

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



**ESTUDO DE CATALISADORES $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**



PRISCILA PEREIRA SILVA

SISBI/UFU



1000215488

Uberlândia – MG
2004

MOU
544.472
Sp5862
TES/MEM

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

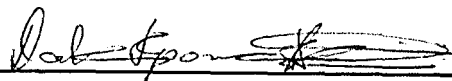
**ESTUDO DE CATALISADORES $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
PARCIAL DO METANO**

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.

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

BANCA EXAMINADORA



Prof^a .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 $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**



PRISCILA PEREIRA SILVA

SISBI/UFU



1000215488

Uberlândia – MG
2004

MOU
5111.1112
Sp 5262
TES/MEM

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

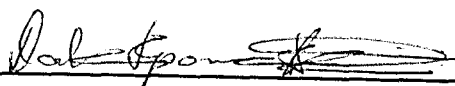
**ESTUDO DE CATALISADORES $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
PARCIAL DO METANO**

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.

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

BANCA EXAMINADORA



Prof.^ª 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^ª. Dra. Carla Eponina Hori e Dr. Fábio Bellot Noronha por não pouparem esforços em me ensinar a acreditar na área da catálise e, sobretudo, agradeço ao respeito, companheirismo e amizade.

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

À Dra. Lisiane 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
 CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....	 1
 CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 4
2.1 – O GÁS NATURAL.....	4
2.2 – ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE.....	5
2.3 – CATALISADORES ATIVOS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	7
2.4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	11
2.5 – O SISTEMA $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	13
2.6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
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_2 adsorvido (IV de CO_2).....	29
2.6.4 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	33
2.6.5 – Dispersão Metálica.....	35
 CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	 38
3.1 – FONTES.....	38
3.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
3.2.1 – Preparação dos suportes.....	39
3.2.2 – Impregnação da Pt nos suportes.....	41
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
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_2 adsorvido (IV de CO_2).....	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
3.4 – TESTE CATALÍTICO.....	44
3.4.1 – Pré – tratamento do catalisador.....	45
3.4.2 – Reação de Oxidação parcial do metano.....	46
 CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES:	 47
4.1- EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO	47
4.1.1– CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	47
4.1.1.1 – Difração de Raios X.....	47
4.1.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO ₂ Adsorvido (IV de CO ₂).....	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
4.1.2 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	58
 4.2- EFEITO DA RELAÇÃO Ce/Zr.....	 63
4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	63
4.2.1.1 – Difração de Raios X.....	63
4.2.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO ₂ adsorvido (IV de CO ₂).....	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
4.2.2 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	74
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	 79
 ANEXOS.....	 81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

Lista de Figuras

Figura 2.1	Conversão de metano em função do tempo e seletividade para formação de H_2 das amostras Pt/ Al_2O_3 (673 K), Pt/ Al_2O_3 (973 K)	9
Figura 2.2	Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H_2 das amostras Pt/ ZrO_2 e Pt/ $CeZrO_2$	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_2 e Pt/ $Ce_xZr_{x-1}O_2$ preparados por precipitação, calcinados a 723 K	20
Figura 2.5	Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/ CeO_2 e Pt/ $Ce_xZr_{x-1}O_2$ preparados por calcinação dos precursores à 723 K.....	20
Figura 2.6	Difratograma de raios - X dos suportes ZrO_2 e $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	22
Figura 2.7	Difratograma de raios - X das amostras $ZrO_2(x)-CeO_2(y)/Al_2O_3$: (a) $x=0$, $y=1500 \mu mol/g-Al_2O_3$; (b) $x=300 \mu mol/g-Al_2O_3$, $y=1500 \mu mol/g-Al_2O_3$, (c) $x=1500 \mu mol/g-Al_2O_3$, $y=1500 \mu mol/g-Al_2O_3$, (d) $x=1500 \mu mol/g-Al_2O_3$, $y=0$	22
Figura 2.8	Perfis de TPR de amostras de CeO_2 : (A) CeO_2 (Área BET: $\sim 1m^2/g$); (B) CeO_2 (Área BET: $\sim 10m^2/g$); (C) (amostra (B) reoxidada a $200^\circ C$).....	24
Figura 2.9	Perfis de TPR das amostras de CeO_2/Al_2O_3 contendo diferentes teores de CeO_2 : (A) 0,83% CeO_2/Al_2O_3 ; (B) 2,04% CeO_2/Al_2O_3 ; (C) 6,14% CeO_2/Al_2O_3 ; (D) 11,7% CeO_2/Al_2O_3 ; (E) 21,6% CeO_2/Al_2O_3	25
Figura 2.10	Perfis de TPR : (A) 3% Rh/ CeO_2 ; (B) 3% Pt/ CeO_2 ; (C) 2,4% Pt/22,8% CeO_2/Al_2O_3	26
Figura 2.11	Perfis de TPR do óxido misto de cério-zircônio. (1) CeO_2 ; (2) 90 CeO_2 -10 ZrO_2 ; (3) 70 CeO_2 -30 ZrO_2 ; (4) 50 CeO_2 -50 ZrO_2 ; (5) 15 CeO_2 -85 ZrO_2 ; (6) 7 CeO_2 -93 ZrO_2	27
Figura 2.12	Perfis de TPR de Rh suportado em CeO_2 e contendo diferentes razões de Ce/Zr: (1) Rh/ ZrO_2 (2) Rh/ $Ce_{0,1}Zr_{0,9}O_2$; (3) Rh/ $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$; (4) Rh/ $Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2$; (5) Rh/ $Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$; (6) Rh/ $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (tetragonal); (7) Rh/ $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (cúbico); (8) Rh/ $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$; (9) Rh/ $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2$; (10) Rh/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$; (11) Rh/ $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$; (12) Rh/ CeO_2	28
Figura 2.13	Perfis de TPR dos suportes $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e ZrO_2 e dos catalisadores Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e Pt/ ZrO_2	29

Figura 2.14	Espectro na região do IV após a dessorção de CO ₂ para amostra de alumina pura.....	31
Figura 2.15	Espectro na região do IV após a dessorção de CO ₂ para amostra de óxido de cério puro.....	32
Figura 2.15	Espectro na região do IV após adsorção de CO ₂ em amostras de CeO ₂ /Al ₂ O ₃ contendo diferentes teores de CeO ₂	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 ₂ O ₃ ; B: Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp); C:Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp); D: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp); E: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp). Varredura realizada entre 2θ = 25 a 65°.....	48
Figura 4.2	Difratogramas de raios – X dos catalisadores: A: Pt/Al ₂ O ₃ B:Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp) C: Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp); D: Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp).....	49
Figura 4.3	Dados do parâmetro de rede das amostras: A: Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (DUWEZ; ODEL(1950)), B: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (HORI (1997)) e o catalisador C: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp).....	50
Figura 4.4	Espectros na região do IV após adsorção de CO ₂ em amostras: A:Al ₂ O ₃ ; B: CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp); C: CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp); D:Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp); E: Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp).....	52
Figura 4.5	Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al ₂ O ₃ , (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp), (C) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp), (D) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp), (E) Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp).....	55
Figura 4.6	Conversão de metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K (CH ₄ :O ₂ = 2:1).....	59
Figura 4.7	Seletividade para a formação de H ₂ 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 ₂ em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano.....	61
Figura 4.10	Difratogramas de raios – X (2θ = 25 a 65°) para os catalisadores: A:Pt/Al ₂ O ₃ , B:Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , C: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ , D: Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ , E: Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	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 ₂ das amostras: A: Al ₂ O ₃ ; B: CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (x10);C: Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (x10);	

