.1.4- Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de Redução a Temperatura Programada são apresentados na Figura 4.13 e os consumos de H<sub>2</sub> para cada amostra estão relacionados na Tabela 4.8. O catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) apresentou um único pico de redução à temperatura de 503 K. De acordo com a literatura, este pico pode ser atribuído à redução do PtCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (ARANDA et al. (1993)). No perfil B, referente à amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se picos de redução em 383, 433, e 1063 K. Este resultado está de acordo com os obtidos por YAO e YAO (1984), que estudando catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificaram picos de redução a mais baixa temperatura na faixa de temperatura entre 423 a 650 K. De acordo com YAO e YAO (1984), os picos de redução a baixas temperaturas podem ser atribuídos à redução da platina, como foi observado no perfil da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e também à redução do óxido de cério que possui interação com o metal. Já o pico de redução em 1063 K seria referente ao óxido de cério que não foi promovido pela platina e que de acordo com a Tabela 5.4 corresponde a 60% do total de redução.

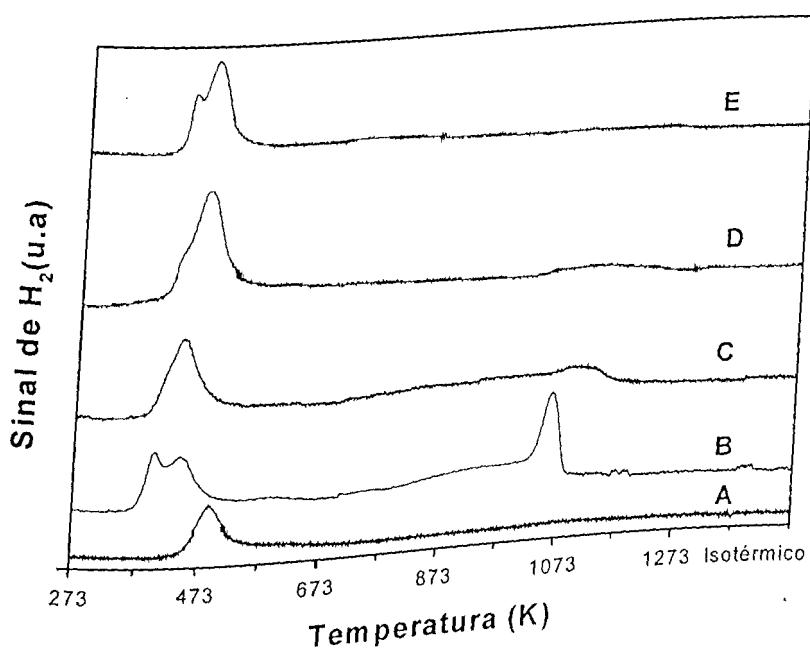


Figura 4.13- Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (B) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (C) Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (D) Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (E) Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabela 4.8: Consumo total de H<sub>2</sub> e até 873 K para as amostras calculados das análises de redução à temperatura programada.

Amostras	Consumo total de H <sub>2</sub> (μmoles H <sub>2</sub> /gcat)	Consumo de H <sub>2</sub> até 873 K (μmoles H <sub>2</sub> /gcat)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	82
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	313	129
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	221	157
Pt/Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	286	227
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	162

Analizando-se o perfil de TPR do catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nota-se que, a baixa temperatura, existe apenas um pico de redução em torno de 463 K. Observa-se também que existe um pequeno pico de consumo de H<sub>2</sub> à temperaturas elevadas, em torno de 1130 K. De acordo com a Tabela 4.8, 71% do consumo total ocorre a uma temperatura inferior a 873 K. Sendo assim, pode-se observar que grande parte de todo o óxido de cério existente foi promovido pela platina e reduzido a temperatura mais baixa. Este efeito de promoção da redução do óxido de cério por metais nobres é bastante conhecido e já foi reportado por vários autores YAO, YAO (1984), VIS et al. (1985), BERNAL et al.(1992), CUNNINGHAM et al.(1992), NUNAN et al.(1992), FORNASIERO et al.(1995). Quando se compara as amostras Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verifica-se que, para o catalisador que contém zircônio, a redução abaixo de 873 K foi de 71% do total, enquanto que a amostra contendo apenas CeO<sub>2</sub>, obteve apenas 40% de redução. Este resultado está de acordo com os trabalhos de FORNASIERO et al. (1995), TROVARELLI et al. (1997), HORI et al.(1998) e MATTOS et al. (2001), que afirmam que a presença do ZrO<sub>2</sub> na rede cristalina do óxido de cério aumenta o número de vacâncias do CeO<sub>2</sub>, devido à alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada, favorecendo assim a redução a temperaturas mais baixas.

Comparando os perfis de redução dos catalisadores Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observa-se que ambos apresentaram um único pico de redução a mais baixa temperatura em torno de 473 K e 463 K, respectivamente. Estes picos de redução são atribuídos a redução da platina e do óxido misto de cério e zircônio promovido pela platina (HORI, 1997). Comparando-se as duas amostras, de acordo com a Tabela 4.8, observa-se que a amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve um consumo total de hidrogênio maior do que a

amostra Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado está coerente com os obtidos por FORNASIERO et al. (1995) que realizaram um estudo de catalisadores de Rh suportados em óxido misto de cério e zircônio mássico em diferentes composições preparados pela técnica de calcinação a 1873 K. Segundo os autores, se a concentração de zircônio for menor do que 40% no óxido misto, o consumo de hidrogênio à temperatura mais baixa diminui. Portanto, como os catalisadores Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram dispersões metálicas semelhantes, é provável que a diferença de consumo de H<sub>2</sub> a mais baixa temperatura esteja relacionada com a concentração de zircônio existente no catalisador e com o contato do metal nobre com o óxido misto. Estes resultados de TPR estão de acordo com os de OSC que demonstram que a amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui maior capacidade de doar oxigênio. As análises de IV de CO<sub>2</sub> adsorvido também correlacionam-se bem com este resultado, pois a amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui um maior grau de cobertura da alumina pelo óxido misto de cério-zircônio (ou fase isolada de óxido de zircônio), mostrando que provavelmente, este catalisador possui uma maior interação do metal com o óxido misto, o que favorece a redutibilidade.

Os perfis de redução dos catalisadores Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também possuem um consumo de hidrogênio a mais alta temperatura, em torno de 1130 K. De acordo com a literatura, este consumo de hidrogênio corresponde à redução do óxido de cério-zircônio que não foi promovido pela Pt (NUNAN et al.(1996), FERNANDEZ-GARCIA et al.(2000), MATTOS et al.(2002), KOSLOV et al.(2002)). Outro fator importante relatado na literatura é que a redução a alta temperatura também pode estar relacionada com o tamanho das partículas de óxido de cério-zircônio (YAO, YAO (1984), CUIF et al.(1996), NUNAN et al.(1996), FERNANDEZ-GARCIA et al.(2000), MATTOS et al.(2002)). Partículas maiores possuem maior dificuldade de redução e necessitam de temperaturas mais elevadas para promover o consumo de H<sub>2</sub>. Sendo assim, o consumo de H<sub>2</sub> observado em torno de 1130K pode ser atribuído à redução do óxido de cério-zircônio que não foi promovido pela Pt e /ou à redução de grandes partículas de óxido de cério-zircônio.

O perfil da amostra Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revela que existem dois picos de redução à mais baixa temperatura, um em torno de 434 K e o outro em 473 K. De acordo com a Tabela 4.8, 98% do consumo total de H<sub>2</sub> ocorre a uma temperatura inferior a 873 K. Sendo assim, pode-se afirmar que praticamente todo o óxido de cério existente foi promovido pelo metal e reduzido a mais baixa temperatura. Este resultado é coerente com uma maior interação da Pt com o óxido de cério-zircônio e este fato pode ser confirmado pelas análises de IV de CO<sub>2</sub>.

adsorvido que comprovam que o óxido misto presente no catalisador Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está mais bem disperso do que nas outras amostras.

#### 4.2.1.5- Desidrogenação do Cicloexano

Os valores de taxa de reação e de dispersão metálica obtidos para todos os catalisadores desta segunda etapa são apresentados na Tabela 4.10. Analisando-se as amostras observa-se que o metal platina foi suportado em alumina pura, no óxido de cério ou nos suportes 14%Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se também que a adição do óxido de cério e do óxido de cério e zircônio aumenta levemente a dispersão da platina. Entretanto, para amostras contendo óxidos de cério e zircônio pode-se dizer que os valores de dispersão metálica são bastante próximos e altos quando comparados a catalisadores semelhantes, contudo sem a presença da alumina (MATTOS et al. (2003)). Os valores de taxa de reação e de dispersão obtidos pelos catalisadores mássicos e suportados são apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9: Valores de taxa da reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K e valores de dispersão determinados através dessa reação (MATTOS et al.(2003)).

Catalisador	Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO <sub>2</sub>	0,116	27
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,062	13
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	0,090	20
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub>	0,119	28

Tabela 4.10- Valores de taxa de reação obtidos da reação de desidrogenação do ciclohexano a 543 K e valores de dispersão determinados através desta reação para catalisadores suportados.

Catalisador	Taxa de Reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,163	41,1
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,189	47,7
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,185	46,8
Pt/Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,194	49,2
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,213	53,8

A diferença de dispersão metálica obtida entre os catalisadores mássicos e suportados pode ser atribuída à maior área superficial promovida pela alumina .Observa-se também que a adição de cério-zircônio não modificou muito a área superficial total e que, portanto é natural se ter valores próximos de dispersão da platina.

#### 4.2.2- REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Os resultados obtidos nos testes catalíticos durante um período de 24 horas de reação estão apresentados na Figura 4.14.

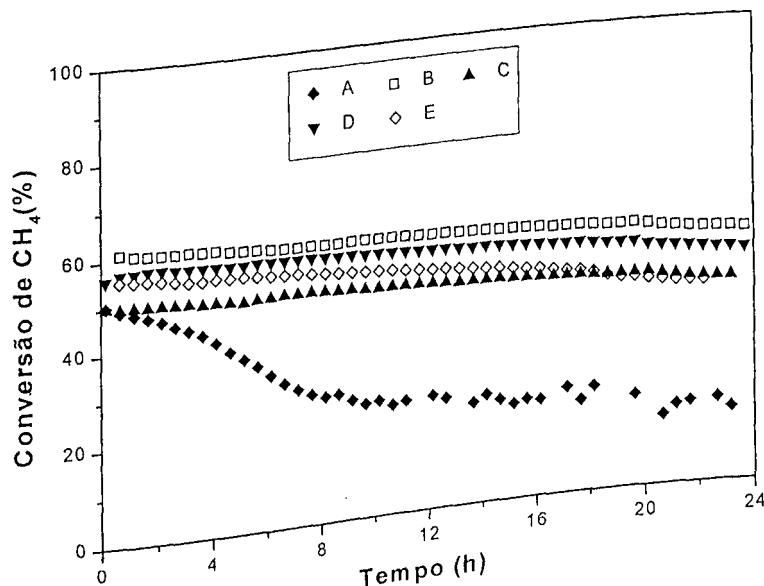


Figura 4.14- Conversão do metano em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano a 1073 K ( $\text{CH}_4: \text{O}_2 = 2:1$ ). A: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B:Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C: Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D: Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E: Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Todos os catalisadores apresentaram inicialmente atividades catalíticas similares, entre 50 e 60%. O catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) foi levemente mais ativo do que as demais amostras durante as 24 horas de reação. A amostra Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma conversão de metano inicial em torno de 55% e, ao longo do teste catalítico sofre uma pequena desativação terminando as 24 horas com uma conversão de metano de 45 %. As demais amostras mantiveram-se aproximadamente estáveis durante às 24 horas de reação, com exceção da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que desativou fortemente após 4 horas, chegando ao final do teste, com uma conversão de metano em torno de 20 %.

Os resultados de seletividade para a formação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> são apresentados nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 a seguir:

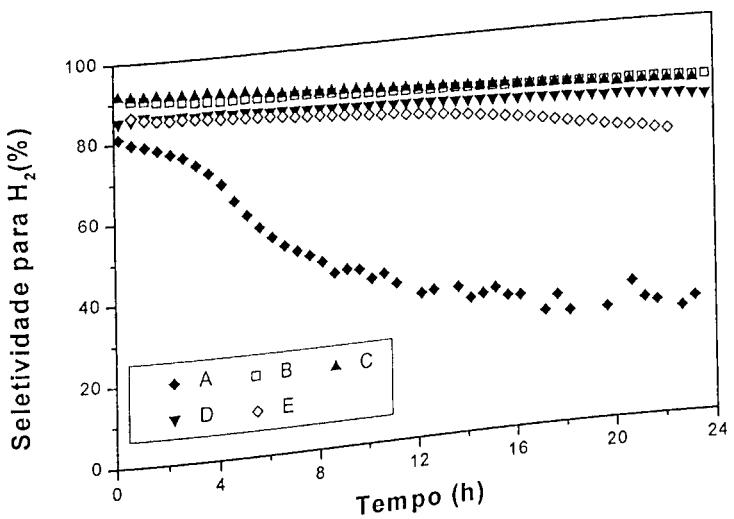


Figura 4.15- Seletividade para a formação de H<sub>2</sub>: A: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B:Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C: Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D: Pt/Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E: Pt/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

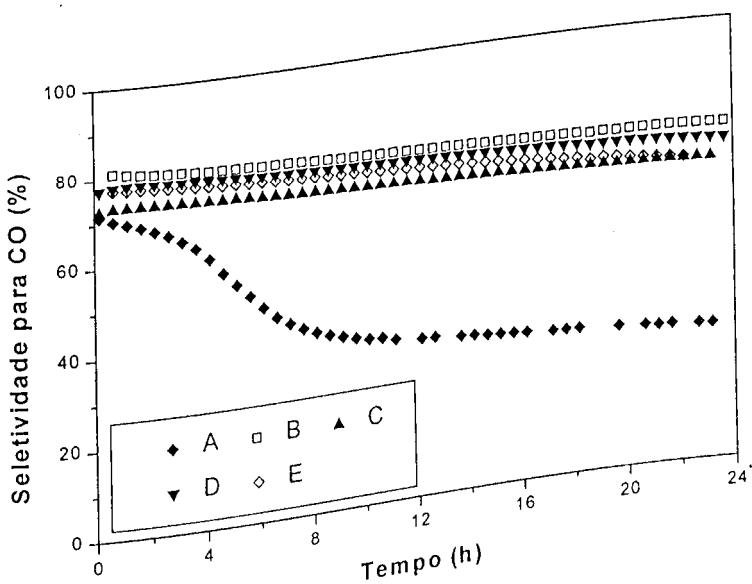


Figura 4.16: Seletividade para a formação de CO na oxidação parcial do metano a 1073 K: A: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B:Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C: Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D: Pt/Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E: Pt/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

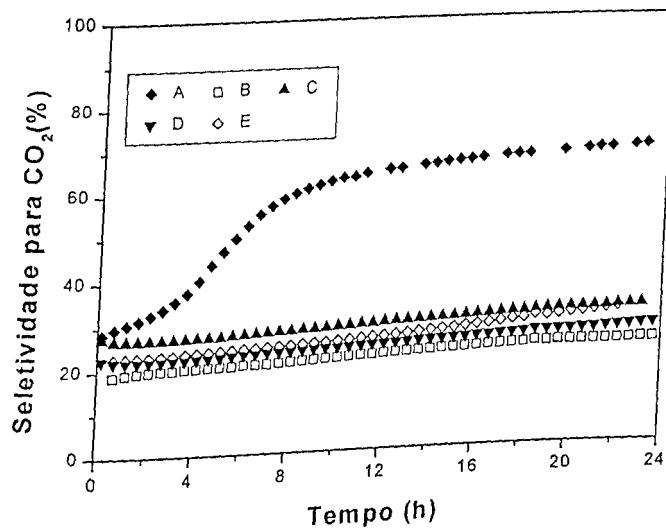


Figura 4.17: Seletividade para a formação de  $\text{CO}_2$ : A:  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , B:  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , C:  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , D:  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , E:  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A seletividade de formação de  $\text{H}_2$  para as amostras  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ficaram praticamente constantes durante as 24 horas de reação em torno de 90 %. As amostras  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram inicialmente seletividades em torno de 85%. Ao final do período reacional, enquanto a seletividade do  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  caiu para cerca de 70%, a seletividade do catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  manteve-se estável em torno de 85%. Já para a amostra  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorreu uma forte queda da seletividade de  $\text{H}_2$ , após 4 horas de reação.

Praticamente, o mesmo comportamento foi observado para a seletividade de formação de  $\text{CO}$ . A diferença é que as amostras se mantiveram mais estáveis durante as 24 horas de reação e, em torno de 75% de seletividade. Entretanto para o  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a seletividade de formação de  $\text{CO}$  caiu para cerca de 70% e, na amostra  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorreu uma forte queda no valor da seletividade após 4 horas de reação.

Desempenho inverso foi observado para a seletividade de formação de  $\text{CO}_2$ . Inicialmente, todas as amostras apresentaram um baixo valor de  $\text{CO}_2$  em torno de 25% e, praticamente todas as amostras obtiveram um aumento de aproximadamente 5 % nos valores finais de seletividade. A única exceção foi o catalisador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que em torno de 4 horas de

reação apresentou um aumento significativo da seletividade para CO<sub>2</sub>, chegando ao final das 24 horas em torno de 65%.

A correlação dos resultados de seletividade pode ser explicada pelo mecanismo da reação de oxidação parcial do metano, já discutido na seção anterior. De acordo com esse mecanismo, na primeira etapa, ocorre a combustão do metano, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Em seguida, o gás de síntese é gerado através da reforma do metano não reagido com CO<sub>2</sub> e com vapor. Como a produção de CO<sub>2</sub> aumentou durante a reação para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a segunda etapa deste mecanismo para este catalisador foi inibida. A maior atividade do catalisador Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi atribuída à sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio que promove a remoção do carbono depositado na superfície metálica durante a dissociação do metano, além de um bom recobrimento da alumina pelo óxido de cério e zircônio observado nos resultados do infravermelho de CO<sub>2</sub>.

É importante notar que todos os catalisadores mostraram dispersões metálicas semelhantes. Entretanto, quando se compara o comportamento dos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na oxidação parcial do metano, verifica-se que as amostras Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram os maiores valores de conversão do metano e estabilidade durante toda a reação. Estas duas amostras alcançaram altos valores de OSC e área de cobertura da alumina pelo óxido de cério e cério-zircônio, sendo que a amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelou o maior valor de OSC dentre todos os catalisadores testados. Embora o catalisador Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenha obtido uma área de cobertura da alumina pelo óxido de cério-zircônio superior à da amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as análises de OSC revelaram que o consumo de oxigênio obtido pela amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi 5 vezes maior do que o observado para amostra Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto, o bom desempenho de um catalisador para a reação de oxidação parcial do metano depende não só de uma boa dispersão do óxido de cério ou cério-zircônio, mas também de sua redutibilidade, de uma boa dispersão do metal e de uma boa interação entre a platina e o óxido à base de cério.