	D:Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ (x5);E:Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃ (x10)	66
Figura 4.13	Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al ₂ O ₃ ; (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (C)Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ ;(D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	70
Figura 4.14	Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K (CH ₄ : O ₂ = 2:1). A: Pt/Al ₂ O ₃ , B:Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , C: Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ ,D: Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ , E: Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃ .	74
Figura 4.15	Seletividade para a formação de H ₂ em função da temperatura de reação na oxidação parcial do metano: (A) Pt/Al ₂ O ₃ ; (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (C)Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ ;(D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	75
Figura 4.16	Seletividade para a formação de CO na oxidação parcial do metano a 1073 K (A) Pt/Al ₂ O ₃ (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (C)Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ ;(D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	75
Figura 4.17	Seletividade para a formação de CO ₂ : (A) Pt/Al ₂ O ₃ ; (B) Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (C)Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ ;(D) Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃ e (E) Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	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 $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	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^{-1} após adsorção de CO_2	33
Tabela 2.5	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H_2 puro a 773K e medidas realizadas a 723 K. (MATTOS et al. (2002)).....	35
Tabela 4.1	Densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2	52
Tabela 4.2	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H_2 puro a 773K e medidas realizadas a 723 K.....	54
Tabela 4.3	Consumo de H_2 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^{-1} de Infravermelho de CO_2 Adsorvido.....	68
Tabela 4.7	Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) após redução em H_2 puro a 773 K e medidas realizadas a 723 K.....	69
Tabela 4.8	Consumo total de H_2 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_2/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 $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ e $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ 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_2 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 $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ (imp) obteve a melhor atividade, estabilidade e seletividade para a formação de CO e H_2 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 $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ 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, $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ e $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ 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_2/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 $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3$ (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_2 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 $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3$ prepared by impregnation was able to maintain good activity, selectivity and stability for the formation of CO and H_2 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 $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ 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 $Pt/Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2/Al_2O_3$ and $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ 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 hidrocrackeamento (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_2/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_2/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_2 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_2 , Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 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 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ calcinadas à temperaturas de 673 e 973K que obtiveram dispersões metálicas iguais a 48 e 10% respectivamente. De acordo com os autores, o catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 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). 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)

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/M³)	9,916	9,583	8,621
PODER CAL.SUP(KCal/M³)	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;

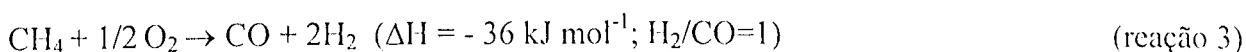
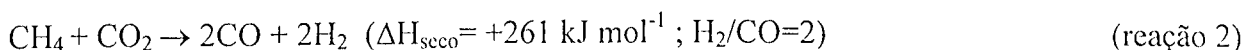
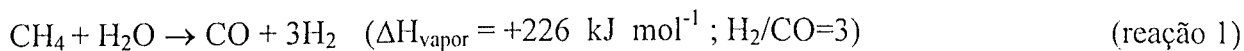
- Atração de capitais externos;
- Maior competitividade das indústrias;
- Baixíssima presença de contaminantes.

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_2/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_2 – reação 2) mostra-se vantajosa em algumas aplicações, pois fornece o gás de síntese com menor relação H_2/CO , que é adequada para processos industriais, como a hidroformilação e síntese de ácido acético (APARICIO, (1997)). Além disso, a reforma com CO_2 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_2/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, conseqüentemente, 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-STEPHANOPOULOS (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 Al_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , ZrO_2 , 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_2 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_2 e H_2O em uma segunda etapa, formando CO e H_2 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_2 e $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Os resultados da reação de oxidação parcial do metano mostraram que a amostra Pt/CeO_2 apresentou uma melhor atividade e estabilidade para a formação de gás de síntese do que o catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. 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_2 na reação de oxidação parcial do metano, às reações redox que ocorrem na interface Pt/CeO_2 , 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 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (calcinados a 673 e 973 K), Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 . Os resultados de conversão em função do tempo são apresentados nas Figuras 2.1 e 2.2. Comparando-se os catalisadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (673 K) e $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (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_2 e CO é a alta dispersão metálica. Este fato justifica o baixo desempenho catalítico mostrado pelo catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (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_2 e Pt/CeZrO_2 (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_2 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_2 é facilmente liberado para a superfície catalítica promovendo assim a retirada do coque e evitando a desativação.

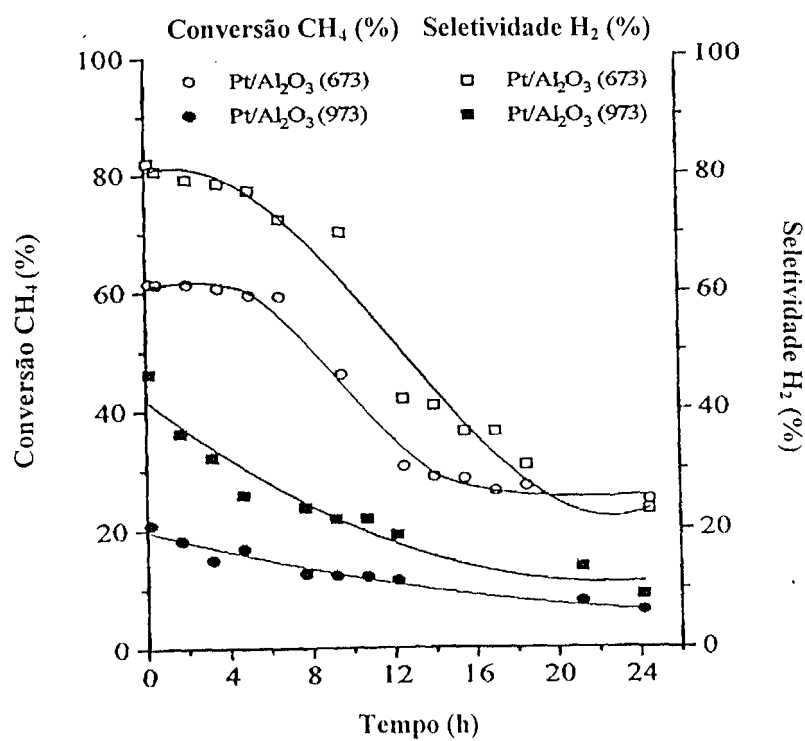


Figura 2.1: Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo das amostras $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (673 K), $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (973 K). (MATTOS et al. (2002))

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)).

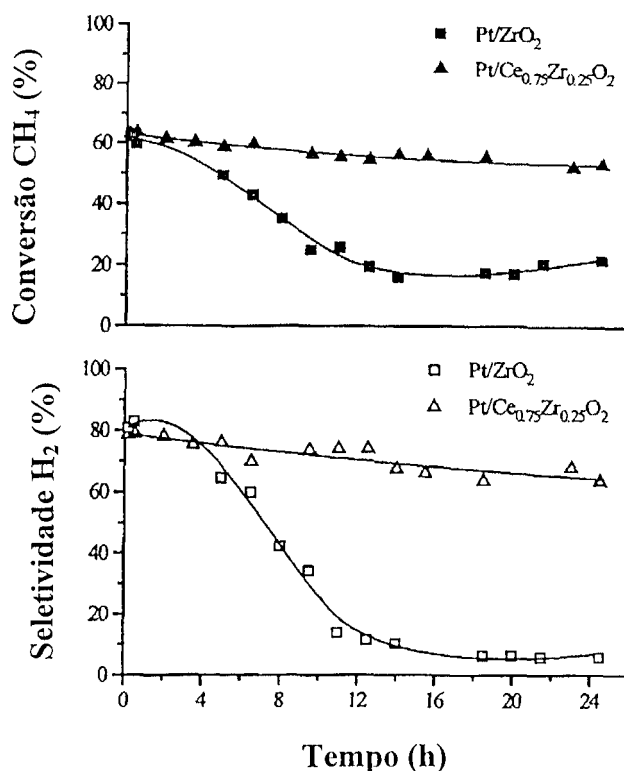


Figura 2.2: Conversão de metano e seletividade para a formação de H₂ em função do tempo das amostras Pt/ZrO₂ e Pt/CeZrO₂. (MATTOS et al. (2002))

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 CeZrO₂/Al₂O₃ em reações de reforma a vapor e reações de redução de NO_x e oxidação do CO e hidrocarbonetos, respectivamente. Em todos eles, observa-se que o sistema CeZrO₂/Al₂O₃ é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica.

O catalisador Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ 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 sítio 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_2 e H_2O seguida da reforma com vapor e CO_2 do metano não reagido.

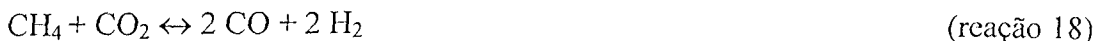
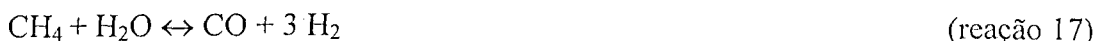
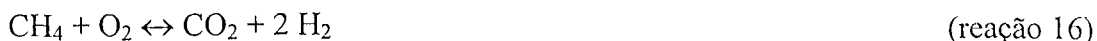
Segundo HICKMAN e SCHMIDT (1992), CO e H_2 são os produtos primários obtidos na reação de oxidação parcial direta, desde que sejam utilizadas condições adiabáticas e pequenos tempos de residência de 10^{-4} a 10^{-2} segundos. Os autores propuseram um mecanismo que explica a produção de gás de síntese 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 Prettre (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_2 e H_2O e, conseqüentemente, ao invés de se produzir o gás de síntese, ocorre a formação de H_2O e CO_2 . 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_4 / O_2 .

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_2O e CO_2 formados previamente. As reações abaixo, demonstram o mecanismo. Os autores também observaram que no caso do catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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_2 , 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_2 .



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 $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

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_2 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 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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_3 durante a reação. Neste trabalho, as amostras foram preparadas pelas técnicas de impregnação e sol-gel com 24% em peso de $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$. A alumina utilizada, após a calcinação por 14 horas a 973 K, apresentou uma área superficial total em torno de 267 m^2/g . Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4} . As amostras foram calcinadas à 973 K por 2 horas e as áreas superficiais após calcinação foram de 124 m^2/g para a amostra impregnada e 169 m^2/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 $\text{Ce}_{0,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_2$. 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 ($\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$). 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^2/g .

As amostras $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparadas pela técnica de co-impregnação. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4} . 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_2 e ZrO_2 . Após a adição do óxido a base de cério-zircônio, as áreas superficiais totais das amostras ficaram em torno de $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Os resultados mostraram que foi possível obter uma solução sólida nas amostras $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 relatadas 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, conseqüentemente, o CeAlO_3 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 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com relação Ce/Zr igual a 1. Além disso, em nenhum destes trabalhos há menção sobre a facilidade de dispersar o $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sobre a alumina utilizando diferentes técnicas de preparação.

FERNÁNDEZ-GARCIA e colaboradores (2000) também avaliaram as propriedades redox apresentadas pelo suporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As amostras foram preparadas pela técnica de microemulsão com 10 e 33 % em peso de $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4} . As amostras foram calcinadas à 773 K por 2 horas e as áreas superficiais após calcinação foram de $186 \text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra com 10% em peso do óxido misto e de $164 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$. Entretanto, o suporte contendo 33% em peso apresentou a formação de uma solução sólida heterogênea de composição $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ 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 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 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 $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diversas reações. No estudo realizado por YOUNG – SAM et al. (2003), a amostra $\text{Ni/Ce-ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi preparada pela técnica de impregnação e testada para a reforma do metano a vapor. Neste estudo, a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou área superficial igual a $167 \text{ m}^2/\text{g}$ após calcinação a 1173 K por 6 horas. Foram adicionados à alumina aproximadamente 5 % em peso de $1\%\text{CeO}_2\text{-}4\%\text{ZrO}_2$ e, os precursores utilizados foram nitrato de zircônio (Zr^{+4}) e acetato de cério (Ce^{+3}). 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 $96 \text{ m}^2/\text{g}$. Os resultados revelaram que o catalisador sofreu forte desativação e, segundo os autores a queda na conversão do metano e formação de H_2 e CO foi devida à cobertura parcial da superfície da alumina pelo Ce-ZrO_2 o que ocasionou em um maior contato entre o Ni e o $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecendo assim a formação de NiAl_2O_4 . 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 $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$.

DI MONTE et al. (2000) estudou a utilização de catalisadores $\text{Pd/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ em processos automotivos de redução de NO pelo CO . O teor de $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ 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 $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $107 \text{ m}^2/\text{g}$. As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram que no sistema $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ 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^{+4}/Ce^{+3} , 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_2 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 $CeZrO_2/Al_2O_3$.

Tabela 2.2: Dados e resultados obtidos por trabalhos na literatura sobre o sistema $CeZrO_2/Al_2O_3$

Autores	Sais precursores	Técnicas de preparação	Composição do $Ce_xZr_{1-x}O_2$ e % em peso na alumina	Solução sólida entre Ce/Zr
KOZLOV et al. (2002)	Nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4}	Sol Gel Impregnação	$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ - 24% $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ - 24%	Sim Não
YAO et al. (1997)	Nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4}	Impregnação	Ce/Zr: 10,5,2,1 - 25%	Sim ($x \leq 0,5$)
FERNANDEZ-GARCIA et al. (2000)	Nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4}	Microemulsões	$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ - 10% $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ - 33%	Sim Não
YOUNG – SAM et al. (2003)	Nitrato de Zr^{+4} e acetato de Ce^{+3}	Impregnação	$Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ - 5%	Resultado não apresentado
DI MONTE et al. (2000)	Nitratos de Ce e Zr	Impregnação Magneti Marelli	$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ - 10% $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ - 10%	Não Sim

Entretanto, ainda não existem trabalhos sobre a utilização do sistema $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ 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_2 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 λ , 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_2 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.

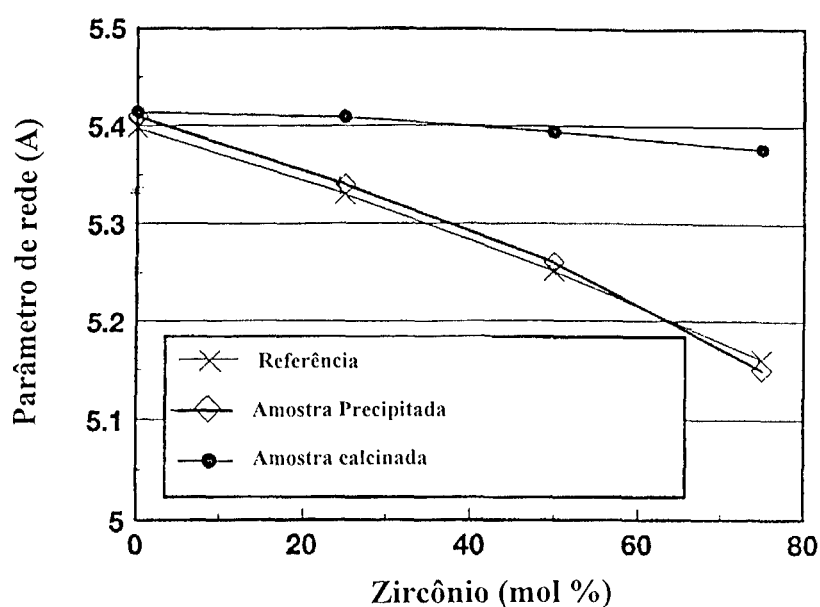


Figura 2.3: Parâmetros da rede cristalina do óxido de cério com fase cúbica, determinados por difração de raios-X de amostras preparadas pelas técnicas de precipitação e calcinação (HORI (1997)).

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.