Ainda não existem muitos trabalhos na literatura tratando do efeito da relação Ce/Zr na reação de oxidação parcial do metano. PANTU et al. (2000) analisaram a influência desta relação em catalisadores mássicos na reação de oxidação parcial do metano em ausência de oxigênio na alimentação. As amostras preparadas foram Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> utilizando nitrato de cério e cloreto de zircônio como sais precursores. As amostras foram calcinadas a 873 K e obtiveram áreas superficiais em todas as amostras em

torno de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para o teste catalítico, que teve duração de aproximadamente 7 minutos, realizou-se passagem apenas de 5% ou 20% de metano em hélio ou argônio. Isto quer dizer que todo o oxigênio utilizado para a formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O é proveniente do suporte. Segundo os autores, as amostras contendo os óxidos mistos de cério-zircônio mostraram maior facilidade em doar oxigênio para a superfície catalítica, o que ocasionou uma maior reduzibilidade para estes materiais, principalmente o catalisador Pt/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Contudo quando se compara os catalisadores que contêm zircônio com o suportado apenas em óxido de cério, observa-se uma maior seletividade para a formação de CO<sub>2</sub> e maior seletividade para a formação de CO e H<sub>2</sub> na amostra Pt/CeO<sub>2</sub>. Segundo os autores, a facilidade de redução dos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> favorece a reação de oxidação total do metano, o que justificaria então a alta porcentagem de CO<sub>2</sub> formado nestes catalisadores.

Outro trabalho que discute o efeito da relação Ce/Zr em catalisadores mássicos para a reação de oxidação parcial do metano foi apresentado por MATTOS et al. (2003). Segundo os autores, as amostras analisadas foram de relações Ce/Zr de 1/3 e 3/1, além de Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> para servir como referências. Todas as amostras apresentaram valores de dispersões metálicas em torno de 25%. As análises de OSC dos catalisadores que continham o óxido de cério-zircônio mostraram valores acima de 500 μmoles de O<sub>2</sub>/gcat, enquanto que as amostras Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> obtiveram apenas 18 e 9 μmoles de O<sub>2</sub>/gcat. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que as amostras que continham zircônio apresentaram boa conversão de metano durante as 24 horas de reação, com elevada seletividade para a formação de H<sub>2</sub> e CO. No entanto, as amostras Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> desativaram fortemente após 4 horas de reação. Portanto, é importante que as amostras contenham óxidos de cério-zircônio para que se mantenham estáveis, embora a relação Ce/Zr não tenha um efeito determinante na manutenção de uma boa performance catalítica. Este resultado está de acordo com os obtidos neste trabalho, visto que as amostras que contêm os óxidos de cério-zircônio não apresentaram grandes diferenças na atividade e seletividades durante as 24 horas de reação.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1- CONCLUSÕES

Com base nos resultados de caracterização e do teste catalítico, conclui-se que:

- Os dados de difração de raios-X (DRX) revelaram que todos os catalisadores contendo o óxido de cério-zircônio, preparados tanto pela técnica de precipitação quanto pela técnica de impregnação, apresentaram os picos principais relativos ao óxido de cério puro deslocados para posições mais elevadas de  $2\theta$ . Este deslocamento provavelmente é um indicativo de que pelo menos uma parte do zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério. O aumento da concentração de zircônio nas amostras preparadas por impregnação torna a sua incorporação à rede cristalina do óxido de cério menos efetiva.
- Os resultados de infravermelho de  $\text{CO}_2$  adsorvido demonstraram que a técnica de impregnação foi mais efetiva na dispersão dos óxidos à base de cério-zircônio sobre a superfície da alumina. A amostra  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$  apresentou o menor valor de densidade ótica, indicando que este suporte possui a maior área de alumina coberta pelo óxido de cério. Dentre os suportes que contêm zircônio, o que possui a maior área de alumina coberta pelo óxido de cério e zircônio é o  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Os catalisadores preparados por impregnação possuem melhor capacidade de armazenamento de oxigênio do que as amostras de mesma composição preparada por precipitação. A amostra  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou a maior medida de armazenamento de oxigênio. Como a medida é feita por grama de catalisador, existe um limite para os efeitos benéficos da incorporação de zircônio.
- A desidrogenação do cicloexano mostrou que os valores de dispersão metálica são bastante próximos e altos quando comparados a catalisadores semelhantes, suportados diretamente no óxido misto, sem a presença da alumina.

- Por meio dos resultados de redução à temperatura programada (TPR), observou-se que os catalisadores que contêm o óxido de cério-zircônio possuem uma maior redutibilidade, pois existe um maior consumo de H<sub>2</sub> à mais baixa temperatura. Este fato está provavelmente ligado à presença de zircônio que favorece a redução do óxido de cério e ao bom grau de dispersão destes óxidos na superfície da alumina.
- O teste catalítico revelou que, dentre todos os catalisadores testados, as amostras Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) e Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) apresentaram os maiores valores de conversão do metano e estabilidade durante toda a reação. Estes dois catalisadores apresentaram altos valores de OSC e área de cobertura da alumina pelo óxido de cério e apresentaram os maiores valores de seletividade para a formação de H<sub>2</sub> e CO.

## 5.2- SUGESTÕES

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a utilização de uma alumina de maior área superficial, com o intuito de obter uma maior dispersão metálica e consequentemente uma melhor performance catalítica diante da reação de oxidação parcial do metano.
- Avaliar o efeito de envelhecimento térmico destes catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Sabe-se da literatura, que catalisadores contendo óxidos mistos de cério-zircônio são mais resistentes aos efeitos de envelhecimento do que os que contém apenas o óxido de cério.
- O estudo de diferentes porcentagens de cério-zircônio sobre a alumina, visto que nessa dissertação foi usado um teor fixo de aproximadamente 14 %. A utilização de uma maior quantidade de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, provavelmente poderá promover um aumento significativo das propriedades redox destes catalisadores.

## **ANEXOS**

## PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

- Cálculo da Monocamada:

Baseado em 1g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Área =  $74 \text{ m}^2$ )

Lado do cubo:

$$\text{CeO}_2: 5,41 \text{ A} = 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ m} : A_T = 2,93 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ (Face do cubo)}$$

$$\text{CeZrO}_2: 5,33 \text{ A} = 5,33 \cdot 10^{-10} \text{ m} : A_T = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ (Face do cubo)}$$

Média do número de átomos de  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{CeZrO}_2$  em um cubo: 2,5 átomos

- Cálculo do número de cubos de  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ :

$$\frac{\text{Área}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\text{ÁreaTotal}_{\text{Facetadocubo}}} = \frac{74 \text{ m}^2}{2,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} = 2,605 \cdot 10^{20} \text{ cubos}$$

2,605.  $10^{20}$  cubos . 2,5 (média do número de átomos de  $\text{CeZrO}_2$ ) =  $6,512 \cdot 10^{20}$  átomos de

$\text{CeZrO}_2$

1 mol  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  =  $105,087 + 22,75 + 32 = 159,84 \text{ g}$

Então :

$$\begin{array}{ccc} 159,84 \text{ g} & \xrightarrow{\quad} & 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos} \\ & \xrightarrow{\quad} & 6,512 \cdot 10^{20} \text{ átomos} \\ x & \xrightarrow{\quad} & x = 0,173 \text{ g de } \text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2 \end{array}$$

$$\therefore 0,173 \text{ g de } \text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2 + 1 \text{ g de } \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,173 \text{ g}$$

Porcentagem em peso:

$$\frac{0,173}{1,173} = 0,147 = 14,7\%$$

Portanto, para a formação de uma monocamada de suporte sob a alumina são necessários teoricamente 14,7 % de  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ .

Cálculo da quantidade de precursores de  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ :

$$\begin{array}{l} \text{1 mol de Ce: } 140,12 \text{ g} \xrightarrow{0,75} 105,09 \text{ g} \\ \text{1 mol de Zr: } 91 \text{ g} \xrightarrow{0,25} 22,75 \text{ g} \\ \text{1 mol de O}_2: 32 \text{ g} \xrightarrow{\quad\quad\quad} \underline{32,00 \text{ g}} \\ \qquad\qquad\qquad 159,84 \text{ g} \end{array}$$

Porcentagem em peso:

$$\text{Ce: } 0,657$$

$$\text{Zr: } 0,142$$

$$\text{O}_2: 0,2$$

Para 0,173 g de  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ :

$$0,173 \text{ g} \cdot 0,657 = 0,114 \text{ g de Ce}$$

$$0,173 \text{ g} \cdot 0,142 = 0,025 \text{ g de Zr}$$

$$0,173 \text{ g} \cdot 0,2 = 0,035 \text{ g de O}_2$$

Reagentes:

$$\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 548,23 \text{ g/mol}$$

$$548,23 \text{ g/mol} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 140,12 \text{ g de Ce/mol}$$

$$x \xrightarrow{\quad\quad\quad} 0,114 \text{ g de Ce}$$

$$x = 0,446 \text{ g de NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$$

$$\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 231,22 \text{ g/mol}$$

$$231,22 \text{ g/mol} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 91 \text{ g de Zr/mol}$$

$$x \xrightarrow{\quad\quad\quad} 0,025 \text{ g de Zr}$$

$$x = 0,0635 \text{ g de ZrO}_2(\text{NO}_3)_2$$

Portanto, para formar uma monocamada do suporte  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (14,7 %) sob a alumina, são necessários aproximadamente 0,446 g de  $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e 0,0635 g de  $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2$  em 1 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 1- Cálculo de TPR

Cálculo do consumo de H<sub>2</sub>:

Volume do loop:  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

Cálculo do número de mols total em um loop:

$$PV = N_T RT$$

$$91992,43 \text{ Pa} \cdot 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = N_T \cdot 8,314 \frac{\text{m}^3 \text{Pa}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}$$

$$N_T = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

Sendo assim, como a relação H<sub>2</sub>/Ar utilizada era de 2%, o número de mols de H<sub>2</sub> em um loop:

$$N_{H_2} = 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ mols de H}_2$$

Área de calibração: Realizava-se pulsos de H<sub>2</sub>/Ar e calculava-se a média das áreas dos picos de H<sub>2</sub>.

Área total: Através do perfil de TPR do catalisador calculava-se a área abaixo do perfil da amostra.

Cálculo do número de mols de H<sub>2</sub> consumido:

Área de calibração / Área total =  $2,23 \cdot 10^{-7} \text{ mols de H}_2 / X$

$$X = \text{número de mols de H}_2 \text{ consumido}$$

Sendo assim, o cálculo de hidrogênio consumido / g de catalisador:

$$\frac{\text{número de mols de hidrogênio consumido}}{\text{massa de catalisador}} = \text{TPR} (\mu\text{mol H}_2 / \text{g}_{\text{cat}})$$

2-Cálculo de OSC:

Cálculo da área total:

$$(\text{Área do primeiro pico de OSC} - \text{Área do segundo pico de OSC} \text{ (Volume morto)}) =$$

**Área do O<sub>2</sub> consumido**

Área de calibração: Realizava-se pulsos de O<sub>2</sub> e calculava-se a média das áreas dos picos de O<sub>2</sub>.

$$\text{Área de calibração} \cdots \cdots \cdots 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mols (N}_T \text{ em 1 loop)}$$

$$\text{Área do O}_2 \text{ consumido} \cdots \cdots \cdots X$$

$$X = \text{número de mols de oxigênio consumido}$$

Sendo assim, o cálculo do número de oxigênio consumido / g de catalisador:

$$\frac{\text{número de mols de oxigênio consumido}}{\text{massa de catalisador}} = \text{OSC} (\mu_{\text{mol}} \text{O}_2 / \text{g}_{\text{cat}})$$

3- Cálculo de desidrogenação do cicloexano:

A dispersão da platina foi determinada através da reação de desidrogenação de ciclohexano. Para isso, essa reação foi feita para catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes valores de dispersão, determinados por quimissorção de hidrogênio. Foi gerada, então, uma relação entre os valores de taxa de reação obtidos e a dispersão dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa relação foi utilizada para a determinação dos valores de dispersão de todos os catalisadores analisados nesta tese de mestrado.

Cálculo dos valores das taxas de reação a 543K:

Catalisador: Pt/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Média das áreas:

- Ciclohexano: 33125,33
- Benzeno: 4316,33
- As áreas serão divididas pelos fatores de conversão:

$$A \text{ Ciclohexano: } \frac{33125,33}{114} = 290,57$$

$$A \text{ Benzeno} = \frac{6916,33}{160} = 43,23$$

- A.corrigida total = 317,55
- % ciclohexano = 87,04
- % benzeno = 12,95 (Conversão do ciclohexano)
- $P_{H_2}/P_{C_6H_{12}} = 13,2$
- $P_{H_2} + P_{C_6H_{12}} = 1 \text{ atm}$
- $PV=NRT$

$$P_{C_6H_{12}} = 0,0704 \text{ atm}$$

$$C_{ao} = \frac{P}{RT} = \frac{0,0704}{82,05 \cdot 273} = 3,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

- $V_o = 100 \text{ mL/min}$
- $F_{A0} = C_{ao} \cdot V_o = 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 3,14 \cdot 10^{-4}$
- $F_B = X \cdot F_{A0} = 0,1295 \cdot 3,14 \cdot 10^{-4} = 3,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$

$$F_{B0} - F_B + r_B' w = 0$$

$$F_B = r_B' w$$

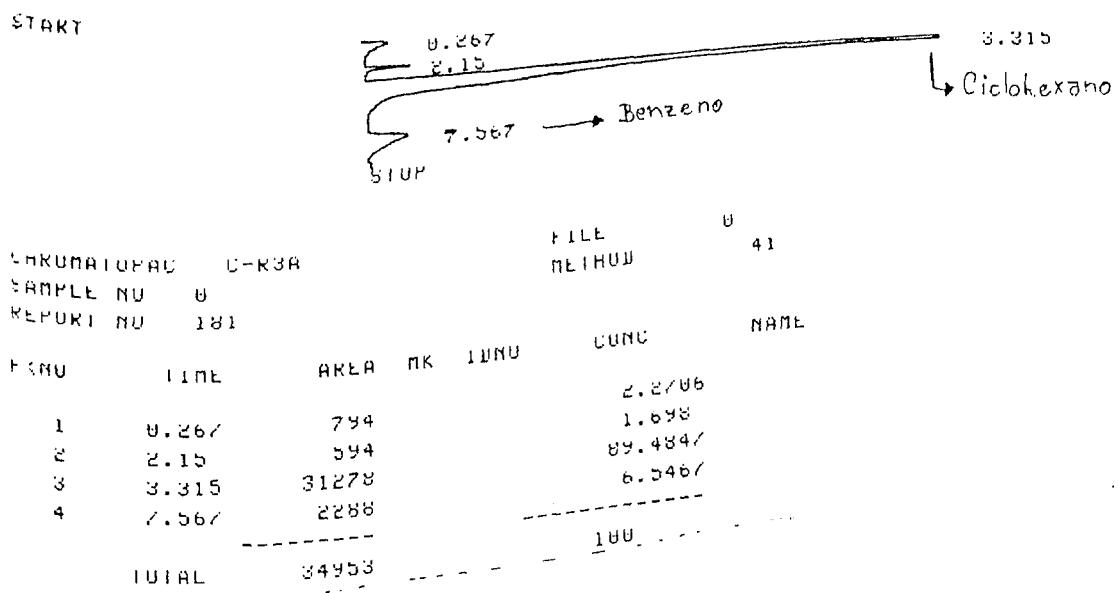
$$r_B' = \frac{F_B}{w} = \frac{3,72 \cdot 10^{-5}}{0,0115} = 3,23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min.g}_{cat}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}} = 0,19434 \frac{\text{mol}}{\text{h.g}_{cat}} \cdot (10^3) = 194,34 \frac{\text{mol}}{\text{h.g}_{cat}}$$

Cálculo da dispersão:

$$Dispersão = \frac{0,194 - 0,00363}{0,00388} = 49,15\%$$

ANEXOS

Cronograma Típico:



**Condições Experimentais:**

Temperatura da coluna: 333 K

Corrente: 60 mA

Temperatura do detetor de condutividade térmica: 453 K

Vazão do gás de arraste: 15 mL/min

Vazão de H<sub>2</sub> no saturador: 100 mL/min

Tipo da coluna: 10% carbowax 20m CWNAW 80/100

**Condições para o Teste Catalítico (Oxidação Parcial do Metano):**

Temperatura do detetor: 523 K

Temperatura do injetor: 503 K

Coluna : Carboxen 1010 (Supelco) Comprimento: 30 m

Programação de temperatura:

- (a) 308 K durante 5 min
- (b) Aquecimento a 373 K (313 K/min)

ANEXOS

- (c) Tempo a 373 K: 9,63 min
- (d) Aquecimento a 493 K (313 K/min)
- (e) Tempo a 493 K: 18,63 min

Gás de arraste: He (100 mL/min)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J.R., Methane to Higher Hydrocarbons, Applied Catalysis, v 47, p. 177-196, 1989.
- APARÍCIO, L.M., Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts, Journal of Catalysis, v 165, p. 262-274, 1997.
- ARANDA, D.A.G., Efeito do promotor estanho nos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- Tese de mestrado. PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro - RJ ,1993
- AU, C.H.; NG, C.F.; LIAU, M.S., Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag and Au: A Theoretical Study., Journal of Catalysis, v 185, p. 12-22, 1999.
- BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; DELAMAR, M.; BUGLI, G., Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria., Applied Catalysis A: General., v 121, p. 81-93, 1995.
- BOUDART, M.; ALDAG, A.; BENSON, J.E.; DOUGHARTY, N.A.; HARKENS,C.G., Journal of catalysis ., 6, 92, 1966.
- CHANG, Y.F.; HEINEMAN, H., Catalysis Letters., v 21, p. 215, 1993.
- CUIF, J.P; BLANCHARD, G.; TOURET, O; MARCZI, M.; QUÉMERÉ, E., New Generation of Rare Earth Compounds for Automotive Catalysis. Society of Automotive Engineers. V 96, p. 73-81, 1996.
- DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H., Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Journal of Catalysis, v 132, p. 117-127, 1991.
- DONG, W.S.; ROH, S.H.; JUN, K.W.; PARK, S.E.; CHANG J.S., Highly active and stable Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst for H<sub>2</sub> production from methane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v 181, p. 137-142, 2002.
- DRY, M.E., The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, Catalysis Today, v 71, p. 227-241, 2002.
- DULARENT, O.; CHANDES, K.; BOULY, C.; BIANCHI, D., Heat of adsorption of Carbon Monoxide on Various Pd-Containing Solids Using In Situ Infrared Spectroscopy at High Temperatures., Journal of Catalysis., v 192, p. 273-285, 2000.
- DUWIK, R; ODELL, E, Journal American Ceramic Society, v. 33, p. 274, 1950.

RERERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, T.S., Studies of Surface Science Catalysis. v 136, p. 435, 2001.
- FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; ANDERSON, J.A.; HUNGRÍA, A.B.; CONESA, J.C.; SORIA, J., New Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalysts prepared by microemulsion., Applied Catalysis B: Environmental., v 31, p.39-50, 2001.
- FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; BELVER, C.; HUNGRÍA, A.B.; CONESA, J.C.; SORIA, J. Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supports. Journal of Catalysis, v 194, p.385-392, 2000.
- FORNASIERO, P; DI MONTE, R.; RANGA RAO, G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M., Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties., Journal of Catalysis., v 151, p. 168-177, 1995.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions., Journal of Power Sources, v 87, p. 28-38, 2000.
- FRETY, R.; LEVY, P.J.; PERRICHON, V.; PITCHON, V.; CHEVRIER, M.M.; GAUTHIER, C.; MARTHIS, F., Preparation of alumina supported ceria. Surface area of ceria and free alumina., Studies Surface Science Catalysis., v 96, p. 405-504, 1995.
- FINOCCHIO, E.; DATURI, M.; BINET, C.; LAVALLEY, J.C.; BLANCHARD, G., Thermal evolution of the absorbed methoxy species on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solution samples: a FT-IR study. Catalysis Today., v 52, p. 53-63, 1999.
- HICKMAN, D.A.; SCHIMIDT, L.D., Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths, Journal of Catalysis, v 138, p. 267-282, 1992.
- HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B., Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts., Journal of Catalysis, v 178, p. 14-25, 1998.
- HORI, C.E. Synthesis and Characterization of Ceria-Zirconia Mixed Oxides Based Catalysts. Tese de doutorado. Wayne State University. Detroit- Michigan - USA, 1997.
- HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON, K.Y.Ng.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D., Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a Mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System., Applied Catalysis B: Environmental, v 16, p. 105-117, 1998.
- HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E., Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH<sub>4</sub>., Journal of Catalysis, v 158, p. 260-266, 1996.

RERERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- IGLESIAS-JUEZ, A.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., Metal-promoter interface in  $Pd/(Ce,Zr)O_x/Al_2O_3$  catalysts: effect of thermal aging, *Journal of Catalysis*, V 221, p. 148-161, 2004.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M., Use of  $CeO_2$ -based oxides in the three-way catalysis, *Catalysis Today*, v 50, p. 285-298, 1999.
- KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline Amorphous Materials*. Wiley, New York, 1974.
- KOZLOV, A.I.; KIM, D.H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H.H.; KUNG, M.C. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the reducibility and Structure of Supported Ceria-Zirconia Mixed Oxide. *Journal of Catalysis*, v 209, p. 417-426, 2002.
- LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; CAVANI, F.; BINI, G., The Effect of Doping  $CeO_2$  with Zirconium in the Oxidation of Isobutene. *Applied Catalysis A: General*, v 139, p.161-173, 1996.
- LETICHEVSKY, S; TELLEZ, C. A., AVILLEZ, R. R. DE, DA SILVA, M. I. P, FRAGA, M. A., APPEL, L. G. Submitted to *Applied Catalyses B: Envir.*
- LOPES, I.S.; GARCIA, T.V.; PASSOS, F.B., Efeito da adição de In sobre catalisadores  $Pt/Nb_2O_5$ , In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, RJ, 2003. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise , Angra dos Reis, RJ, v 1, p. 381-386, 2003.
- MATTOS, L.V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B., Partial Oxidation of methane on  $Pt/Ce-ZrO_2$  Catalysts, *Catalysis Today*, v 77, p. 245, 2002.
- MATTOS, L.V.; SOUZA, H.P.; OLIVEIRA, E.R.; REGO, C.E.L.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B., Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores  $Pt/Ce-ZrO_2$ . In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, RJ, 2003. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise , Angra dos Reis, RJ, v 1, p. 569-573, 2003.
- MONNET, F.; SCHUURMAN, Y.; AIRES, F.J.C.S.; BERTOLINI, J.C.; MIRODATOS, C., Towards new Pt and Rh based catalysts for methane partial oxidation at high temperatures and short contact times, *Surface Chemistry and Catalysis*, v 3, p. 577-581, 2000.
- MONTEIRO, R.S.; DIEGUEZ, L.C.; SCHMAL, M., The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over  $Pd/Al_2O_3$  and  $Pd/CeO_2/Al_2O_3$  catalysts, *Catalysis Today*, v 65, p. 77-89, 2001.
- MUROTA, T.; HASEGAWA, T. AOZASA, S.; MATSUI, H. MOTOYAMA, M., Production method of cerium oxide with high storage capacity oxygen and its mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, v 193, p.298-299, 1993.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; SOARES, R.R.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E.; Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO<sub>2</sub> reforming of methane over Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts, Journal of Chemical Engineering., v 82, p. 21-31, 2001.
- NUNAN, J.G; WILLIAMSON, W.B; ROBOTA, H.J; Advanced TWC Technologies Using CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions., International Congress & Exposition, Detroit, Michigan. P.26-29, 1996.
- OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I., Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide., Journal of Catalysis, v 175, p. 152-160, 1998.
- PANTU, P.; GAVALAS, G.R., Methane partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts., Applied Catalysis A:General, v 223, p. 253-260, 2002.
- PANTU, P; KIM,K; GAVALAS, G.R., Methane partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> in the absence of gaseous oxygen., Applied Catalysis A:General , v 193, p. 203-214, 2000.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Syngas in perspective, Catalysis Today, v 71, p. 243-247, 2002.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; ANDERSON, J.R.; BOUDART, M., Catalysis: Science and Technology, Berlin, v 5, p. 1-117, 1984.
- RUCKENSTEIN, E.; WANG, H.Y.; Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts., Journal of Catalysis, v 187, p. 151-159, 1999.
- SMITH, B., Infrared spectral interpretation :A systematic approach., Ed. Boca Raton 1999
- SOMORJAI, G.A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis . Ed Wiley Interscience Publication. New York, 1994.
- SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M., Conversão do metano a gás de síntese por oxidação parcial e reforma com CO<sub>2</sub> em catalisadores suportados de platina., In:12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, RJ, 2003. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise , Angra dos Reis, RJ, v 1, p. 533-538, 2003.
- STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D., CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Pt/ZrO<sub>2</sub> Catalysts Promoted with La and Ce Oxides., Journal of Catalysis., v 194, p. 240-249, 2000.
- TAYLOR,K.C. nos anais do "Catalytic and Automotive Pollution Control" Bruxelas - Bélgica (1986)

RERERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- TROVARELLI, A., Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. Catalysis Review. Science Engineering, v 38 (4), p. 439, 1996.
- TROVARELLI, A.; ZAMAR, F.; LORCA, J. LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; KISS, J.T., Nanophase Fluorite-Structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling, Journal of Catalysis., v 169, p. 490-502, 1997.
- TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, Catalysis Today, v 23, p.3, 1995.
- VERMEIREN, W.J.M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P.A., Catalytic and thermodynamic approach of the ox reforming reaction of methane, Catalysis Today., v 13, p. 427-436, 1992.
- VERNON, P.D.F.; GREEN, M.L.H.; CHEETHAM, A.K.; ASHCROFT, A.T., Catalysis Letters, v 6, p.181, 1990.
- WITT, P. M.; SCHIMIDT, L.D., Effect of Flow Rate on the Partial Oxidation of Methane and Ethane, Journal of Catalysis, v 163, p. 465-475, 1996.
- YAO, H.C.; YU YAO, Y.F., Ceria in automotive Exhaust Catalysts, Journal of Catalysis., v 86, p. 254-265, 1984.
- YAO, M.H.; BAIRD, R.J.; KUNZ, F.W.; HOOST, T.E., An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia, Journal of Catalysis., v 166, p. 67-74, 1997.
- YOUNG - SAM, O.; HYUN-SEOG, R.; KI-WON, J.; YOUNG-SOON, B.; A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for on-site H<sub>2</sub> generation by steam methane reforming: pretreatment effect. International Journal of hydrogen Energy., v 28, p. 1387-1392, 2003.
- ZHU, T.; FLYTZANI-STEFANOUPOULOS, M., Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO<sub>2</sub>, Applied Catalysis A :General, v 208, p. 403-417, 2001.
- ZOTIN, J.L. "Caracterização de catalisadores por reações modelo" 2º Curso Íbero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores, Editor Prof. Dr. Dilson Cardoso, p 370-401, 2001.

*Partial Oxidation of Methane using Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts –  
Effect of Preparation Methods*

Silva, P.P.<sup>1</sup>, Silva, F. A.<sup>1</sup>, Souza, H. P.<sup>2</sup>, Lobo, A.G.<sup>2</sup>, Mattos, L.V.<sup>2</sup>,  
Noronha, F.B<sup>2</sup>, Hori,C.E.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal Uberlândia, Av João Naves de  
Ávila, 2160 - Bloco 1K - Campus Santa Mônica CEP 38400-902, Uberlândia - MG, Brazil,

FAX (55-34) 3239 4188, e-mail: cehori@ufu.br

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Av. Venezuela 82, CEP 20081-310, Rio de  
Janeiro – RJ, Brazil, FAX (55-21) 2206 1051; e-mail: fabiobel@int.gov.br .

- to whom all correspondence should be addressed.

Submitted to Catalysis Today

2004

## Abstract

The effect of the preparation method of  $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts on the dispersions of the metal and of the ceria-zirconia on the surface of the alumina and on the catalytic performance of methane partial oxidation reaction was evaluated. The ceria-zirconia materials were supported on the alumina surface by precipitation and impregnation and all the samples contained 1.5 wt% of Pt. The dispersion of the ceria-zirconia was evaluated by adsorbed  $\text{CO}_2$  infrared spectroscopy and the dispersion of the metal was determined by oxygen dehydrogenation of cyclohexane. The reducibility of the catalysts was measured by oxygen storage capacity and temperature programmed reduction. The results show that all the samples had practically the same platinum dispersion but the dispersion of the ceria-zirconia material on the alumina was more effective when the impregnation method was used. The impregnation favors a high coverage degree of the alumina by the ceria-based oxides. This means that a larger fraction of platinum particles is in contact with ceria or ceria-zirconia oxide. The metal-support interface is a key factor to avoid the carbon deposits that are responsible for the deactivation of some samples.

*Keywords:* Partial oxidation of methane,  $\text{Pt/Ce-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, Oxygen Storage Capacity, Ceria, Ceria-zirconia

## 1. Introduction

The vast majority of the known natural gas reserves are located in remote areas. The development of processes that convert natural gas into liquid fuels such as gasoline and diesel is the subject of research for several groups around the world. The most traditional route to convert natural gas into liquid fuels (*gas to liquid - GTL*) is to transform methane into synthesis gas, and then produce hydrocarbons using Fischer-Tropsch synthesis [1-3]. However, the generation of the synthesis gas accounts for between 50-75% of the total investment required [4]. Therefore, in order to make GTL technology economically viable, it is necessary to reduce these costs.

Presently, the commercial process to obtain synthesis gas is through steam reforming. This reaction is extremely endothermic and produces a carbon monoxide to hydrogen ratio that is not adequate to GTL process [5]. The partial oxidation of methane could be an alternative route to produce synthesis gas at a lower price [1, 6-10]. This reaction is moderately exothermic, produces an adequate H<sub>2</sub>/CO ratio for the Fischer-Tropsch and if it is associated to a technology that is able to separate oxygen from air, such as selective membranes, it will be a good option to lower the production cost of synthesis gas [9,10].

The literature reports that several transition metals, such as Pt, Rh and Ru, are active for the partial oxidation of methane [11-14]. In order to have a good performance for this reaction, the catalyst must have high activity, selectivity and stability since one of the biggest problems in this process is the catalyst deactivation due to coke formation [14,15]. During the search of more stable catalysts, some groups have tested ceria-based materials due to its high reducibility and oxygen transfer properties [16-19]. Recently, Mattos et al. [16] investigated Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> samples for the partial oxidation of

methane. They verified that the sample supported on the ceria-zirconia mixed oxide presented the best activity and stability for this reaction and the good selectivity for synthesis gas. Another significant point of this study was the importance of the Pt dispersion in the catalyst's performance. The higher the metal dispersion is, the better is the activity for the reaction. Since ceria-zirconia materials usually do not provide a very high surface area, we decided to deposit ceria and ceria-zirconia on alumina.

The literature reports some studies about supported ceria-zirconia materials, the majority of them for automotive applications [20-23]. The results indicate that, in general, when ceria-zirconia materials are supported on alumina there is the incomplete incorporation of Zr into ceria lattice and after the samples are aged there is phase and compositional separation [20]. The authors also point out that the preparation method can be of critical importance to the oxygen transfer properties of these materials. The use of alumina in the catalysts composition can be very advantageous in terms of improving metal dispersion, maintaining high surface area and reducing costs.

Therefore, the objective of this study was to evaluate the effect of the preparation method of  $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts on the dispersions of the metal and of the ceria-zirconia on the surface of the alumina and on the catalytic performance of methane partial oxidation reaction.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparation

The alumina (Degussa) was calcined at 1173 K for 6 hours in order to stabilize its surface area. The samples were prepared with around 14 wt% of ceria or ceria-zirconia oxides and for the ceria-zirconia materials it was used a Ce/Zr atomic ratio of 3. Two preparation methods were used to disperse the ceria based materials on the alumina surface: precipitation (pp) and incipient wetness impregnation (imp). For the precipitation method, an aqueous solution of cerium (IV) ammonium nitrate (Aldrich) and zirconium nitrate (MEL Chemicals) was prepared and mixed with the alumina. Then, the ceria and zirconium hydroxides were co-precipitated by the addition of an excess of ammonium hydroxide. Finally, the precipitate was washed with distilled water and calcined at 1073 K for 4 h in a muffle. For the incipient wetness impregnation method the same cerium and zirconium precursors were used. The samples were dried at 373 K for 12 hours and then calcined in a muffle furnace at 1073 K for 4 hours.

The addition of platinum was done by incipient wetness impregnation of the supports with an aqueous solution of  $H_2PtCl_6$  (Aldrich) and all the samples were dried at 393 K. The catalysts were calcined under air (50 ml/min) at 773 K for 4 h. All samples contained 1.5 wt% of platinum.

### 2.2. X-ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction measurements were made using a RIGAKU diffractometer with a  $CuK\alpha$  radiation. After calcination at 1073 K of the samples, the XRD data were collected at 0.04 degrees/step with integration times of 1 sec/step between  $2\theta = 25$  to  $65^\circ$ . All the

samples were also submitted to measurements at 0.02 degrees/step with integration times of 1 sec/step between  $2\theta = 27$  to  $32^\circ$ .

### 2.3. Temperature-programmed Reduction (TPR)

Temperature Programmed Reduction (TPR) measurements were carried out in a micro-reactor coupled to a quadrupole mass spectrometer (Balzers, Omnistar). The samples (300 mg) were dehydrated at 423 K for 30 min in a He flow prior to reduction. After cooling to room temperature, a mixture of 2% H<sub>2</sub> in Ar flowed through the sample at 30 ml/min, raising the temperature at a heating rate of 10 K/min up to 1273 K.

### 2.4. Oxygen Storage Capacity (OSC)

Oxygen storage capacity (OSC) measurements were carried out in a micro-reactor coupled to a quadrupole mass spectrometer (Balzers, Omnistar). The samples were reduced under H<sub>2</sub> at 773K for 1h and heated to 1073K in flowing He. Then, the samples were cooled to 723K and a 5%O<sub>2</sub>/He mixture was passed through the catalyst until the oxygen uptake was finished. The reactor was purged with He and the dead volume was obtained by switching the gas to the 5%O<sub>2</sub>/He mixture. Finally the amount of oxygen consumed on the catalysts was calculated taking into account a previous calibration of the mass spectrometer.

### 2.5. Dehydrogenation of Cyclohexane

This reaction was performed at  $10^5$  Pa in a flow micro-reactor. The sample (10mg) was previously dried in situ under N<sub>2</sub> flow (30 ml/min) at 393 K during 30 min. Then, the sample was cooled to room temperature and heated in pure hydrogen flow to 733 K at a

heating rate of 10 K/min. This temperature was held for 1 hour. The sample was then cooled in hydrogen flow to 543 K. The reaction mixture was obtained by bubbling hydrogen through a saturator containing cyclohexane (99.9%) at 285 K ( $H_2/C_6H_{12} = 13.2$ ). The space velocity was (WHSV)  $170\text{ h}^{-1}$  and the reaction temperatures varied from 520 to 570 K. At these conditions, no mass transfer or equilibrium limitations were observed. The conversions were kept below 10 %. The composition of effluent gas phase was measured by online gas chromatograph equipped with a thermal ionization detector and Carbowax 20-M in a Chromosorb W column.

#### 2.6. $CO_2$ Infrared Spectroscopy

The infrared spectra of adsorbed  $CO_2$  were obtained using a Magna 560 - Nicolet equipment. The wafers contained approximately 20 mg of support. The samples were pretreated under high vacuum at 773 K during 1 hour and then submitted to an air flow (30 ml/min) during 30 min and vacuum again for 30 min at this same temperature. Then, the sample was cooled to room temperature and a first spectrum was obtained (reference). Thus, the  $CO_2$  adsorption (pressure=10 torr) was performed during 1 hour. The sample was then submitted to high vacuum at room temperature during 1 hour and a  $CO_2$  adsorbed spectrum was recorded.

#### 2.7. Reaction conditions

Reaction was performed in a quartz reactor at atmospheric pressure. The samples were diluted with SiC (2:1) to form a small catalyst bed (< 3mm in height) in order to prevent heat transfer problems. Prior to reaction, the catalyst was reduced under  $H_2$  at 773 K for 1h and then heated to 1073K under  $N_2$ . The reaction was carried out at 1073K and

WHSV = 260 h<sup>-1</sup> over all catalysts. A reactant mixture with CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> ratio of 2:1 was used and a flow rate of 100 ml/min. The exit gases were analyzed using a gas chromatograph (Agilent 6890) equipped with a thermal conductivity detector and a CP-carboplot column (Chrompack).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization

Figures 1 presents the XRD patterns of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (B), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (C), Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (D) and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (E) obtained using 2θ positions between 25 and 65°. The Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) diffraction pattern presented the peaks characteristics of γ-alumina. The addition of ceria lead to the appearance of new diffraction peaks that are attributed to the ceria cubic phase (JCPDS - 4 - 0593). The peak related to this phase that had the highest intensity was detected at 2θ = 28.6° which is correspondent to the diffraction of (111). The patterns relative to the samples that contain ceria-zirconia (D and E) are very similar. For both of them, there was a shift of all the peaks related to the ceria phase to higher 2θ positions. This result is consistent to several reports in the literature for both bulk ceria-zirconia [24-27] or ceria-zirconia supported on alumina studies [19-22]. According to them this shift could be an indication that Zr was introduced into ceria lattice. No isolated phases were detected on the ceria-zirconia supported samples.