MUROYA 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°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 CeO_2 e 50 mol % de 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 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 CeO_2 e 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 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 monoclinica 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: 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 CeO_2 , e $2\theta = 30,2, 34,5$ e $35,3^\circ$ para a fase tetragonal do ZrO_2 como pode ser observado na Figura 2.4, através das linhas tracejadas e sólidas respectivamente. Para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ 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 CeO_2 e 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.

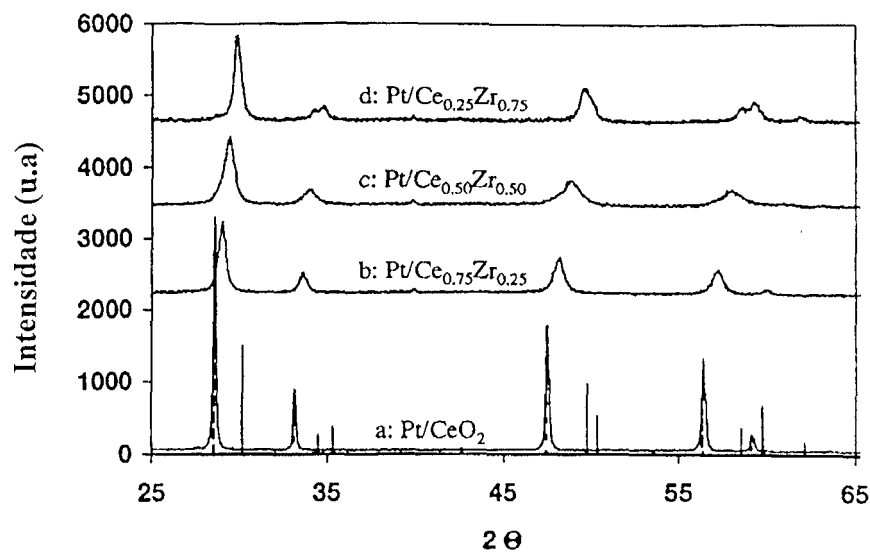


Figura 2.4- Difratrograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal.(HORI et al. 1998).

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

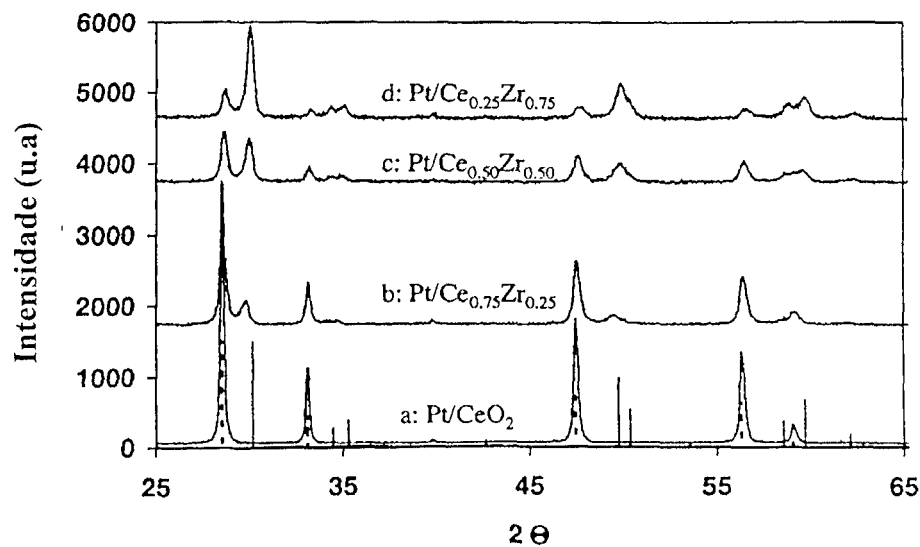


Figura 2.5 - Difratrograma de raios-X dos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ preparados por calcinação dos precursores a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al. 1998).

Para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ 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_2 na posição $2\theta = 28,6^\circ$. A adição de maiores quantidades de zircônio aumentou a intensidade dos picos correspondentes ao ZrO_2 e a conseqüente queda na intensidade dos picos correspondentes à fase cúbica do CeO_2 . 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_2 e em $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Os resultados são apresentados na Figura 2.6. Observa-se que a adição de 75 % de CeO_2 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_2 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 $100 \text{ m}^2/\text{g}$. As amostras $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparadas pela técnica de impregnação e calcinadas a 400°C por 4 horas. Os precursores utilizados foram soluções de nitratos Ce^{+3} e Zr^{+4} . As amostras foram preparadas com teor de óxido de cério em torno de $1500 \mu\text{mol}$ de CeO_2 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_2 e ZrO_2 . Após a adição do óxido a base de cério-zircônio, as áreas superficiais das amostras ficaram em torno de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

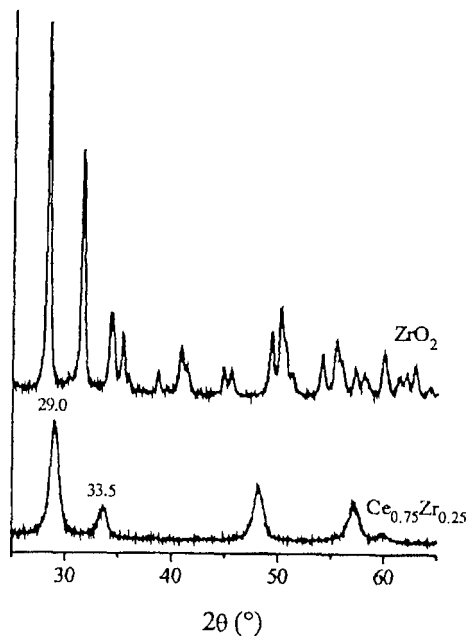


Figura 2.6- Difratoograma de raios - X dos suportes ZrO_2 e $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (MATTOS et al. (2002))

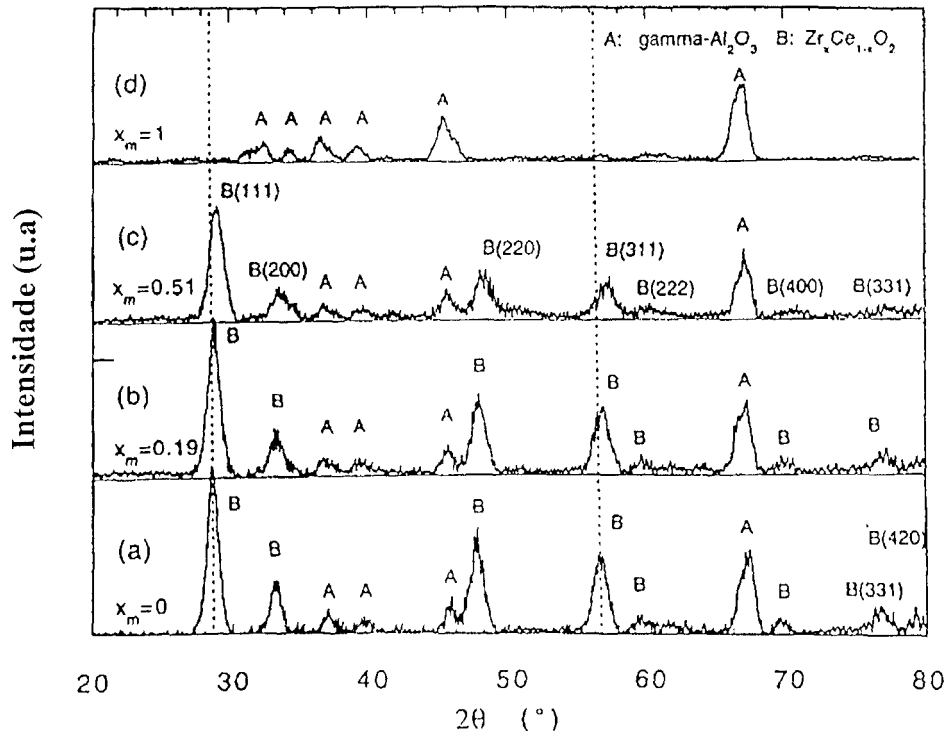


Figura 2.7: Difratoograma de raios - X das amostras $\text{ZrO}_2(x)\text{-CeO}_2(y)/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) $x=0$, $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$; (b) $x=300 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, (c) $x=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$, $y=1500 \mu\text{mol/g-Al}_2\text{O}_3$,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

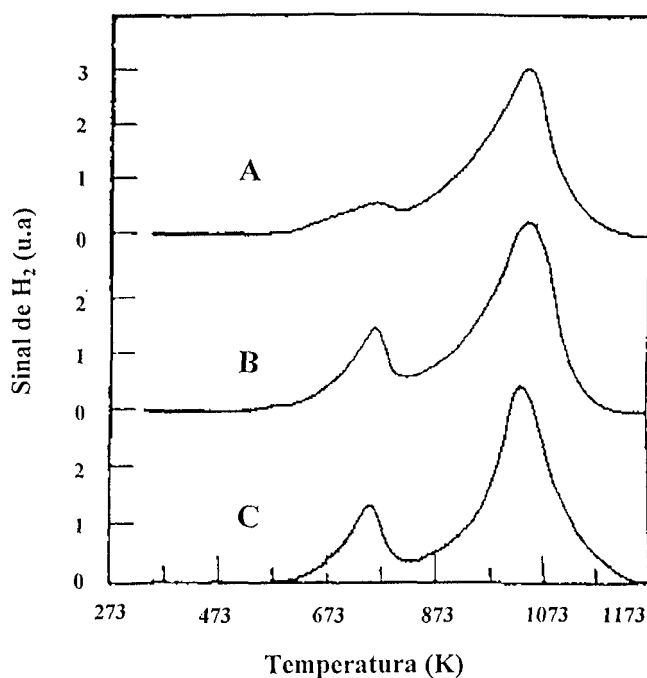


Figura 2.8: Perfis de TPR de amostras de CeO_2 : (A) CeO_2 (Área BET: $\sim 1\text{m}^2/\text{g}$); (B) CeO_2 (Área BET: $\sim 10\text{m}^2/\text{g}$); (C) (amostra (B) reoxidada a 200°C). (YAO; YU YAO (1984))



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 Ce^{+4} e 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.

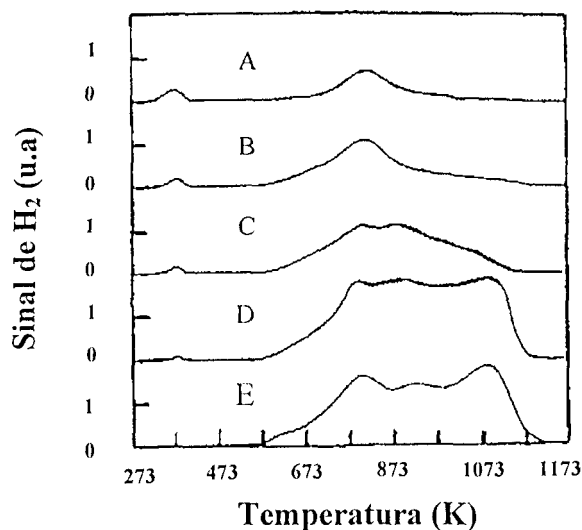


Figura 2.9: Perfis de TPR das amostras de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (B) 2,04% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (C) 6,14% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (D) 11,7% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;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

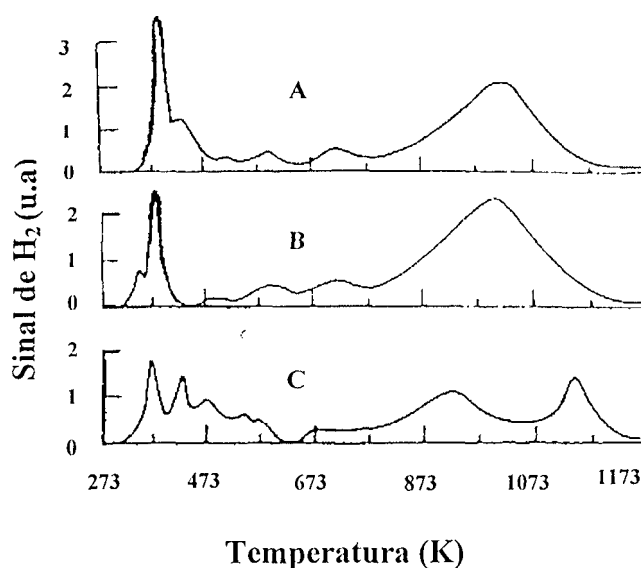


Figura 2.10: Perfis de TPR : (A) 3% Rh/CeO₂; (B) 3% Pt/CeO₂; (C) 2,4% Pt/22,8%CeO₂/Al₂O₃ (YAO; YU YAO (1984))

Esta técnica também foi utilizada por MUROTA et al. (1993) para caracterizar amostras de CeZrO₂ 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 (CeO₂). 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.

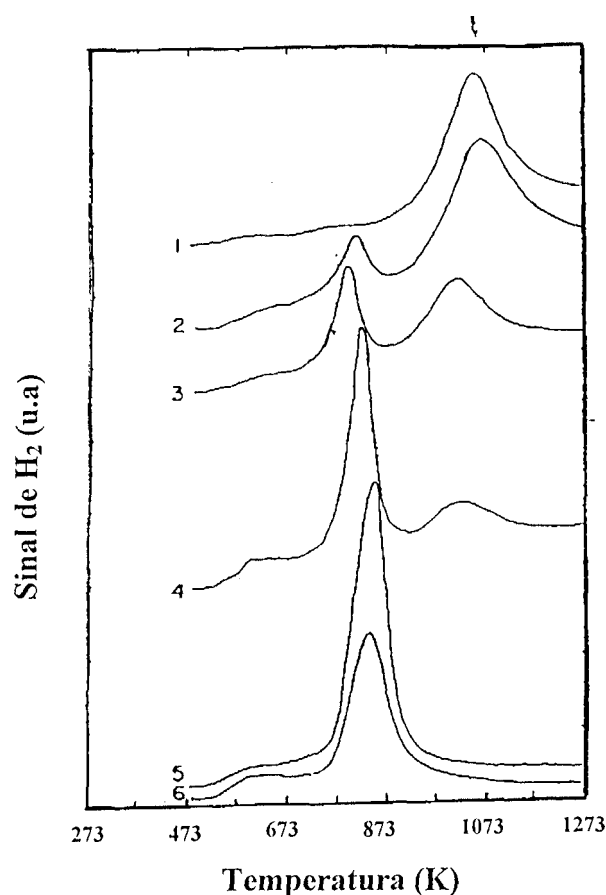


Figura 2.11- Perfis de TPR do óxido misto de cério-zircônio. (1) CeO_2 ; (2) $90\text{CeO}_2\text{-}10\text{ZrO}_2$; (3) $70\text{CeO}_2\text{-}30\text{ZrO}_2$; (4) $50\text{CeO}_2\text{-}50\text{ZrO}_2$; (5) $15\text{CeO}_2\text{-}85\text{ZrO}_2$; (6) $7\text{CeO}_2\text{-}93\text{ZrO}_2$ (mol %) (MUROTA 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 Rh_2O_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 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 conseqüente 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.