In order to analyze better these shifts, new X-ray diffraction data were collected using 2θ between 27 and 32° with a lower scanning speed (Figure 2). Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) presented only a peak at 2θ = 32.2° attributed to the alumina phase. Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (B) had, besides this same peak at 2θ = 32.2°, another one at 2θ = 28.6° characteristic of ceria cubic phase (JCPDS - 4 - 0593). For the Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by precipitation (C) and by impregnation (D) there was a shift of this peak from 2θ = 28.6° to 2θ = 28.8°. The peaks were broader than the one detected for the Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample and no diffraction peaks related to the zirconia phases were detected. Similar results were obtained

by Koslov et al. [20] with ceria-zirconia materials (with a Ce/Zr ratio equals to 1) supported on alumina and prepared by co-impregnation and cogellation. According to them, the lower peak intensities verified for ceria-zirconia materials are due to either higher dispersion or a higher degree of disorder of the mixed oxide phase. In this same study the authors suggested, based on the position of the (111) peak and JCPDS database, that the sample prepared by the cogellation method formed a ceria-zirconia material whose chemical composition was  $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ . Conversely, the sample prepared by co-impregnation formed a major phase with a ceria-zirconia solid solution ( $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ) and a minor zirconia rich phase. In this work, using the position of the (111) diffraction peak as proposed by Koslov et al. [20], we could estimate that a  $\text{Ce}_{0.82}\text{Zr}_{0.18}\text{O}_2$  solid solution was formed the samples prepared by impregnation and precipitation. Although it seems that not all the zirconia was added to the ceria lattice, we could not detect a zirconia rich phase. Notice that in this work the nominal composition for ceria-zirconia material  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ , and according to the position of the (111) diffraction peak, we obtained a  $\text{Ce}_{0.82}\text{Zr}_{0.18}\text{O}_2$ . This means that around 72% of the zirconium added was incorporated to the ceria lattice. On the other hand, for the impregnated sample prepared by Koslov et al. [20] approximately 60% of the zirconium was effectively added to the ceria cubic structure. This probably happened because of different precursors were used,  $\text{Ce}^{+4}$  (from  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) in this work and  $\text{Ce}^{+3}$  (from  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) by Koslov et al. Accordingly to Letvinski et al [28], cerium (IV) is present in solution as an anionic complex, while cerium (III) is present as a hydrolyzed cation. This charge difference would benefit the proximity of anionic  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  and the cationic zirconyl ( $\text{ZrO}^{2+}$ ). This process could facilitate the formation of a solid solution.

Table 1 presents the values of the optical density of the band at  $1235\text{ cm}^{-1}$  calculated through  $\text{CO}_2$  infrared spectra. Accordingly to the literature [29] the optical density of this band can be used as a quantitative measurement of the surface of the alumina that is not covered by ceria or ceria-zirconia. The data showed that the addition of ceria and ceria-zirconia to the alumina led to lower values of optical density independently of the preparation method used, indicating that both methods were effective to disperse the ceria based materials on the surface of the alumina. Comparing  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by precipitation and by impregnation, it can be noticed that the former had a lower coverage of the alumina than the later. This fact is an indication that during the precipitation, probably islands of ceria-zirconia particles were formed rather than uniformly dispersed on the alumina surface.

The platinum dispersion was evaluated using the dehydrogenation of cyclohexane as a model reaction and the results are presented in Table 1. All the catalysts were within the range of 42 and 48 %. Since all the samples were supported on pure alumina or a  $14\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $14\%\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supports that had BET surface areas around  $70\text{ m}^2/\text{g}$ , we did not expect very different values of metal dispersions among the samples. The values of dispersion obtained in this study are higher when compared to the ones obtained for samples supported on bulk ceria and ceria-zirconia materials in one of our previous work [16]. The use of the alumina provided a higher surface area, which led to the better metal dispersion.

### 3.2. Reducibility

The results obtained during oxygen storage capacity measurements are also shown in Table 2. This capacity is associated to the ability of cerium to act as an oxygen buffer by

storing/releasing O<sub>2</sub> due to the Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> redox couple [22]. The O<sub>2</sub> consumption is significantly higher for ceria-zirconia materials than Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> despite the fact that, in a per gram of catalyst basis, the samples containing just ceria have more material with redox properties. These results are in agreement with several studies, which reported that the incorporation of ZrO<sub>2</sub> into CeO<sub>2</sub> lattice promotes the CeO<sub>2</sub> redox properties [24-27].

Figure 3 presents the temperature programmed reduction profiles of the samples Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation and precipitation. The Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst had only a reduction peak around 500 K that can be attributed to the reduction of PtCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Fábio Passos 30). The Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample prepared by impregnation presented H<sub>2</sub> consumption peaks at 383, 433 and 1063 K, while Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by precipitation showed peaks at higher temperatures (423, 493 and 1213 K). These results are in agreement with the ones obtained by Yao and Yao [31] that studied Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and observed reduction peaks between 423 and 650 K. Accordingly to them, the reduction peaks at lower temperatures can be ascribed to the reduction of platinum oxide and to the reduction of cerium oxide that was promoted by the metal. Both samples also had high temperature peaks, which can be attributed to the reduction of ceria that was not promoted by the metal. Although the total H<sub>2</sub> consumption for Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (Table 2) was around 10% lower than the one observed for the similar sample prepared by precipitation, it's high temperature peak was around 150 K lower than the one observed for the sample obtained by precipitation. This difference in the maximum of high temperature peak could indicate that the ceria particles are bigger in the sample prepared by precipitation that would be in agreement with the infrared results.

Both  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples showed high temperature reduction peaks around 1123 K with intensities much lower than the ones obtained for  $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples. The majority of the  $\text{H}_2$  consumption occurred at low temperature between 423 and 673 K. This consumption is ascribed to both the reduction of the  $\text{PtCl}_x\text{O}_y$  and to the partial reduction of cerium oxide promoted by Pt. This decrease in the reduction temperature when comparing ceria-zirconia materials with ceria based samples is well described in the literature and it is due to the addition of zirconium to ceria lattice, which increases ceria reducibility [16, 24, 27]. The presence of zirconium promotes the formation of oxygen vacancies in the support that increases the oxygen mobility leading to higher reducibility. For the  $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (imp), the total  $\text{H}_2$  consumption was around 25% higher than the one observed for the same sample prepared by precipitation. In addition, the  $\text{H}_2$  consumption below 873K represents 71% of the total for the sample prepared by impregnation, while for the one obtained by precipitation, this consumption corresponded to only 58% of the total. This result is in agreement with the infrared results that show a better dispersion of the ceria-zirconia on the samples prepared by impregnation. Since all the samples have similar platinum dispersions, there is probably a better interaction between platinum and ceria for the samples obtained by impregnation.

### 3.3 Methane Partial Oxidation

Figures 4 to 7 show the activity and selectivity results of all samples during the 24 hours reaction period. All the samples exhibited approximately the same initial conversion, which agrees very well with the similar dispersion of these catalysts. The only exception is the  $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst that was slightly more active than the other catalysts. The samples prepared by impregnation were quite stable, while the others prepared by

precipitation and the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample deactivated strongly and after the 24 hours period presented a methane conversion around 20%.

The selectivity for H<sub>2</sub> formation for the samples prepared by impregnation was around 90% and was practically constant over the 24 hours reaction period (Figure 5). On the other hand, for the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the samples prepared by precipitation, a strong decrease on the H<sub>2</sub> formation was detected after 4 hours of reaction.

The CO selectivity was practically constant on the catalysts prepared by impregnation whereas it strongly decreased as a function of TOS on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and catalysts obtained by precipitation. The selectivity for CO<sub>2</sub> formation presented an opposite behavior: at the beginning of the reaction period it was low for all samples. However, while for the catalysts prepared by impregnation the value was approximately stable around 20%, for all the other samples, it started around 25% and increased to 65 to 70% after 24 hours.

Even though there are studies in the literature about ceria-zirconia samples supported on alumina, we could not find any report about the use of these systems for methane partial oxidation. For this reason, the discussion of the results will be done by comparison of the samples of this work with platinum supported on bulk ceria-zirconia materials. In a previous report Mattos et al. [16] observed the same behavior while studying Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>. The first two samples deactivated strongly, while the catalyst supported on ceria-zirconia remained stable and with high H<sub>2</sub> and CO selectivities during 24 hours. For the catalysts prepared by precipitation and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in this work, as the activity decreased, the CO<sub>2</sub> selectivity increased and H<sub>2</sub> and CO selectivities decreased. The same result was reported by Mattos et al. [16] for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub> samples. These results were explained taking into account the two steps mechanism of partial oxidation of methane. In the first step of this mechanism, methane

would go through total oxidation forming  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . In the second step, unreacted methane would be reformed by  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  producing  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ . Based on this mechanism, the authors concluded that the second step of the mechanism was inhibited on  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples since the production of  $\text{CO}_2$  increased.

Stagg et al. [32] studied the  $\text{CO}_2$  reforming of methane and proposed a mechanism in which the support participates in the dissociative adsorption of  $\text{CO}_2$ . According to them, the support supplies oxygen to the metal surface, promoting the removal of carbon deposited on the metal. Then, a high particle-support interfacial area is fundamental for efficient cleaning of the metal particle.

Therefore, in this work, the strong deactivation observed on the  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and on the samples prepared by precipitation could be attributed to the formation of carbon deposits on the metal surface, due to the absence of an effective cleaning mechanism of the support. In the case of  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (pp) and  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (pp) catalysts, this result is quite surprising since both catalysts presented oxygen storage capacity similar to the ones prepared by impregnation. Furthermore, it can be noticed that all the samples had practically the same metal dispersion. However, the coverage degree of alumina on the precipitated catalysts was much lower than that on the catalysts prepared by impregnation. It means that a larger fraction of platinum particles is deposited over alumina and it is not in contact with ceria-zirconia oxide. The metal-support interface is a key factor to avoid the carbon deposits that are responsible for the deactivation of some samples. Furthermore, these results reveal that the preparation method has a crucial role on the performance of the catalysts. The preparation method that favors a high coverage degree of the alumina by the ceria-based oxide promotes the presence of an efficient cleaning mechanism of the metal particle and thus inhibits the deactivation of the catalyst.

#### 4. Conclusions

The impregnation method was more effective to disperse de ceria based materials on the surface of the alumina than the precipitation method. All the samples had the same metal dispersion and the use of alumina provided a higher exposed metal surface than when bulk ceria materials are used. The catalysts prepared by impregnation had higher percentage of the alumina covered by ceria or ceria-zirconia than the ones prepared by precipitation. This probably resulted on higher metal and ceria interaction for these samples and which may be responsible for the higher stability and better CO and H<sub>2</sub> selectivities on the methane partial oxidation observed for these catalysts.

#### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support of the CAPES and CNPq. We also thank MEL Chemicals for providing the zirconium hydroxide.

#### References

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, J. R., *Catal. Today* 63 (2000) 159.
- [2] T. Zhu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 (2001) 403.
- [3] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, A. S. Mamman, *Fuel* 77, Is.15 (1998) 1803
- [4] I. Dykkjaer, T.S. Christensen, *Stud.Surf.Sci.Catal.* 136 (2001) 435.
- [5] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 158 (1996) 260.
- [6] P.D.F. Vernon, M.L.H Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.* 6 (1990)

- [7] D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *Science* 259 (1993) 343.
- [8] D.A. Hickman, E. A. Haupfear, L.D. Schmidt, *Catal. Lett.* 17 (1993) 223.
- [9] J. H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (2000) 165
- [10] D. B. Bukur, X. Lang, Y. Ding, *Appl. Catal. A: Gen* 186 (1999) 255 .
- [11] L. Basini, A. Guarinoni, A. Aragno, *J. Catal.* 190 (2000) 284
- [12] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, *Fuel Proces. Tech.* 60, Is. 3, (1999) 203
- [13] C. H. Au, C. F. Ng, M. S. Liau, *J. Catal.* 185 (1999) 12
- [14] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3
- [15] W. S. Dong, H. S. Roh, K. W. Jun, S. E. Park, Y. S. Oh, *Appl. Catal. A: Gen.* 226 (2002) 63
- [16] L. V. Mattos, E. R. De Oliveira, P. D. Resende, F. B. Noronha, F. B. Passos, *Catal. Today*, 77 (2002) 245
- [17] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.* 175 (1998) 152
- [18] P. Pantu, K. Kim, G. R. Gavalas, *Appl. Catal. A: Gen.* 193:1-2 (2000) 203
- [19] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A.B.Hungria, J.C.Conesa, J.Soria, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 39
- [20] A.I.Kozlov, D.H.Kim, A .Yezerets, P.Andersen, H.H.Kung, M.C.Kung, *Catal. Today* 75 (2002) 401
- [21] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A. B.Hungria, J.C.Conesa, J. Soria., *J. Catal.* 194 (2000) 385
- [22] M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *J. Catal.* 166 (1997) 67.
- [23] A. Iglesias-Juez, A.Martínez-Arias, M. Fernández-Garcia, *J. Catal.* 221 (2004) 148
- [24] T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, *J. Alloys Comp.* 193 (1993) 298

- [25] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini, *Appl. Catal. A: Gen.* 139 (1996) 161
- [26] A.Trovarelli, F.Zamar, J.Llorca, C.de Leitenburg, G.Dolcetti, J.T.Kiss. *J. Catal.* 169 (1997) 490
- [27] C.E.Hori, H.Permana, K.Y.Ng Simon, A.Brenner, K.More, K.M.Rahmoeller, D.Belton. *Appl. Catal. B: Envir.* 16 (1998) 105
- [28] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel, *submitted to Appl. Catal. B: Envir.*
- [29] E.Rogemond, R.Fréty, P.J.Lévy, V.Pitchon, M.Primet, N.Essayem, M.Chevrier, C.Gauthier, F.Mathis, *Stud.Surf.Sci.Catal.* 96 (1995) 405
- [30] Aranda, D. A. G., MSc. Dissertation PEQ/COPPE/UFRJ Rio de Janeiro – Brazil, (1993)
- [31] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254
- [32] S.M.Stagg-Williams, F.B.Noronha, G.Fendley, D.E.Resasco, *J.Catal.* 194 (2000) 240.

## CAPTION TO FIGURES

Figure 1 - X-ray diffraction patterns of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (B), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (C), Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (D) and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (E). Data collected at 0.04 degrees/step between  $2\theta = 25$  to  $65^\circ$ .

Figure 2 - X-ray diffraction patterns of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (B), Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (C) and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (D). Data collected at 0.02 degrees/step between  $2\theta = 27$  to  $32^\circ$ .

Figure 3 - Temperature Programmed Reduction profile of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (B), Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (C), Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pp) (D) and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (imp) (E)

Figure 4 - CH<sub>4</sub> conversion during 24 hours of reaction  $T_{\text{reaction}} = 1073$  K and WHSV = 260 h<sup>-1</sup>

Figure 5 - H<sub>2</sub> selectivity during 24 hours of reaction  $T_{\text{reaction}} = 1073$  K and WHSV = 260 h<sup>-1</sup>

Figure 6 - CO selectivity during 24 hours of methane partial oxidation  $T_{\text{reaction}} = 1073$  K and WHSV = 260 h<sup>-1</sup>

Figure 7 - CO<sub>2</sub> selectivity during 24 hours of methane partial oxidation  $T_{\text{reaction}} = 1073$  K and WHSV = 260 h<sup>-1</sup>

**CAPTION TO TABLES**

Table 1 – Optical density of band 1253 cm<sup>-1</sup> obtained from CO<sub>2</sub> adsorbed infrared and metal dispersions calculated from the cyclohexane dehydrogenation