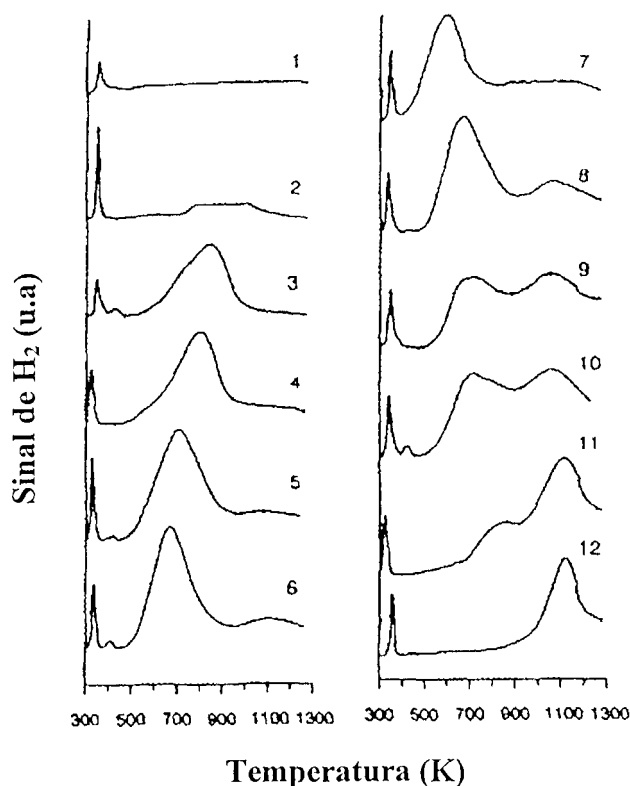


Figura 2.12: Perfis de TPR de Rh suportado em CeO_2 e contendo diferentes razões de Ce/Zr: (1) Rh/ZrO_2 (2) $\text{Rh/Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$; (3) $\text{Rh/Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$; (4) $\text{Rh/Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_2$; (5) $\text{Rh/Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$; (6) $\text{Rh/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (tetragonal); (7) $\text{Rh/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (cúbico); (8) $\text{Rh/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$; (9) $\text{Rh/Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$; (10) $\text{Rh/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$; (11) $\text{Rh/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$; (12) Rh/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 ZrO_2 e os catalisadores de platina suportados nestes materiais pela técnica de TPR, utilizando uma mistura de 5 % de H_2/Ar e uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Os resultados são observados na Figura 2.13. No suporte 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 H_2 a 854 K e um pequeno consumo a 1150 K. Para o catalisador Pt/ZrO_2 , foi observado um consumo de hidrogênio a 477 K que foi

atribuído à redução do 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 H_2 a 489 K. Observa-se que, os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e 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 ZrO_2 . Além disto, o consumo de H_2 apresentado pelos catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e 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 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)).

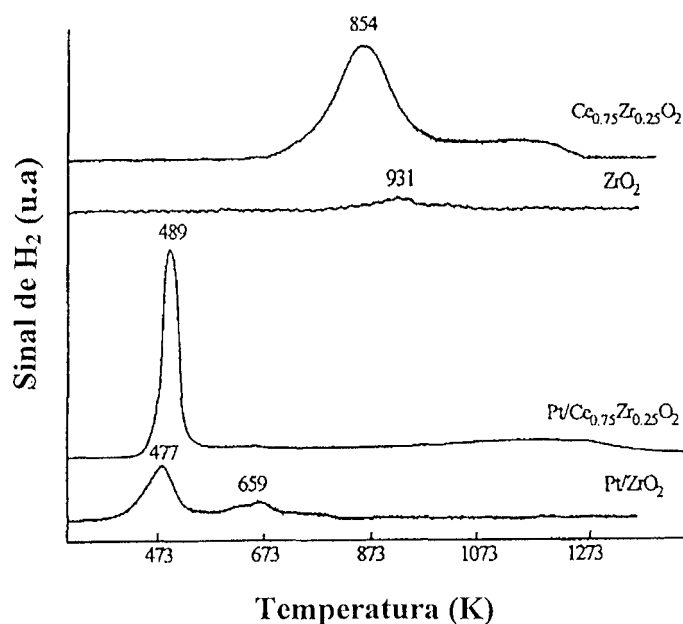


Figura 2.13- Perfis de TPR dos suportes $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e ZrO_2 e dos catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e Pt/ZrO_2 (MATTOS et al. (2002)).

2.6.3- Espectroscopia na região do infravermelho de CO_2 adsorvido (IV de 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 frequência menor do que aproximadamente 100 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 frequência 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 frequências 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 cm^{-1}	Grupo Funcional
3500 – 3200	O-H ou N-H
3200 – 2800	C-H
2250 – 1600	$\text{C}\equiv\text{N}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$
< 1000	$\text{C}=\text{C}$, C_6H_6

Existem muitos trabalhos na literatura que utilizam a técnica de espectroscopia na região do infravermelho de CO_2 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 FRETET et al. (1995). Os autores apresentaram um estudo sobre infravermelho de CO_2 adsorvido para amostras de CeO_2 , Al_2O_3 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nas amostras $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas as seguintes concentrações de CeO_2 : 6,5; 13,4; 21 % em peso. Todas as amostras foram calcinadas a 673K e a técnica de infravermelho de CO_2 adsorvido foi utilizada para

caracterizar as amostras na faixa de $1100\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$. O espectro após a dessorção de CO_2 para alumina pura é apresentado na Figura 2.14. O espectro de IV do CO_2 adsorvido na Al_2O_3 revelou bandas em 1648 , 1483 e 1235 cm^{-1} . De acordo com os autores, essas bandas são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos. A amostra CeO_2 exibiu bandas em 1570 , 1505 e 1355 cm^{-1} que são atribuídas à vibração de carbonatos e carboxilatos (Figura 2.15). Através destes resultados observa-se que as bandas em 1648 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} , detectadas na Figura 2.14 (Al_2O_3 pura), não foram observadas nas amostras de CeO_2 puro. Isto significa que as bandas a 1648 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} correspondem à adsorção do CO_2 apenas na superfície da alumina. Entretanto, de acordo com os autores, a banda em 1648 cm^{-1} não pode ser utilizada como referência, pois sofre interferência de outras bandas gerando assim grande imprecisão nos resultados. Contudo, a banda em 1235 cm^{-1} não apresenta nenhuma interferência e por isso pode ser utilizada como uma medida quantitativa da superfície da alumina livre em amostras contendo o CeO_2 . Na tentativa de entender melhor este efeito, os autores realizaram, também, a adsorção de CO_2 para três amostras com composições variadas de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6,5, 13,4, 21 % de cério em peso) como pode ser observado na Figura 2.16 .

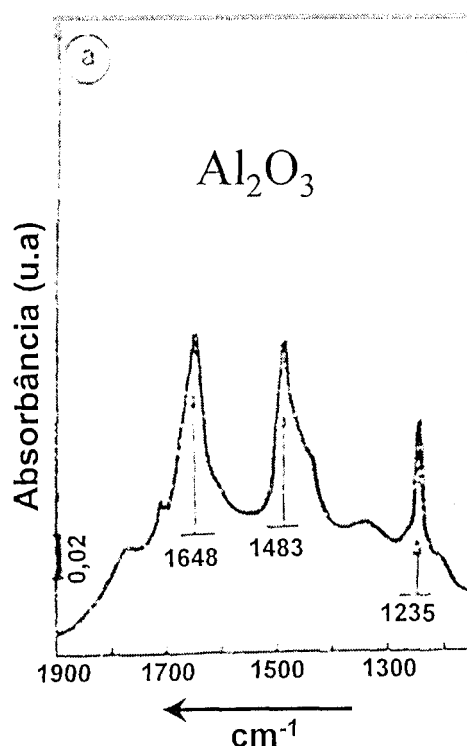


Figura 2.14 – Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra de alumina pura (FRETY et al.(1995)).

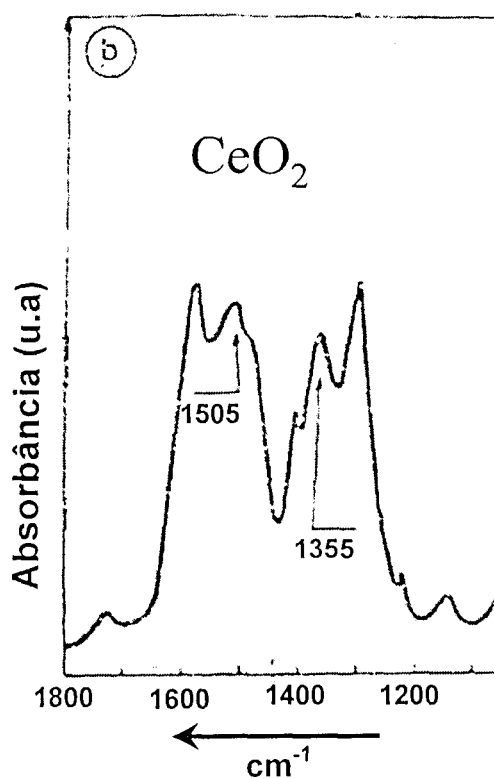


Figura 2.15- Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra de cério puro (FRETY et al. (1995)).

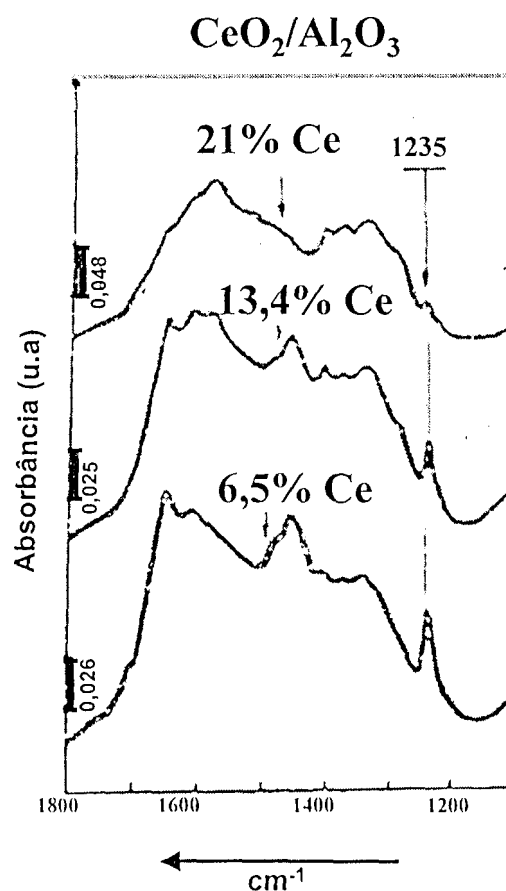


Figura 2.16- Espectro na região do IV após adsorção de CO_2 em amostras de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de CeO_2 (FRETY et al. (1995)).

Verifica-se que a intensidade da banda a 1235 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 cm^{-1} após adsorção de CO_2 .

Amostra	Área BET (m^2/g)	Densidade ótica por g alumina
Al_2O_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
CeO_2	127	0

Infelizmente, o trabalho de FRETZ e colaboradores (1995) não apresentou resultados de espectroscopia na região do infravermelho de 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 CO_2 , dentre outras, oriundas da adsorção de metanol à temperatura ambiente em materiais como 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 cm^{-1} . Por meio deste resultado, pode-se afirmar então que na posição da banda 1235 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 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 CO₂ e H₂O e dos óxidos de nitrogênio para N₂. 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⁺³ e Ce⁺⁴ de acordo com a atmosfera em que está presente. Assim, se a atmosfera é oxidante, ele passa rapidamente de Ce⁺³ para Ce⁺⁴ 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 CeO₂ é utilizado na primeira etapa da reação de acordo com a equação abaixo:



O óxido de cério, parcialmente reduzido é, então, re-oxidado usando CO₂ e H₂O em uma segunda etapa, formando CO e H₂ 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, conseqüentemente, 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/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ e os resultados são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Resultados de medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H₂ puro a 773K e medidas realizadas a 723 K. (MATTOS et al. (2002)).

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

Segundo os autores, a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) do catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ é consideravelmente mais alta do que dos catalisadores Pt/ZrO₂ e Pt/Al₂O₃. Este alto valor de OSC pode ser atribuída à incorporação do ZrO₂ 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 H₂ 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 CeO₂ e CeZrO₂, 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 H₂ 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 frequência 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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃. Posteriormente, essa relação foi utilizada para a determinação dos valores de dispersão dos catalisadores Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ e Pt/CeZrO₂ 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 ₂	0,116	27
Pt/CeO ₂	0,062	13
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	0,090	20
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	0,119	28

O catalisador Pt/CeO₂ foi o que obteve o menor valor de dispersão. Já os catalisadores Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ e Pt/ZrO₂ apresentaram valores de dispersão semelhantes.

LOPES et al. (2003) realizaram um estudo sobre o efeito da adição de Índio sobre catalisadores Pt/Nb₂O₅ 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⁻¹, 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 descritos. 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:

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

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

NH_4OH (Synth) – PM = 35,05 g/gmol

H_2PtCl_6 (Aldrich) – PM = 410 g/gmol

Al_2O_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 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)
 - Difratorômetro de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
 - Espectrômetro Magna 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_4OH , 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:

- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (precipitação e impregnação)
- $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (precipitação e impregnação)
- $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnação)
- $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). As análises de difração foram realizadas utilizando duas condições diferentes: (i) entre $2\theta = 27$ a 32° , 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° , 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_2 adsorvido (IV de CO_2)

As análises de IV de CO_2 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_2 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_2 adsorvido foi registrado a temperatura ambiente. Este procedimento foi o mesmo utilizado por FRETZ 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_2 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%O₂/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%O₂/He. Após a análise, foram injetados pulsos de N₂ 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 H₂ 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 H₂ através de um saturador contendo cicloexano, a 295 K (razão H₂/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_2 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 $Pt/CeZrO_2$ 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