Table 2 – Oxygen Storage Capacities and Temperature Programmed Reduction Results

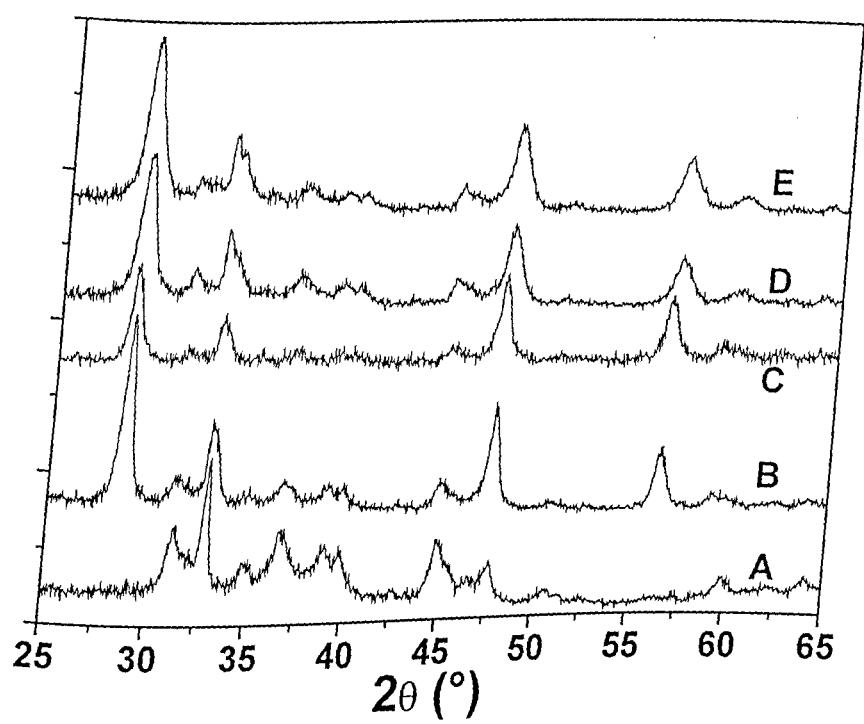


Figure 1

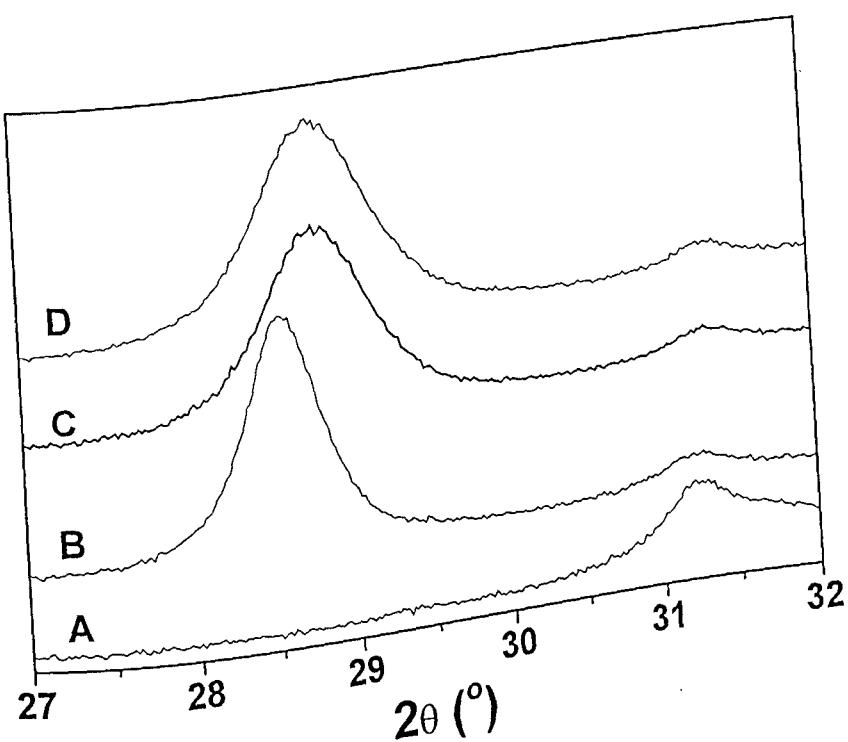


Figure 2

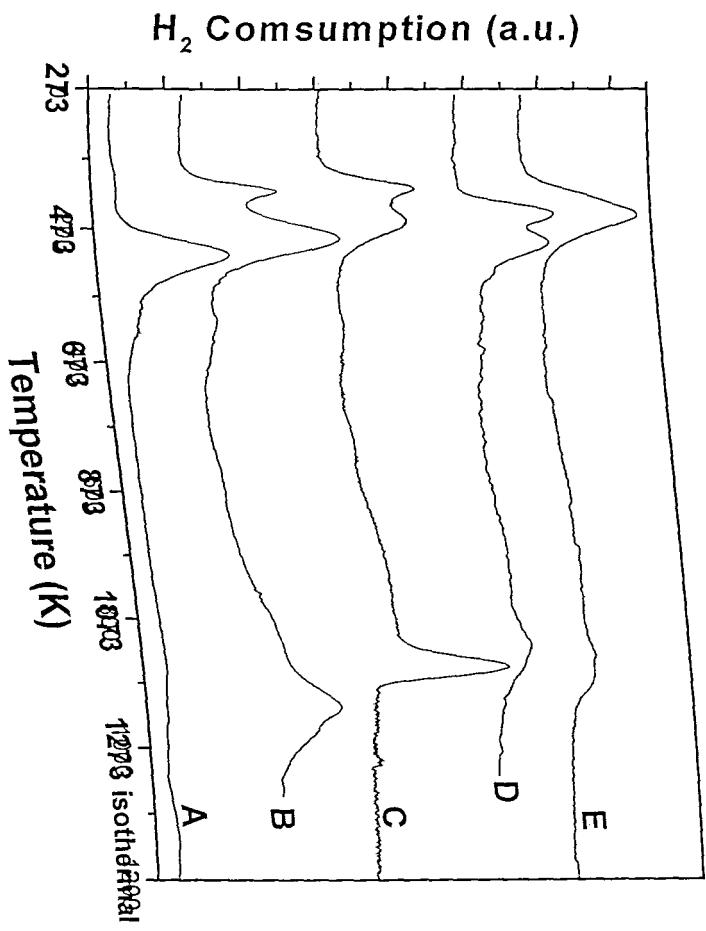
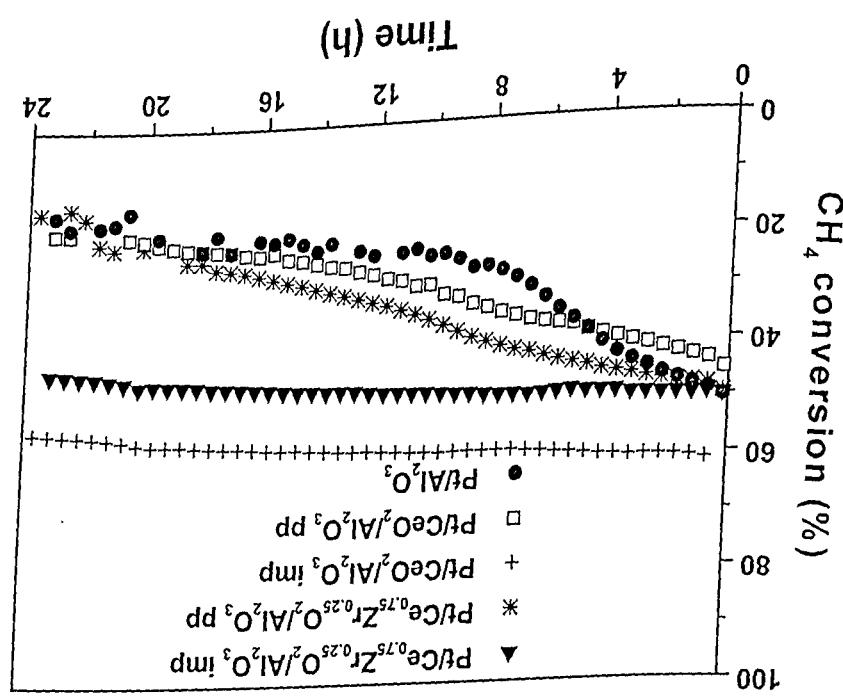


Figure 3

Figure 4



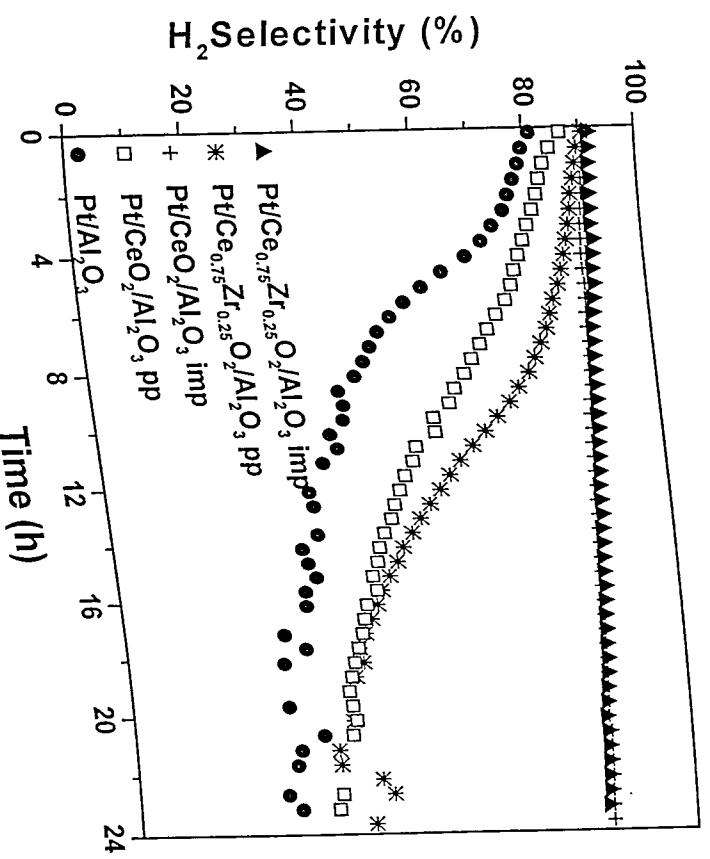


Figure 5

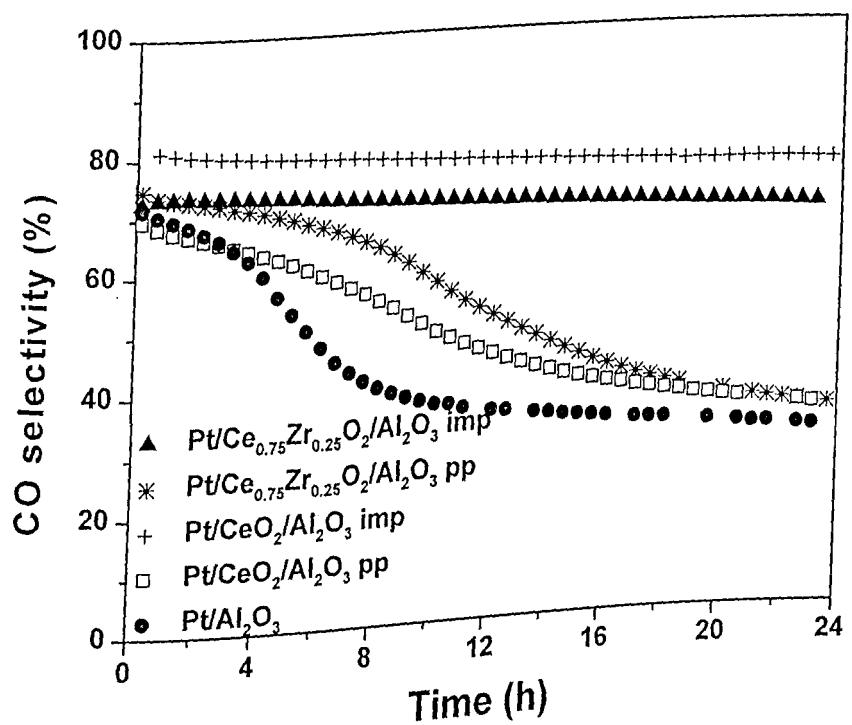


Figure 6

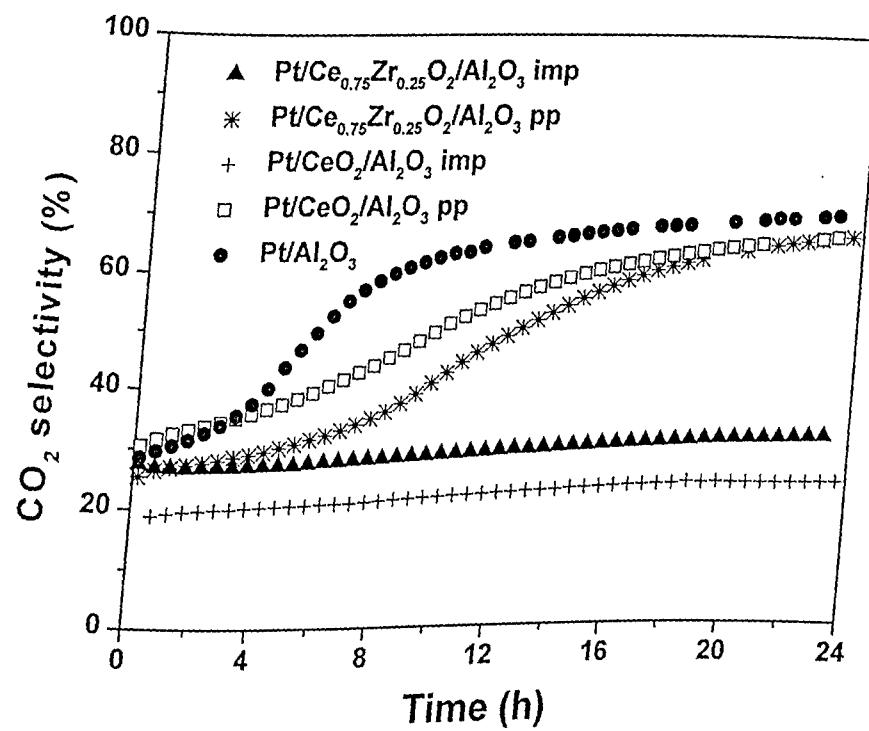


Figure 7

Samples	Optical Density/ galumina	Platinum Dispersion (%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,56	44,8
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	16,57	42,2
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	2,38	47,7
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	20,06	42,2
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	15,59	46,8

Table 1

Samples	Oxygen Storage Capacity (umoles de O <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )	Total H <sub>2</sub> consumption (umoles H <sub>2</sub> /gcat)	H <sub>2</sub> consumption bellow 873 K (umoles H <sub>2</sub> /gcat)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	112	82
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	63	352	157
Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	-	313	129
Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pp)	215	166	97
Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (imp)	179	221	157

Table 2

## O efeito da relação Ce/Zr na performance de catalisadores Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de oxidação parcial do metano

Priscila P. Silva<sup>1</sup>, Fabiano de A. Silva<sup>1</sup>, Leonardo de S. Portela<sup>2</sup>, Lisiane V. Mattos<sup>2</sup>,  
Fábio B. Noronha<sup>2</sup>, Carla E. Hori<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia – Av. João Naves de Ávila, 2160 – Bloco 1K – CEP 38400-902 Uberlândia/MG/Brasil; e-mail: cehori@ufu.br

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Av. Venezuela 82,  
CEP 20081-310, Rio de Janeiro – Brasil.

### Resumo

Neste trabalho, o efeito da relação atômica de Ce/Zr em catalisadores de Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnação foi estudado. As amostras foram testadas para a reação de oxidação parcial do metano e caracterizadas por diversas técnicas como redução a temperatura programada, capacidade de armazenar oxigênio e infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido. A dispersão da platina foi determinada através da reação de desidrogenação do ciclohexano e os resultados mostraram que a dispersão metálica foi aproximadamente a mesma para todas as amostras. Entretanto, dentre todos os catalisadores testados, a amostra Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior atividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. Esse resultado pode ser atribuído à melhor distribuição do óxido misto de cério-zircônio na superfície da alumina, à boa redutibilidade verificada no perfil de redução a temperatura programada e à maior capacidade de armazenar oxigênio verificadas para esta amostra. Estas propriedades provavelmente contribuíram significativamente para uma melhor remoção de depósitos carbonáceos dos sítios ativos formados durante a reação, evitando a desativação da amostra.

Palavras-Chave: Oxidação parcial do metano, óxido misto de cério e zircônio, gás de síntese.

### Abstract

In this work the effect of Ce/Zr ratio on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation was studied. The samples were tested for the partial oxidation of methane and characterized by different techniques such as temperature programmed reduction, oxygen storage capacity, and infrared. The platinum dispersion was determined through the cyclohexane dehydrogenation and the results showed that the metallic dispersion was approximately the same for all samples. However, among all the catalysts tested the sample Pt/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented the best activity and stability for the methane partial oxidation reaction. This result could be due to a good distribution of the ceria-zirconia mixed oxide on the alumina surface, a good reducibility and a high oxygen storage capacity verified for this sample. All these characteristics probably contributed to the removal of coke formed on the active sites formed during the reaction, avoiding the sample's deactivation.

Keywords: Partial oxidation of methane, ceria-zirconia mixed oxides, synthesis gas.

## Introdução

Profundas mudanças na área da tecnologia e a constante preocupação com a preservação ambiental associados aos velhos problemas de dependência mundial de petróleo têm levado o gás natural a conquistar uma crescente participação no setor energético mundial. A tecnologia de conversão do gás natural a combustíveis líquidos (GTL), como a gasolina e o diesel, é uma alternativa interessante para o aumento da utilização das jazidas encontradas do gás natural. A rota indireta envolve a formação de gás de síntese (mistura de H<sub>2</sub> e CO), e sua transformação a hidrocarbonetos e compostos oxigenados pela síntese de Fischer-Tropsch. Entretanto, um dos grandes problemas dessa tecnologia são os elevados custos da produção do gás de síntese, que representa, aproximadamente, 50-75 % do investimento total do processo [1]. Com o objetivo de viabilizar economicamente a tecnologia GTL, um grande esforço tem sido concentrado visando a obtenção de gás de síntese através de rotas alternativas.

O principal processo comercial para a geração do gás de síntese é a reação de reforma a vapor que é uma reação endotérmica e é realizada em alta temperatura e pressão. Estas severas condições de reação levam à desativação do catalisador, devido à deposição de carbono em sua superfície. A reação de oxidação parcial do metano pode ser uma alternativa, pois é moderadamente exotérmica e produz uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO mais apropriada para a síntese de Fischer-Tropsch [2,3]. No entanto para que a reação de oxidação parcial do metano seja viabilizada economicamente é necessário que se utilize catalisadores usados nestas reações seletividade e principalmente, estabilidade, uma vez que catalisadores usados nestas reações de oxidação do metano são geralmente desativados pela formação de coque [4,5]. Sabe-se também que óxidos redutíveis como o óxido de cério e/ou óxidos mistos de CeZrO<sub>2</sub> têm sido testados devido a alta redutibilidade e capacidade de transferência de oxigênio reportadas para estes materiais [5,6,7].

Em estudos recentes, Mattos et al. [8] estudaram catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>2</sub> e verificaram que a amostra suportada no óxido misto de cério-zircônio apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. Os autores atribuíram estes resultados à adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério que aumentou a redutibilidade deste material. Outro fato muito relevante mostrado no trabalho de Mattos et al. [8] usando amostras Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a diferentes temperaturas é que a reação é favorecida pela alta dispersão do metal. Portanto, quanto maior a dispersão da Pt, maior atividade é apresentada por um catalisador. Sendo assim, para obter uma boa performance na reação de oxidação parcial do metano é necessário, além das propriedades fornecidas pelo óxido misto de cério-zircônio, uma alta área superficial para garantir uma boa dispersão da platina.

Silva et al. [9] estudaram catalisadores de Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por co-precipitação e co-impregnação. A alumina foi utilizada com o objetivo de aumentar a área superficial disponível, com o intuito de promover assim uma maior dispersão do óxido misto de cério e zircônio e da platina sobre a alumina. Os autores verificaram que a amostra Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por co-impregnação apresentou o melhor desempenho na reação de oxidação parcial do metano. Esta performance deve-se ao óxido misto de cério e zircônio e a excelente capacidade de armazenamento de oxigênio. O método de preparação por impregnação conferiu ao catalisador Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma boa cobertura da alumina pelo óxido misto de cério e zircônio e excelente capacidade de armazenamento de oxigênio. Isto favorece limpeza da superfície ativa das espécies carbonáceas, evitando a desativação do catalisador.

Embora o trabalho anterior tenha determinado uma boa técnica para se obter catalisadores de platina suportada em óxidos mistos de cério-zircônio e alumina ainda não foi realizado um estudo sobre o efeito da relação Ce/Zr no óxido misto. Sendo assim, este trabalho visou preencher esta lacuna estudando catalisadores preparados por impregnação de Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em várias composições do óxido misto de cério e zircônio, com o intuito de analisar a performance na reação de oxidação parcial do metano quanto à atividade, seletividade e estabilidade.

## Experimental

### Preparação das amostras

Antes do processo de preparação dos catalisadores, a alumina (Degussa) foi pré-calcinada a 1173 K por 6 horas, a fim de estabilizar a área superficial. Os precursores usados para a obtenção dos suportes Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram nitrato amoniacal de Ce (+4) (Aldrich) e nitrato de zircônio (MEL Chemicals). Todos os suportes foram obtidos pela impregnação seca da alumina com uma solução aquosa contendo os precursores de cério e de zircônio. As amostras foram calcinadas em mufla a 1073 K, por 4 horas.

A adição de 1,5% em peso de platina foi feita por impregnação seca utilizando uma solução aquosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Após a impregnação com 1,5% em peso de platina, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob ar (50 cm<sup>3</sup>/min) a 673 K, durante 2 horas.

### Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de desidrogenação de ciclohexano, espectroscopia na região do infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido (IV), capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e redução à temperatura programada (TPR).

### Desidrogenação do Ciclohexano

A dispersão da platina foi determinada através da reação de desidrogenação do ciclohexano. Para isso, essa reação foi feita em uma unidade composta de um reator de vidro, um saturador e um sistema de análise em linha dos produtos de reação. Foi utilizada uma razão H<sub>2</sub>/HC = 12 e WHSV = 170 h<sup>-1</sup>. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob H<sub>2</sub> a 773 K durante 1 hora. A reação foi realizada a 543 K.

### Infravermelho de CO<sub>2</sub>

A dispersão do óxido misto de cério e zircônio foi analisada através da técnica do infravermelho de CO<sub>2</sub> adsorvido. As análises de IV de CO<sub>2</sub> foram feitas em um equipamento Magna 750-Nicolet. As pastilhas continham em torno de 20 mg de suporte. Antes das análises, as amostras foram tratadas sob vácuo a 500C durante 1 hora. Em seguida, foram submetidas a um tratamento sob fluxo de ar sintético (30ml/min) nesta mesma temperatura durante 30 min. Foram, então, tratadas sob vácuo por 30 min. Após esse pré-tratamento, foi feita a adsorção de CO<sub>2</sub> a pressão de 10 Torr e a temperatura ambiente, durante 1 hora. Em seguida foi feita a remoção do excesso sob vácuo por 5 min. Foi realizada, então, a dessorção de CO<sub>2</sub> sob vácuo e a temperatura ambiente durante 1 hora.

### Capacidade de armazenar oxigênio (OSC)

As medidas de OSC foram realizadas em um microreator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As amostras foram reduzidas em fluxo de H<sub>2</sub> puro a 773 K por 1 hora e depois aquecidas a 1073 K sob fluxo de He. A seguir as amostras foram resfriadas para 723 K e uma mistura de 5%O<sub>2</sub>/He foi passada através do reator. O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto do reator foi determinado pela mudança do gás novamente para 5%O<sub>2</sub>/He. Após a análise, foram injetados pulsos de N<sub>2</sub> para se fazer uma determinação quantitativa da quantidade de oxigênio consumida pelo catalisador a partir de uma calibração prévia do aparelho.

#### Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadruplo da Balzers, modelo Omnistar. Os catalisadores (m<sub>cat</sub> = 0,3 g) foram secos a 423 K por 30 min, com fuxo de He (30 mL/min) e reduzidos até 1273K (10 K/min) com mistura H<sub>2</sub>/Ar (30 mL/min).

#### Oxidação Parcial do Metano

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica. Os catalisadores foram reduzidos sob H<sub>2</sub> a 773 K durante 1 hora e, em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob N<sub>2</sub>. A reação foi, então, realizada a 1073 K, utilizando-se WHSV igual a 523 h<sup>-1</sup>. A mistura reagente continha uma relação CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> de 2:1 e a vazão total usada foi de 100 cm<sup>3</sup>/min. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (Agilent 6890) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna CP-carboplot (Chrompack).

#### Resultados e Discussão

##### Desidrogenação do Ciclohexano

Os valores de taxa de reação e de dispersão obtidos para todos os catalisadores são apresentados na Tabela 1. Observa-se a adição do óxido misto aumenta levemente a dispersão da platina. Entretanto, para as amostras contendo óxidos mistos pode-se dizer que os valores de dispersão metálica são bastante próximos.

Tabela 1. Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do ciclohexano a 543 K e valores de dispersão determinados através desta reação.

Catalisador	Taxa de Reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,163	41,1
Pt/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,185	46,8
Pt/Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,194	49,2
Pt/Ce <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,213	53,8

#### IV de CO<sub>2</sub>

Nas análises de IV de CO<sub>2</sub>, foi observada a presença da banda a 1253 cm<sup>-1</sup> para todos os catalisadores. De acordo com a literatura [10], esta banda corresponde a adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície da alumina. Sendo assim, os valores de densidade ótica desta banda podem ser

usados como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério [10]. A Tabela 2 apresenta os valores da densidade ótica da banda a  $1253\text{ cm}^{-1}$  obtidos para todas as amostras.

Tabela 2. Resultados da densidade ótica na banda  $1253\text{ cm}^{-1}$  de Infravermelho de  $\text{CO}_2$   
Adsorvido

Amostras	Densidade ótica por g alumina
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	24,56
Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,59
Pt/ $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,31
Pt/ $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,84

Os resultados mostraram que a adição do óxido misto de cério e zircônio provocou uma diminuição dos valores de densidade ótica, independentemente dos valores da relação Ce/Zr. A amostra Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou o maior valor de densidade ótica, visto que este valor representa a área da superfície da alumina totalmente livre do óxido misto de cério e zircônio. Entretanto, com a adição do óxido misto os valores de densidade ótica diminuem indicando que ocorreu o depósito do óxido misto na superfície da alumina. Pode-se observar também que o aumento gradativo da concentração de zircônio leva a uma diminuição dos valores de densidade ótica.

#### Capacidade de armazenar oxigênio (OSC)

A Tabela 3 mostra o consumo de oxigênio obtido durante as análises de OSC para todos os catalisadores. Analisando os resultados obtidos pelas amostras Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e Pt/ $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  observa-se que o aumento da concentração de zircônio na rede cristalina do óxido de cério ocasionou em um aumento significativo do consumo de oxigênio. Estes resultados indicam que a presença do  $\text{ZrO}_2$  aumenta o número de vacâncias do  $\text{CeO}_2$ , devido a alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada [11]. Entretanto o baixo valor de consumo de oxigênio apresentado pela amostra Pt/ $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que contém a maior concentração de zircônio dentre todos os catalisadores testados mostra que existe um limite para os benefícios de se adicionar zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos da literatura [11].

Tabela 3. Resultados das medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

Amostras	OSC ( $\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	-
Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	215
Pt/ $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	565
Pt/ $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	115

TPR

Os resultados de Redução à Temperatura Programada são apresentados na Figura 1.

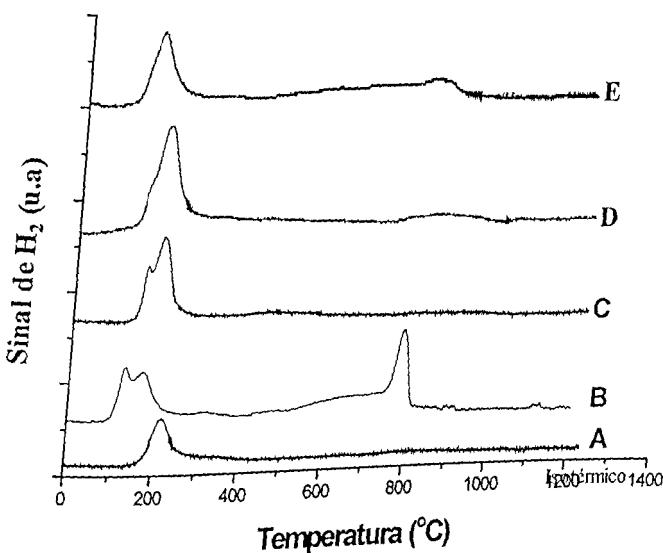


Figura 1. Perfis de TPR das amostras: (A)  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (B)  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (C)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (D)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (E)  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

O catalisador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) apresentou um único pico de redução à temperatura de 503 K. De acordo com a literatura este pico é atribuído à redução da platina [12]. Já o catalisador  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (B), apresentou picos de redução em 433, 458 e 1073 K. Os resultados apresentados acima concordam com os obtidos por Yao [12], que estudando catalisadores de 4,73%Pt/3,6% de  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , verificou picos de redução na faixa de temperatura entre 423 K e 623 K. De acordo com este trabalho, os picos de redução a baixas temperaturas podem ser atribuídos à redução da platina, como foi observado no pelfil (A), e também à redução do óxido de cério que possui interação com o metal. De acordo com Yao [12], a redução à temperatura mais alta não é afetada pela presença de platina e é atribuída apenas ao suporte. Através destes resultados, pode-se afirmar que a adição de Pt promove a redução do suporte em temperaturas mais baixas.

Os perfis C, D e E referentes aos catalisadores  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram pequenos picos de redução a mais alta temperatura em torno de 1073 K. Quando comparados ao consumo de  $\text{H}_2$  a alta temperatura da amostra  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (B), apresentaram uma grande diminuição da intensidade. Este comportamento é atribuído à adição do zircônio à rede cristalina do óxido de cério que promove sua redução [8]. Analisando o consumo de  $\text{H}_2$  observado na faixa de 423 a 623 K, o catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) apresentou o pico à temperatura mais baixa dividido, enquanto que as amostras  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (D) e  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (E) apresentaram um único pico em 473 K e 463 K respectivamente. Conforme discutido acima, estes picos são atribuídos à redução da platina e do óxido misto de cério e zircônio [8]. Entretanto, o fato de que o pico de redução a mais baixa temperatura da amostra  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) ser dividido em 2 picos é um indicativo de que a interação entre a platina e o óxido misto de cério e zircônio neste catalisador é menor do que nas amostras (D) e (E).

### Oxidação Parcial do Metano

A Figura 2 mostra os resultados de atividade para todas as amostras durante um período de 24 horas de reação. Observa-se que apesar de todos os catalisadores apresentarem valores de dispersão metálica semelhantes, as amostras tiveram resultados de atividade catalítica distintos. Todos os catalisadores apresentaram uma atividade inicial similar com exceção do catalisador  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  que foi ligeiramente mais ativo. Os catalisadores  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$  e  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  se mantiveram aproximadamente estáveis durante todo o período de reação. Já os catalisadores  $Pt/Al_2O_3$  e  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$  após aproximadamente 6 horas de reação desativaram fortemente chegando ao final das 24 horas em torno de 20% de conversão do metano.

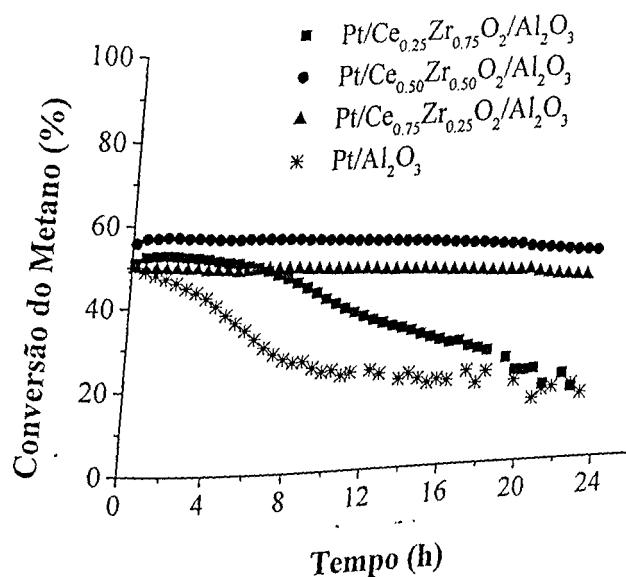


Figura 2. Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K ( $CH_4 : O_2 = 2:1$ )

Comparando o comportamento dos catalisadores  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  e  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$  na oxidação parcial do metano, foi observado que o catalisador  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  apresentou maior atividade e estabilidade durante a reação. Embora o catalisador  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$  tenha apresentado uma maior área de cobertura da alumina pelo óxido misto de cério e zircônio, as análises de OSC revelam que a amostra  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  obteve um consumo de oxigênio aproximadamente 5 vezes maior do que o observado para amostra  $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$ . Sendo assim, a alta capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelo catalisador  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  promove a remoção do carbono da superfície metálica, evitando a desativação.

Apesar do catalisador  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$  ter se mantido estável, em torno de 50 % de conversão, durante as 24 horas de reação, o catalisador  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  manteve-se estável durante o período reacional em torno de 60 % de conversão. Comparando as duas amostras observa-se que além de possuir uma maior área de cobertura da alumina pelo óxido misto, o catalisador  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$  apresentou uma capacidade de armazenar oxigênio

2 vezes maior do que o observado para a amostra  $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ . Este resultado indica que a relação Ce/Zr de 1/1 é a que fornece os melhores resultados diante da reação de oxidação parcial do metano, sendo portanto, a mais adequada.

### Conclusões

Através dos resultados apresentados, observa-se que dentre os catalisadores estudados o que apresentou maior atividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano foi o  $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ . Esse resultado pode ser explicado pela boa cobertura da alumina pelo óxido misto de cério e zircônio e pela excelente capacidade de armazenamento de oxigênio, o que promoveu a limpeza da superfície catalítica mantendo assim os sítios ativos livre de espécies carbonáceas, evitando a desativação. Sendo assim, observa-se que o comportamento dos catalisadores  $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$  para a reação de oxidação parcial do metano foi influenciado por sua composição do óxido misto de cério-zircônio.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ e à CAPES pelo apoio financeiro

### Referências Bibliográficas

- [1] I.Dykkjaer, T.S.Christensen. *Stu.Surf.Sci.Catal.*( 2001), 136, 435.
- [2] J.H.Lunsford., *Catalysis Today.*(2000), 63,165.
- [3] D.B.Bukur, X.Lang, Y.Ding. *Applied Catalysis A: General,* (1999), 186, 255.
- [4] S.C.Tsang, J.B.Claridge, M.L.H.Green., *Catal. Today,*( 1995), 23, 3.
- [5] W.S.Dong, H.S.Roh, K.W.Jun, S.E.Park, Y.S.Oh., *Applied Catalysis A: General,* (2002), 226,63.
- [6] M. Fernández-García, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A. B.Hungria, J.C.Conesa, J. Soria. , *J. Catalysis*, (2000), 194, 385.
- [7] M. Fernández-García, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A.B.Hungria, J.C.Conesa, J.Soria *Applied Catalysis B: Environ.*, (2001), 31, 39.
- [8] L.V.Mattos, E.R. de Oliveira, P.D.Resende, F.B. Noronha, F.B.Passos., *Catal. Today*, (2002), 77, 245.
- [9] P.P.Silva, F.A.Silva, H.P.Souza, A.G.Lobo, L.V.Mattos, F.B.Noronha, C. E.Hori., XII Congresso Brasileiro de Catalise, (2003), 610-615.
- [10] E.Rogemond, R.Frety, P.J.Levy, V.Pitchon, M.Primet, N.Essayem, M.Chevrier, C.Gauthier, F. Marthis. *Stud.Surf.Sci.Catal.* (1995) 96,405.
- [11] C.E.Hori, H.Permana, K.Y.Simon Ng, A.Brenner, K.More, K.M. Rahmoeller , D.Belton. *Appl.Catal. B.Environmental* (1998), 16,105.
- [12] H.C.Yao, Y.F. Yu Yao., *Journal of catalysis* 86, (1984), 254-265.

# Synthesis gas production by partial oxidation of methane on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> and Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

P. P. Silva<sup>a</sup>, F. de A. Silva<sup>a</sup>, A. G. Lobo<sup>b</sup>, H. P. de Souza<sup>b</sup>, F. B. Passos<sup>c</sup>, C. E. Hori<sup>a</sup>, L. V. Mattos<sup>b</sup>, F. B. Noronha<sup>b</sup>

<sup>a</sup>FEQUI – UFU Av. João Naves de Ávila, 2160 - Bloco 1K - CEP 38400-902 Uberlândia/MG/Brazil.

<sup>b</sup>Instituto Nacional de Tecnologia (INT) - Av. Venezuela, 82 - Centro - CEP: 20081-310, Rio de Janeiro/RJ/Brazil, e-mail: fabiobel@int.gov.br.

<sup>c</sup>Universidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói/Brazil

The partial oxidation of methane was studied on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> and Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The oxygen transfer capacity of the samples (supports) and the degree of coverage of the alumina surface were evaluated by oxygen storage capacity (OSC) and infrared spectroscopy of adsorbed CO<sub>2</sub>, respectively. Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst was more active and stable than Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on partial oxidation of methane. These results were explained by the high oxygen storage/release capacity of Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst, which allowed a removal of carbonaceous deposits from the active sites. Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst also presented a high oxygen exchange capacity. However, this sample deactivated during the reaction. The low degree of coverage of alumina surface obtained for this catalyst avoid the occurrence of the redox mechanism of carbon removal.

## 1. INTRODUCTION

Currently, the gas-to-liquids technology (GTL) is an alternative to make the use of natural gas located at remote regions economically viable. This technology is based on the conversion of natural gas to a synthesis gas prior to the liquid production through the Fischer-Tropsch Synthesis [1]. Partial oxidation of methane is a technology that fulfill the requirements to a gas with H<sub>2</sub>/CO = 2, the ratio necessary to GTL plant. Mattos et al. [2] studied the partial oxidation of methane over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalysts. The results showed that the oxygen transfer capacity of the support and the metal dispersion were fundamental to improve the activity and the stability of the catalyst on this

reaction. Since ceria-zirconia materials usually do not provide a very high surface area, we decided to deposit ceria and ceria-zirconia on alumina. The aim of this work was to evaluate the performance of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on methane partial oxidation reaction.

## 2 EXPERIMENTAL

The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support was prepared by calcination at 1173 K for 6 hours. The Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports were obtained by a co-precipitation method [3] with 75 and 25 % (mol %) of CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, respectively. The supports were calcined at 1073 K for 1 h in a muffle. Then, the catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the supports with an aqueous solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Aldrich) and were dried at 393K. The samples were calcined under air (50 cm<sup>3</sup>/min) at 673 K for 2 h. All samples contained 1.5 %wt of platinum.

X-ray diffraction measurements were made using a RIGAKU diffractometer with a CuK $\alpha$  radiation. The XRD data of supports were collected at 0.04 degrees/step with integration times of 1 sec/step. Oxygen storage capacity (OSC) measurements were carried out in a micro-reactor coupled to a quadrupole mass spectrometer (Balzers, Omnistar). The samples were reduced under H<sub>2</sub> at 773K for 1h and heated to 1073K in flowing He. Then, the samples were cooled to 723K and a 5%O<sub>2</sub>/He mixture was passed through the catalyst until the oxygen uptake was finished. Infrared spectroscopy analyses were performed in a Magna 750-Nicolet apparatus. Each wafer contained approximately 20 mg of catalyst. The samples were heated to 773 K under vacuum and kept at this temperature for 1 h. Then, a flow of air was passed through the sample at 773 K for 30 min. After exposition to the air, vacuum was established at the same temperature during 30 min. Finally, the sample was cooled to room temperature and was exposed to 10Torr CO<sub>2</sub> for 1 h. Then, the spectra were recorded. Afterwards, the sample was evacuated at room temperature for 1 h and the spectra were recorded again.

Partial Oxidation of methane was performed in a quartz reactor at atmospheric pressure. Prior to reaction, the catalyst was reduced under H<sub>2</sub> at 773 K for 1h and then heated to 1073K under N<sub>2</sub>. The reaction was carried out at 1073 K and WHSV = 260 h<sup>-1</sup> using a total flow rate of 100 cm<sup>3</sup>/min and a CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> ratio of 2:1. The exit gases were analysed using a gas chromatograph (Agilent 6890) equipped with a thermal conductivity detector and a Carboxen 1010 column (Chrompack).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. X-ray diffraction (XRD)

The XRD data obtained for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supports are presented in Fig. 1. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support presented the characteristics lines of  $\gamma$ -alumina. For  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  support, it was observed the presence of lines at  $2\theta = 29.0$  and  $33.5^\circ$ , which indicates that zirconia was incorporated into  $\text{CeO}_2$  lattice and formed a solid solution with a cubic symmetry. Hori et al. [3] studied the effect of  $\text{ZrO}_2$  addition to  $\text{CeO}_2$  on the phase composition of Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts, using XRD experiments. They observed that the addition of 25 % of  $\text{ZrO}_2$  did not result in a separate zirconia phase, but the ceria lines shifted from  $2\theta = 28.6^\circ$  to  $2\theta = 29.0^\circ$  and from  $2\theta = 33.1^\circ$  to  $2\theta = 33.5^\circ$ . According to these authors, this shift is indicative of change in lattice parameter and corresponds to the formation of a  $\text{CeZrO}_2$  solid solution. The diffraction pattern of  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  support also presented a line at about  $2\theta = 29.0^\circ$  (não é 28.8 ?), indicating that a solid solution was formed on this material, (although in this case, it is possible that not all the zirconia was incorporated into the ceria lattice).

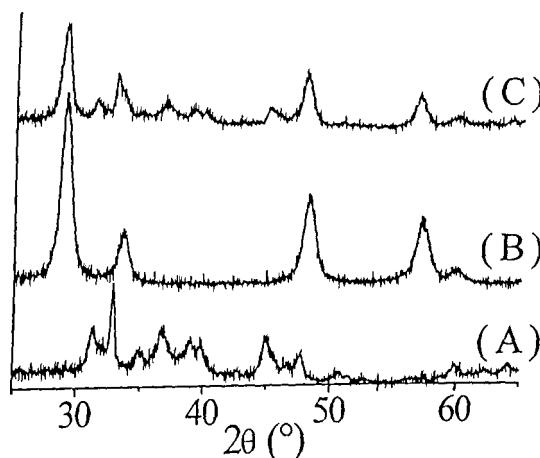


Fig.1. X-ray diffraction patterns of (A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  and (C)  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supports

#### 3.2. Oxygen storage capacity (OSC)

The oxygen storage capacity (OSC) measurements are presented in Table 1. Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts showed a high oxygen consumption. Several studies reported that cerium oxide has a very high oxygen exchange capacity [4]. This capacity is associated to the ability of cerium to act as an oxygen buffer by storing/releasing O<sub>2</sub> due to the Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> redox couple [4]. The incorporation of ZrO<sub>2</sub> into the CeO<sub>2</sub> lattice promotes the CeO<sub>2</sub> redox

properties. The presence of  $\text{ZrO}_2$  strongly increases the oxygen vacancies of the support due to the high oxygen mobility of the solid solution formed, which was identified by our XRD data.

Table 1:

OSC ( $\text{O}_2/\text{CeO}_2$  molar ratio) and  $\text{CO}_2$ -IR

Samples	OSC	OD/g $\text{Al}_2\text{O}_3$
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0	24.56
Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	1.70	-
Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.50	20.06

### 3.3. Infrared spectroscopy of adsorbed $\text{CO}_2$

Table 1 also presents the values of the optical density of the band at 1235  $\text{cm}^{-1}$  calculated through  $\text{CO}_2$  infrared spectra. According to the literature [5], for Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, these values are a quantitative measurement of the alumina surface that is not covered by ceria. The results obtained revealed a low degree of coverage of the alumina surface by cerium-zirconium oxide. This could be an indication that during the preparation of the Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst,  $\text{CeZrO}_2$  particles precipitated as a separated phase rather than on top of the alumina or formed islands of ceria-zirconia particles.

### 3.3 Partial Oxidation of Methane

Fig. 2 shows the methane conversion versus time on stream (TOS) for all the samples. Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  catalyst presented the highest initial conversion and practically did not lose its activity after 24 h. On the other hand, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts exhibited similar activity and strong deactivation during the reaction. Furthermore, a significant change in the selectivity towards CO and  $\text{CO}_2$  was observed for Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts during the reaction (Fig. 3). The production of  $\text{CO}_2$  increased and the selectivity to CO decreased as the  $\text{CH}_4$  conversion decreased. Thus the deactivation of these catalysts was followed by the decrease of CO selectivity. This effect is less significant for Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  catalyst.

Mattos et al. [2] observed the same results for Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/ $\text{ZrO}_2$  and Pt/ $\text{Ce-ZrO}_2$  catalysts. According to these authors, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{ZrO}_2$  catalysts strongly deactivated during the reaction, while Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst presented a good stability. Moreover, they also observed that the  $\text{CO}_2$  selectivity increased as methane conversion decreased. These results were explained by a two steps mechanism of the partial oxidation of methane. In the first stage, combustion of methane occurs producing  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . In the second step, synthesis gas is produced via carbon dioxide and steam-reforming reaction of the unreacted methane. Since the production of carbon and  $\text{CO}_2$  increased on the Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{ZrO}_2$  catalysts during the reaction, the second step of the mechanism was inhibited. Stagg et al. [6] proposed a mechanism to  $\text{CO}_2$  reforming of methane.

According to this mechanism, the support participates in the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> near the metal particles, transferring oxygen to the metal surface and accelerating the removal of carbon from the metal.

Then, for PtAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, the increase of carbon deposits around or near the particle metal affects the CO<sub>2</sub> dissociation and inhibits methane conversion, and consequently the CO<sub>2</sub> reforming step of the partial oxidation of methane reaction. On the Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst, the selectivity towards CO practically did not change during reaction due to the redox mechanism of carbon removal promoted by the support. This result could be assigned to high oxygen exchange capacity of Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst, as revealed by OSC measurements. The higher amount of oxygen vacancies in the proximity of metal particles promotes the removal of carbon deposits from the metallic surface [2]. Although Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed a higher oxygen exchange capacity, this sample deactivated during the reaction. The fact that the sample Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented a low degree of coverage of alumina surface is probably responsible for its deactivation, since the redox mechanism of carbon removal takes place at metal/ceria-zirconia interfacial perimeter.

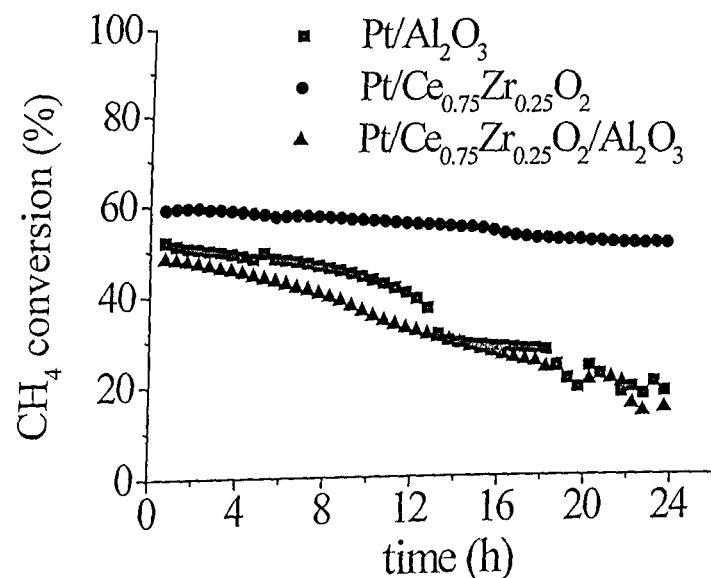


Fig. 2. Methane conversion versus time on stream.

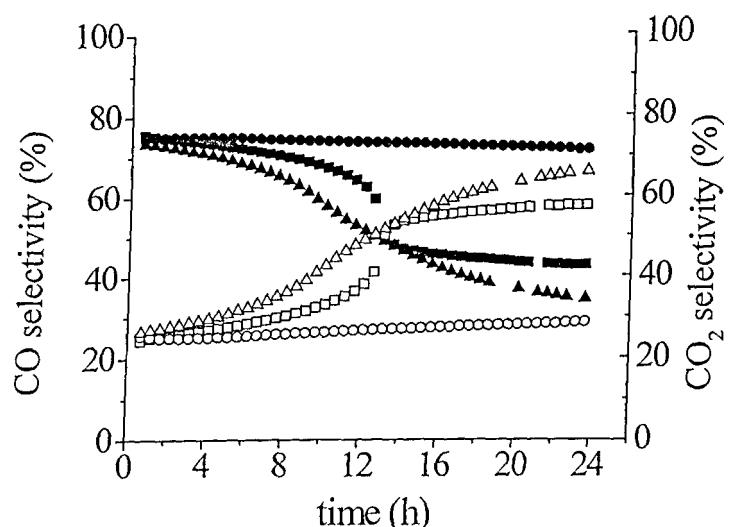


Fig. 3. CO selectivity for (■) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (●) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> and (▲) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and CO<sub>2</sub> selectivity for (□) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> and (△) Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts versus time on stream.

#### 4. CONCLUSIONS

The results obtained showed that the Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst presented the highest activity and stability on partial oxidation of methane. This result was attributed to the high oxygen exchange capacity of the support, which keeps the metal surface free of carbon. The strong deactivation observed for Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was assigned to the low degree of coverage of alumina surface, which avoids the occurrence of the redox mechanism of carbon removal.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the financial support of the CNPq/CTPETRO (462530/00-0) and CAPES and CNPq scholarships.

#### REFERENCES

- [1] V.K. Venkataraman, H.D. Guthrie, R.A. Avellanet, and D.J. Driscoll, Stud.Surf.Sci.Catal., 119 (1998) 913.
- [2] L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha and F.B. Passos, Catal. Today, 77 (2002) 245.
- [3] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller and D. Belton, Appl. Catal. Envir. B, 16 (1998) 105.
- [4] M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz and T.E. Hoost, J. Catal. 166 (1997) 67.
- [5] Frety, R. et al., Third Congress on Catalysis Polution Control (CAPOT 3), 2 (1999) 265.
- [6] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, J. Catal., 194 (2000) 240.

P4-**111**

### Comparison of Rh based catalysts supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2$ for partial oxidation of methane

I. Tavazzi, T. Bruno, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci, 32-20132 Milano

Catalytic Partial Oxidation of methane is an attractive solution for pioneering applications such as feeding auxiliary power units (APUs) solid oxide fuel cells and integration in GT combustors as an upstream fuel rich combustion stage followed by the final lean combustion phase. In this work the peculiarities of a structured annular reactor, whose suitability in the kinetic study of very fast reactions, were exploited to study methane CPO under kinetically controlled conditions. Two systems, Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and Rh/ $\text{ZrO}_2$ , were compared to investigate the effect of the support on the catalytic activity of Rh. The effect of temperature was investigated in the range 320 °C – 900 °C; space velocities were varied from  $1.1 \times 10^6 \text{ NL/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  to  $10^7 \text{ NL/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ . The effects of feed dilution and  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  ratio were also studied.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported catalyst resulted more active than  $\text{ZrO}_2$  supported catalyst. Both the reactants conversion data and the shape of axial temperature profiles were in line with the existence of an exothermic-endothermic reaction sequence. Partial oxidation products ( $\text{H}_2$  and CO) were formed only after oxygen was totally consumed. A kinetic analysis is being addressed trying to simulate the experimental data by mean of a 1D, heterogeneous model of the annular reactor.

P4-**113**

### Effect of preparation method on the behavior of Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalysts on Partial Oxidation of Methane

Fabio B. Passos<sup>a</sup>, Elaine R. Oliveira<sup>a</sup>, Silvio J. Sabino<sup>a</sup>, Lisiiane V. Mattos<sup>a</sup> e Fabio B. Noronha<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Fluminense – Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, 24210-240, Brasil; e-mail: jbpassos@vm.uff.br

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Tecnologia - Av. Venezuela 82, 20081-310, Rio de Janeiro - Brazil, e-mail: fabiohbel@int.gov.br

The partial oxidation of methane was investigated on Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalysts prepared using different platinum precursors. The catalysts were further characterized using temperature programmed surface reaction, temperature programmed reduction, oxygen storage capacity measurement and cyclohexane dehydrogenation as a measure of metal surface area. The CeZrO<sub>2</sub> support presented a high oxygen storage/release capacity, instrumental in keeping the metal surface free from coke. The use of different metal precursors resulted in different platinum dispersions as measured by the cyclohexane dehydrogenation. The performance of these catalysts on the partial oxidation of methane was dependent on the combination of platinum dispersion and the oxygen storage capacity of the support. The catalysts prepared using H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> as precursor fulfilled these characteristics and showed the best performance.

P4-**112**

### Catalytic Partial Oxidation of Naphtha to Syngas In a Dense Membrane Reactor

Wenliang Zhu, Guoxing Xiong<sup>a</sup>, Weishen Yang

*State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 110, Dalian 116023, PR China*

Increasingly stringent legislation requires the emission of internal combustion engines to the point where alternative power sources for vehicle are impelling. So the conversion of hydrocarbon to syngas or hydrogen will play an important role in the near future. In our previous work, we have developed a dense oxygen permeation membrane  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  that can supply pure oxygen for the reaction. In this work, the membrane was combined with the catalyst LiLaNiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in a dense ceramic membrane reactor and used naphtha as feedstock to produce hydrogen by partial oxidation. A good performance of the membrane reactor has been obtained, with 100% naphtha conversion and >94% hydrogen selectivity at the optimized reaction conditions. Membrane reactor offered a new way to produce hydrogen.

P4-**114**

### The effect of the Ce/Zr ratio on the stability of the $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on partial oxidation of methane

Priscila P. Silva<sup>a</sup>, Fabiano de A. Silva<sup>a</sup>, Leonardo de S. Portela<sup>a</sup>, Lisiiane V. Mattos<sup>a</sup>, Carla E. Horri<sup>a</sup>, Fábio B. Noronha<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup> FEQUI – UFU Av. João Naves de Ávila, 2160 - Bloco 1K - CEP 38400-902 Uberlândia/MG/Brazil.

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Tecnologia - INT Av. Venezuela 82, CEP 20081-310, Rio de Janeiro - Brazil.  
FAX (55-21) 2206 1051; e-mail: fabiohbel@int.gov.br

In this work, the effect of the Ce/Zr ratio on the stability of the  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts on partial oxidation of methane was studied. The reducibility of the supports and the degree of coverage of alumina surface by cerium-zirconium oxide were evaluated by oxygen storage capacity and infrared spectroscopy of adsorbed CO<sub>2</sub> analyses, respectively. The  $\text{Pt/Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst showed the best activity and stability for the partial oxidation of methane reaction, which was attributed to its high degree of coverage of alumina and high oxygen transfer capacity. The results also showed that the stability of the catalysts on partial oxidation of methane is associated to a proper balance between oxygen storage capacity of the support and the degree of coverage of alumina surface by cerium-zirconia oxide.

# Oxidação Parcial do Metano Utilizando Catalisadores de Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Priscila P. Silva<sup>1</sup>, Fabiano de A. Silva<sup>1</sup>, Helena P. de Souza<sup>2</sup>, Adriane G. Lobo<sup>2</sup>, Lisiane V. Mattos<sup>2</sup>, Fábio B. Noronha<sup>2</sup> e \*Carla E. Hori<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia

Av. João Naves de Ávila, 2160, Bloco 1K - CEP: 38400-902

Uberlândia - MG cehori@ufu.br

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia Av. Venezuela, 82-Centro-Rio de Janeiro - RJ

## Resumo-Abstract

Neste trabalho, catalisadores de platina suportados em óxidos mistos de cério-zircônio e alumina foram preparados por co-precipitação e co-impregnação e testados para a reação de oxidação parcial do metano. Os resultados de difração de raios X mostraram a formação de uma solução sólida de cério e zircônio, independentemente da técnica de preparação. As análises de infravermelho de CO<sub>2</sub> mostraram que a impregnação foi mais efetiva em dispersar o óxido misto de cério-zircônio na superfície da alumina do que a co-precipitação. As medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio confirmaram este resultado, pois a amostra Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada por impregnação apresentou a maior redutibilidade dentre todos os catalisadores analisados. A amostra Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada por impregnação foi a que apresentou a melhor atividade, seletividade e estabilidade para a oxidação parcial do metano. A melhor performance desta amostra pode ser atribuída às suas propriedades oxi-redutoras que permitem a remoção contínua das espécies carbonáceas da superfície ativa evitando assim, a desativação que foi verificada para todos os outros catalisadores.

In this work platinum catalysts supported on ceria-zirconia mixed oxides were prepared by co-impregnation and co-precipitation and tested for the partial oxidation of methane. The X ray diffraction results showed that a ceria-zirconia solid solution was formed regardless of the preparation method used. The adsorbed CO<sub>2</sub> infrared data showed that the impregnation technique was more effective to disperse the mixed oxide on top of the alumina's surface than the co-precipitation technique. The oxygen storage capacity measurements confirmed this result since the Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation was the one with the highest degree of reduction. All the results obtained during the characterization are in agreement with the catalytic tests since the Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation was able to maintain a good activity selectivity and stability over a 24 hours period. This performance may be explained by the higher reducibility and oxygen storage capacity that allowed the continuous removal of carbonaceous deposits from the active phase. These properties assured that the sample Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation would not deactivated like all the other catalysts.

## Introdução

Grande parte das reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas, distantes dos centros consumidores. As rotas de conversão química do gás natural são uma alternativa para a viabilização econômica do aproveitamento destas reservas. Estas rotas, conhecidas pela sigla GTL (*gas to liquids*), consistem em transformar o metano, principal constituinte do gás natural, em combustíveis líquidos como gasolina e diesel, através de um processo catalítico.

A rota GTL tradicional envolve a geração do gás de síntese (mistura de H<sub>2</sub> e CO), a produção de hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (FT) e o craqueamento para gerar as frações de gasolina e diesel. Entretanto, um dos grandes problemas dessa tecnologia são os elevados custos da produção do gás de síntese, que representa, aproximadamente, 50-75 % do investimento total do processo [1]. Com o objetivo de viabilizar economicamente a tecnologia GTL, um grande esforço tem sido concentrado visando a obtenção de gás de síntese através de rotas alternativas.

Atualmente, o principal processo comercial para a geração do gás de síntese é a reação de reforma a vapor que é uma reação endotérmica e é realizada em alta temperatura e pressão. Estas severas condições de reação levam à desativação do catalisador, devido à deposição de carbono em sua superfície. Para diminuir esta desativação são utilizadas altas razões vapor/hidrocarboneto, o que faz com que os custos sejam muito elevados.

A reação de oxidação parcial do metano pode ser uma alternativa, pois é moderadamente exotérmica e produz uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO mais apropriada para a síntese de Fischer-Tropsch [2,3].

A literatura relata que diversos metais de transição como Pt, Rh, Ru e Ni são ativos para a reação de oxidação parcial do metano [4,5]. No entanto, para viabilizar este processo é necessário encontrar catalisadores com alta atividade, seletividade e principalmente, estabilidade, uma vez que catalisadores usados nestas reações de oxidação do metano são geralmente desativados por formação de coque [5,6].

Na busca de catalisadores mais estáveis, o uso de óxidos redutíveis como o óxido de cério e/ou óxidos mistos de CeZrO<sub>3</sub> tem sido testado devido a altas redutibilidade e capacidade de transferência de oxigênio reportadas para estes materiais [6,7,8]. Em estudos recentes, Mattos et al. [9] estudaram catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/CeZrO<sub>3</sub> e verificaram que a amostra suportada no óxido misto de cério-zircônio apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. Os autores atribuíram estes resultados à adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério que aumenta a redutibilidade deste material. Outro fato importante mostrado neste trabalho [9] usando amostras Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a diferentes temperaturas é que a reação é favorecida pela alta dispersão do metal. Portanto, quanto maior a dispersão da Pt, maior atividade é apresentada por um catalisador. Sendo assim, para obter uma boa performance na reação de oxidação parcial do metano é necessário, além das propriedades fornecidas pelo óxido misto de cério-zircônio, uma alta área superficial para garantir uma boa dispersão da platina.

Kozlov e colaboradores [10] estudaram o efeito do método de preparação nas propriedades de catalisadores de óxido misto de cério-zircônio suportados em alumina. De acordo com os autores, no método de preparação por impregnação sequencial e co-impregnação não houve a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. Já na amostra preparada pelo método sol-gel, de execução mais complexa e custo mais elevado, ocorreu a formação de uma solução sólida. Apesar do trabalho ser bastante completo em termos de caracterização das amostras, os autores não realizaram testes catalíticos que verificariam qual o efeito da

dispersão do óxido misto na superfície da alumina na performance catalítica.

Este trabalho visou o estudo do efeito do método de preparação de catalisadores Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o objetivo de obter uma boa dispersão da platina e do óxido misto na superfície da alumina. As amostras foram avaliadas quanto sua atividade, seletividade e estabilidade na reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese.

## Experimental

### Preparação das amostras

Antes do processo de preparação dos catalisadores, a alumina (Degussa) foi pré-calcinada a 1173 K por 6 horas, a fim de estabilizar a área superficial. A relação atômica Ce/Zr foi de 3:1 devido a suas excelentes propriedades de oxidação anteriormente relatadas na literatura [6,7,8]. Os precursores usados para a obtenção do suporte CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram nitrato amoniacal de Ce(+4) (Aldrich) e nitrato de zircônio (MEL Chemicals). A técnica de precipitação do óxido misto de cério-zircônio na alumina consistiu em adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio e a alumina na proporção desejada. O precipitado foi lavado com água deionizada e calcinado em mufla a 1073 K, por 4 horas. Um suporte contendo apenas CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também foi preparado pelo método da precipitação. Um outro suporte com a mesma relação Ce:Zr foi obtido pela impregnação seca da alumina com uma solução aquosa contendo os precursores de cério e de zircônio. Este suporte também foi calcinado em mufla a 1073 K, por 4 horas.

A adição de 1,5% em peso de platina foi feita por impregnação seca utilizando uma solução aquosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Após a impregnação com 1,5% (em peso) de platina, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob ar (50 cm<sup>3</sup>/min) a 673 K, durante 2 horas.

### Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho do CO<sub>2</sub> adsorvido (IV) e capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC).

As análises de DRX, nos catalisadores previamente calcinados, foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK $\alpha$  (1.540 Å). Os difratogramas dos suportes foram obtidos em duas faixas diferentes: (i) entre  $2\theta = 27$  a  $32^\circ$  e (ii) entre  $2\theta = 25$  a  $65^\circ$ . Para a faixa descrita no item (i), as análises foram feitas usando um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de contagem de 10 segundo por passo. Enquanto que, entre  $2\theta = 25$  e  $65^\circ$ , as análises foram feitas usando um passo de  $0,04^\circ$  e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

As medidas de OSC foram realizadas em um microreator de quartzo acoplado a um espectrômetro de

*massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As amostras foram reduzidas em fluxo de H<sub>2</sub> puro a 773 K por 1 hora e depois aquecidas a 1073 K sob fluxo de He. A seguir as amostras foram resfriadas para 723 K e uma mistura de 5%O<sub>2</sub>/He foi passada através do reator. O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto do reator foi determinado pela mudança do gás novamente para 5%O<sub>2</sub>/He. Após a análise, foram injetados pulsos de N<sub>2</sub> para se fazer uma determinação quantitativa da quantidade de oxigênio consumida pelo catalisador a partir de uma calibração prévia do aparelho.*

As análises de IV de CO<sub>2</sub> foram feitas em um equipamento Magna 750-Nicolet. As pastilhas continham em torno de 20 mg de suporte. Antes das análises, as amostras foram tratadas sob vácuo a 773 K durante 1 hora. Em seguida, foram submetidas a um tratamento sob fluxo de ar sintético (30cm<sup>3</sup>/min) nesta mesma temperatura durante 30 min. Foram, então, tratadas sob vácuo por 30 min. Após esse pré-tratamento, foi feita a adsorção de CO<sub>2</sub> a pressão de 10 Torr e a temperatura ambiente, durante 1 hora. Em seguida foi feita a remoção do excesso sob vácuo por 5 min. Foi realizada, então, a dessorção de CO<sub>2</sub> sob vácuo e a temperatura ambiente durante 1 hora.

#### Oxidação Parcial do Metano

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica. Os catalisadores foram reduzidos sob H<sub>2</sub> a 773 K durante 1 hora e, em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob N<sub>2</sub>. A reação foi, então, realizada a 1073 K, utilizando-se WHSV igual a 523 h<sup>-1</sup>. A mistura reagente continha uma relação CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> de 2:1 e a vazão total usada foi de 100 cm<sup>3</sup>/min. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (Agilent 6890) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna CP-carboplot (Chrompack).

#### Resultados e Discussão

##### Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X obtidos para os catalisadores de platina suportados em óxido misto de cério-zircônio preparados pelos dois métodos, assim como para as outras amostras Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estão apresentados nas Figuras 1 e 2. A Figura 1 mostra os resultados obtidos entre as posições de 2θ de 25 a 60°. A amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (D) apresentou picos característicos da alumina, sendo que o de maior intensidade foi detectado na posição de 2θ = 32,8°. A adição de óxido de cério ao sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) acarretou o aparecimento de novos picos de difração. Com exceção dos picos observados na amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os demais picos são relativos à fase cúbica do óxido de cério ((JCPDS - 4-0593) e neste difratograma, o pico de maior intensidade

ocorre na posição 2θ=28,6°. Analisando os difratogramas (A) e (B) relativos aos catalisadores contendo óxidos de cério e zircônio, apresentaram resultados muito semelhantes entre si. Para ambas as amostras ocorreu um deslocamento dos picos relativos ao óxido de cério para posições 2θ mais elevadas.

No intuito de analisar melhor estes deslocamentos, foram realizadas novas medidas de difração de raios X com varredura mais lenta que estão mostradas na Figura 2. A amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou somente um pico em 2θ=31,2° atribuído à alumina. Já a amostra Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentou, além do pico em 2θ=31,2°, um outro na posição 2θ=28,6°. Este pico é característico da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS - 4-0593). Para os catalisadores Pt/CeZrO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnação ou por precipitação houve um deslocamento do pico principal da posição 2θ = 28,6° para 2θ = 29°. A literatura cita diversos trabalhos envolvendo óxidos mistos de cério-zircônio com as mais diversas aplicações [6,7,8]. De acordo com estes trabalhos, o deslocamento deste pico é devido a mudanças nos parâmetros da rede cristalina do óxido de cério, indicando que o zircônio entrou na rede cristalina e que, portanto, cério e zircônio formaram uma solução sólida. A literatura cita vários métodos de preparação de óxidos mistos de cério-zircônio, suportados ou não em alumina, que vão desde o uso de moinhos de bola de alta energia [11], de impregnação, precipitação ou calcinação dos sais precursores [10,12], de técnicas de sol-gel [10] e de microemulsões [7,8]. Nem todas estas técnicas promovem a formação de soluções sólidas de cério-zircônio e algumas que o fazem são dispendiosas ou de difícil execução. As duas técnicas de preparação reportadas neste trabalho consistem em métodos simples de se obter óxidos mistos de cério-zircônio suportados em alumina.

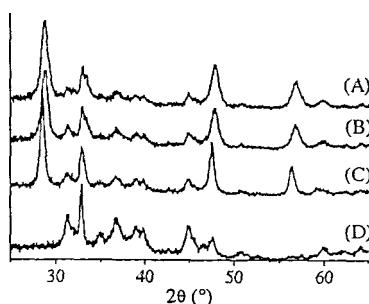


Figura 1: Difratograma dos suportes (2θ = 25 a 65°):  
(A) Pt/Ce<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp)  
(B) Pt/Ce<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec)  
(C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(D) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

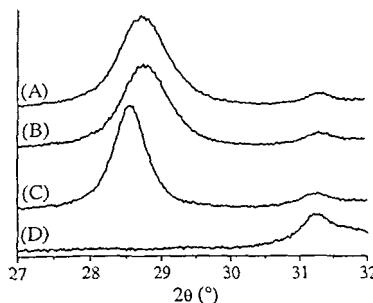


Figura 2: Difratograma dos suportes ( $2\theta = 27$  a  $33^\circ$ ):

- (A)  $\text{Pt/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$
- (B)  $\text{Pt/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$
- (C)  $\text{Pt/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
- (D)  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

#### IV de $\text{CO}_2$

Nas análises de IV de  $\text{CO}_2$ , foi observada a presença da banda a  $1253 \text{ cm}^{-1}$  para todos os catalisadores. De acordo com a literatura [13], esta banda corresponde a adsorção de  $\text{CO}_2$  na superfície da alumina. Os valores de densidade ótica desta banda podem ser usados como uma medida quantitativa da superfície da alumina que não está coberta pelo óxido de cério [13]. A Tabela 1 apresenta os valores da densidade ótica da banda a  $1253 \text{ cm}^{-1}$  obtidos para todos os catalisadores.

Tabela 1. Resultados de Infravermelho de  $\text{CO}_2$  Adsorvido (densidade ótica da banda  $1253 \text{ cm}^{-1}$ ) e Capacidade de Armazenar Oxigênio (OSC).

Amostras	Densidade ótica por g	OSC μmoles de $\text{O}_2$ g <sub>cat</sub>
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$	24,56	0
$\text{Pt/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	16,57	63
$\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$	15,59	215
$\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$	20,06	179

Os resultados mostraram que a adição dos óxidos de cério e de cério-zircônio provocou uma diminuição dos valores de densidade ótica, independentemente do método de preparação utilizado. Este resultado mostra que ocorreu o depósito desses óxidos na superfície da alumina. As amostras  $\text{Pt/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$  apresentaram os menores valores de densidade ótica, indicando que estas amostras possuem uma área de alumina coberta maior do que as demais. Comparando os resultados obtidos para as amostras  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$  e  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$ ,

observou-se que aquela preparada por precipitação apresentou a menor área de alumina coberta. Este fato é uma indicação de que, durante a preparação por precipitação, parte do óxido misto de cério-zircônio poderia estar se formando como uma fase separada ao invés de se precipitar na superfície da alumina, ou que no método de precipitação houve a formação de grandes partículas de óxido de cério e zircônio ao invés de um maior recobrimento da alumina como na impregnação.

#### Análises de OSC

Os resultados obtidos nas análises de OSC mostraram que a adição de zircônio ao óxido de cério aumentou o consumo de oxigênio das amostras (Tabela 1). Este resultado é coerente com dados reportados anteriormente na literatura [6,7,8] que demonstram que a presença de zircônio na rede cristalina do óxido de cério aumenta sua reduzibilidade e, consequentemente, a sua capacidade de armazenar oxigênio. As amostras  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$  e  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$  apresentaram uma capacidade de armazenamento de oxigênio semelhante.

#### Oxidação Parcial do Metano

As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram os resultados de atividade e de seletividade para todas as amostras durante um período de 24 horas. Todos os catalisadores apresentaram uma atividade inicial similar com exceção do catalisador  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , que foi ligeiramente mais ativo. Entretanto, as amostras  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$  desativaram fortemente, enquanto que o catalisador  $\text{Pt/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$  se manteve estável durante as 24 horas de reação. A mesma tendência foi observada nos resultados de seletividade apresentados nas Figuras 4, 5 e 6.

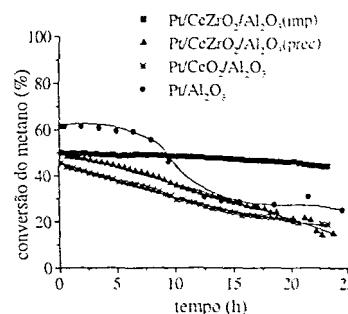


Figura 3. Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a  $1073 \text{ K}$  ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2:1$ ).

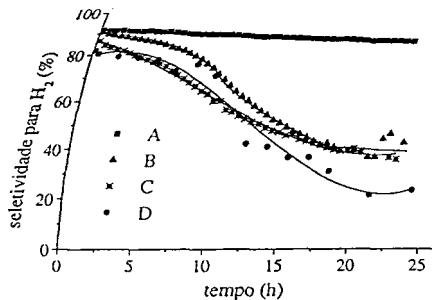


Figura 4: Seletividade a H<sub>2</sub>: (A) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp); (B) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec); (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (D) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

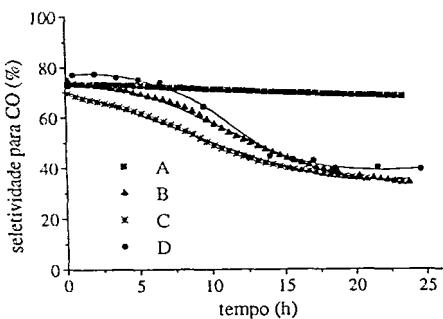


Figura 5: Seletividade a CO: (A) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp); (B) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec); (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (D) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

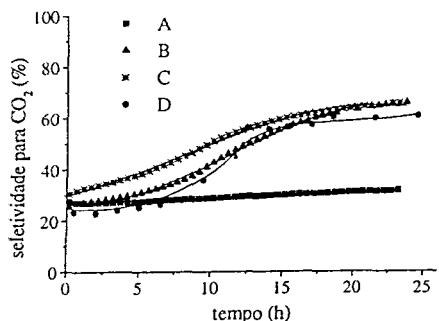
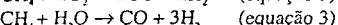
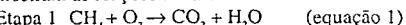


Figura 6: Seletividade a CO<sub>2</sub>: (A) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp); (B) Pt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec); (C) Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (D) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para o catalisador Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp), as seletividades a H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> permaneceram constantes

durante a reação. No entanto, para os demais catalisadores, foi observada uma queda na seletividade a CO e H<sub>2</sub> e um aumento na seletividade para CO<sub>2</sub>.

Este comportamento também foi observado por Mattos et al. [9] em catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub>. Neste caso, uma forte desativação foi verificada nos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>, enquanto que o catalisador Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub> permaneceu estável durante a reação. Além disto, uma significativa mudança nas seletividades para formação de CO e CO<sub>2</sub> foi observada nos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>. A produção de CO<sub>2</sub> aumentou e a seletividade para CO diminuiu com a queda da conversão de metano. Este efeito foi bem menos importante no catalisador Pt/Ce-ZrO<sub>2</sub>. Estes resultados podem ser explicados através de um mecanismo em duas etapas para a oxidação parcial do metano. A primeira etapa consiste na combustão completa do metano, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na segunda etapa, CO e H<sub>2</sub> são produzidos via reforma do metano não reagido com dióxido de carbono e/ou via reforma úmida conforme mostram as reações abaixo.



Sendo assim, é provável que os catalisadores utilizados neste trabalho sigam esse mecanismo. Como os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec) apresentaram um aumento na produção de CO<sub>2</sub> durante a reação, a segunda etapa do mecanismo foi inibida.

Stagg et al. [14] propuseram um mecanismo para a reforma do metano com CO<sub>2</sub>, no qual o suporte participa da adsorção dissociativa do CO<sub>2</sub>, próximo à partícula metálica. Segundo esses autores, o suporte fornece oxigênio para a superfície metálica, promovendo a remoção do carbono depositado no metal. Sendo assim, para os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec), a dissociação do CO<sub>2</sub> e, consequentemente, a etapa da reforma do metano com CO<sub>2</sub>, é afetada pelo aumento do depósito de carbono sobre a partícula metálica durante a oxidação parcial do metano. Este fato poderia ser atribuído à menor capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada por estes catalisadores, quando comparada àquela observada para o catalisador Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp).

Comparando o comportamento dos catalisadores Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na oxidação parcial do metano, foi observado que o catalisador Pt/CeZrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) apresentou uma maior estabilidade durante a reação. Embora esses catalisadores apresentem áreas de alumina cobertas pelo óxido de cério e cério-zircônio similares, o consumo de oxigênio obtido para a amostra contendo o óxido misto de cério-zircônio nas

análises de OSC é, aproximadamente, 3 vezes maior do que o observado para a amostra Pt/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A alta capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelo catalisador Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) promove a remoção do carbono da superfície metálica, evitando a desativação.

Por outro lado, o efeito do grau de cobertura da alumina pode ser observado, comparando-se os resultados obtidos para os catalisadores Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) e Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec) na reação de oxidação parcial do metano, já que esses materiais apresentaram capacidades de armazenamento de oxigênio semelhantes. Observou-se que o catalisador Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(imp) foi mais estável do que o catalisador Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(prec), mostrando que o maior grau de cobertura da alumina contribuiu para a maior estabilidade do catalisador. Este resultado indica que a utilização do método de impregnação leva à obtenção de uma melhor dispersão das partículas do óxido misto de cério-zircônio sobre a superfície da alumina.

### Conclusões

Através dos resultados apresentados, verificou-se que dentre os catalisadores estudados o que apresentou maior atividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano foi o Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (imp). Além disto, ficou bastante claro que apenas a formação de uma solução sólida de cério-zircônio não é suficiente para garantir o bom desempenho para a reação de oxidação parcial do metano. Isto porque tanto o catalisador preparado por precipitação quanto o por impregnação formaram o óxido misto de cério-zircônio, porém apresentaram resultados catalíticos muito distintos. Ficou evidente que também é necessário uma boa cobertura da alumina pelo óxido misto e uma excelente capacidade de armazenamento de oxigênio. O método de preparação por impregnação conferiu, ao catalisador Pt/CeZrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma alta redutibilidade, o que provavelmente leva a um aumento da concentração de oxigênio na sua superfície. Isto favorece a reação de oxidação parcial do metano visto que o oxigênio mantém a superfície ativa livre de espécies carbonáceas, evitando a desativação.

### Agradecimentos

F. A. Silva agradece ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica e P. P. Silva à CAPES pela bolsa de mestrado.

### Referências Bibliográficas

1. I.Dykkjaer, T.S.Christensen. *Stu.Surf.Sci.Catal.* 2001, 136, 435.
2. J.H.Lunsford., *Catalysis Today*.2000, 63,165.
3. D.B.Bukur, X.Lang, Y.Ding. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186, 255.
4. C.H.Au, C.F.Ng, M.S.Liau. *J. Catalysis*, 1999, 185, 12.
5. S.C.Tsang, J.B.Claridge, M.L.H.Green.. *Catal. Today*, 1995, 23, 3.
6. W.S.Dong, H.S.Roh, K.W.Jun, S.E.Park, Y.S.Oh., *Applied Catalysis A: General*, 2002, 226,63.
7. M. Fernández-García, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A. B.Hungria, J.C.Conesa. *J. Soria*., *J. Catalysis*, 2000, 194, 385.
8. M. Fernández-García, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A. B.Hungria, J.C.Conesa. *J.Soria Applied Catalysis B: Environ.*, 2001, 31, 39.
9. L.V.Mattos, E.R. de Oliveira, P.D.Resende, F.B. Noronha, F.B.Passos., *Catal. Today*. 2002, 77, 245.
10. A.I.Kozlov, D.H.Kim, A .Yezerski, P.Andersen, H.H.Kung, M.C.Kung, *Catal. Today*, 2002, 75, 401.
11. A.Trovarelli, F.Zamar, J.Llorca, C.de Leitenburg, G.Dolcetti, J.T.Kiss. *Journal of Catalysis*, 1997, 169 , 490.
12. C.E.Hori, H.Permana, K.Y.Ng Simon, A.Brenner, K.More, K.M.Rahmoeller, D.Belton. *Applied Catalysis B*.1998, 16,105.
13. E.Rogemond, R.fréty, P.J.Lévy, V.Pitchon, M.Prinet, N.Essayem, M.Chevrier, C.Gauthier, F.Mathis. *Stud.Surf.Sci. Catal.*1995, 96,405.
14. S.M.Stagg-Williams, F.B.Noronha, G.Fendley, D.E.Resasco. *J.Catalysis*, 2000, 194, 240.