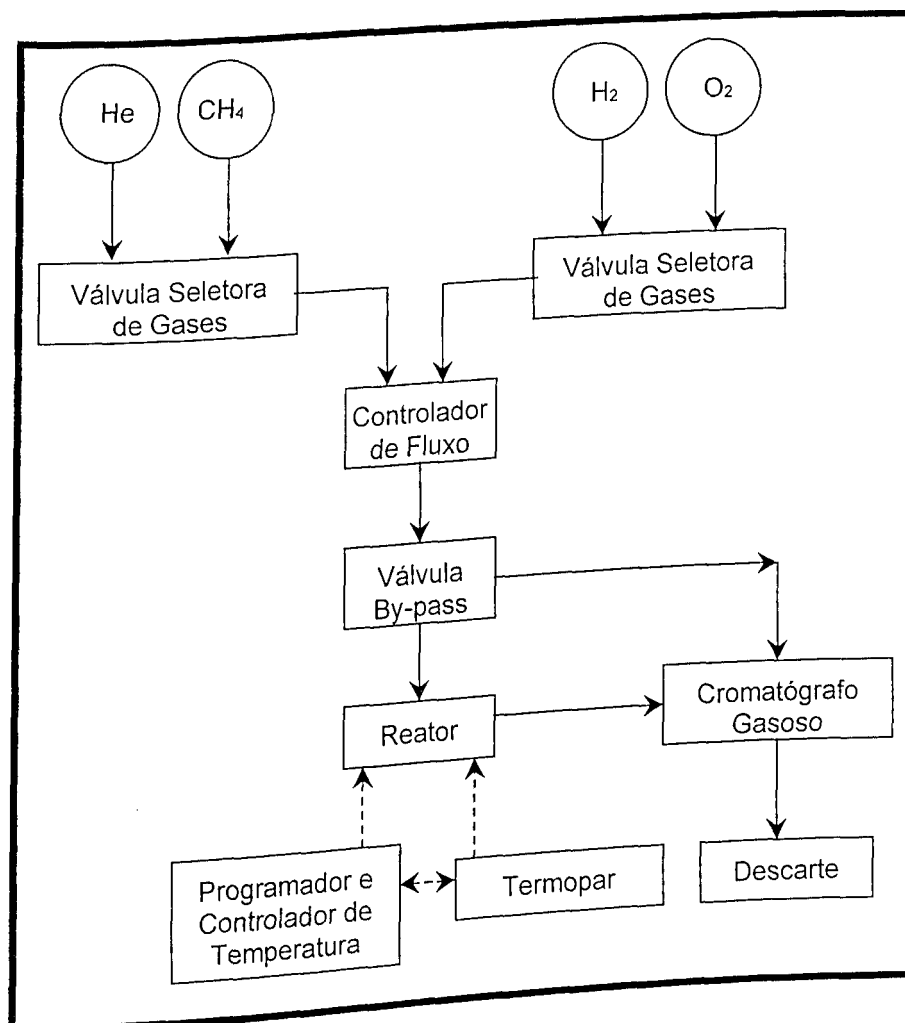


Figura 3.1- Esquema da unidade de testes catalíticos.

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.

A reação foi, então, realizada à temperatura de 1073 K, utilizando-se uma velocidade espacial igual a 260 h⁻¹. A mistura reagente tinha uma relação CH₄: O₂ 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.

A reação foi, então, realizada à temperatura de 1073 K, utilizando-se uma velocidade espacial igual a 260 h⁻¹. A mistura reagente tinha uma relação CH₄: O₂ 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 $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na performance frente 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_2O_3 (porosa - 1g/1mL), após a calcinação a 1173 K, foi determinada a área igual a 74 m^2/g . Os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ e $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ apresentaram áreas superficiais iguais a 70 e 72 m^2/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 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos por dois métodos de preparação diferentes: precipitação e impregnação. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.1.

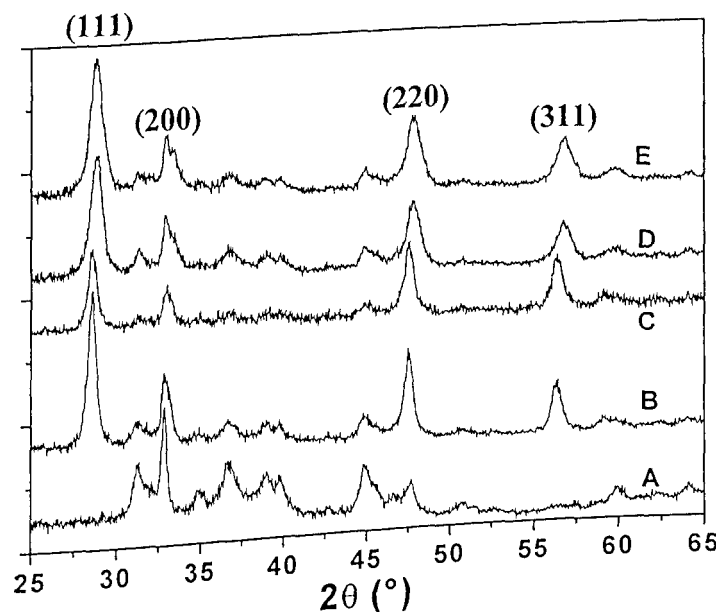


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores: A: Pt/Al₂O₃; B: Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp); C: Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp); D: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (pp); E: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (imp). Varredura realizada entre $2\theta = 25$ a 65° .

A Figura 4.1 mostra os resultados obtidos entre as posições de 2θ de 25 a 65° . A amostra Pt/Al₂O₃ (A) apresentou apenas os picos característicos da γ -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/Al₂O₃ (B e C) acarretou o aparecimento de novos picos de difração. Além dos picos analisados na amostra Pt/Al₂O₃ (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 2θ 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°) que estão mostradas na Figura 4.2.

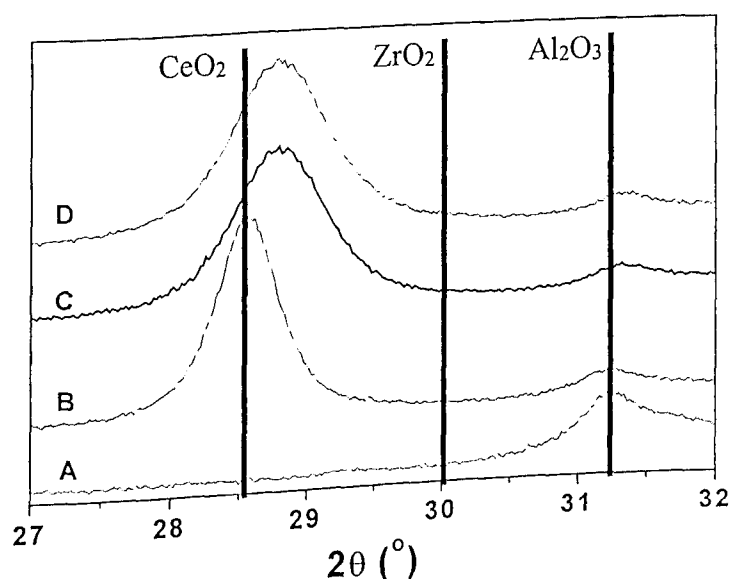


Figura 4.2 - Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: A: Pt/Al₂O₃ B: Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp)
C: Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ (pp); D: Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ (imp).

A amostra Pt/Al₂O₃ (A) apresentou somente um pico em $2\theta = 31,2^\circ$ atribuído à γ -alumina. A amostra Pt/CeO₂/Al₂O₃ (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_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ 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/CeO₂/Al₂O₃ 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 e 110 Å para as amostras Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃(imp) e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃(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_{0,75}Zr_{0,25}O₂, suportes Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ 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_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (imp).

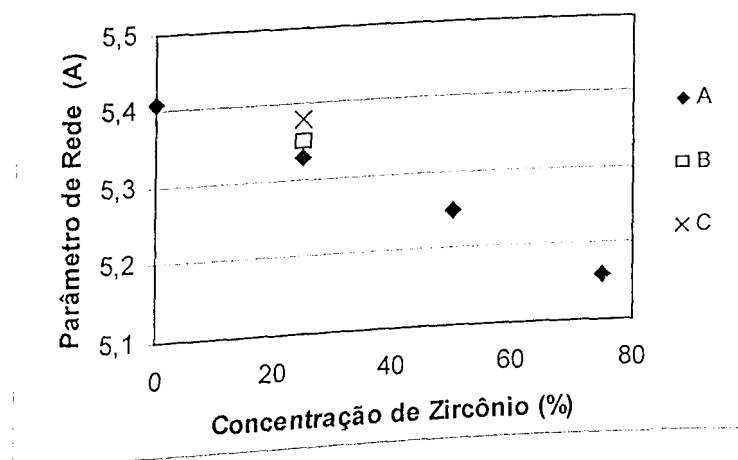


Figura 4.3: Dados do parâmetro de rede das amostras A: Ce_xZr_{1-x}O₂ (DUWEZ; ODELL (1950)), B: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (HORI (1997)) e o C: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (imp).

Os resultados de DUWEZ e ODELL (1950) revelam que para óxido de cério (CeO₂) puro com estrutura cúbica o parâmetro de rede é 5,41 Å. Entretanto, para uma relação Ce/Zr igual a 3 (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂), o parâmetro de rede medido foi de 5,34 Å. HORI (1997) utilizando o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ obteve a medida de 5,35 Å de parâmetro de rede. Contudo, os resultados desta tese mostram que para o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ 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 CeO₂.

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_{0,55}Zr_{0,45}O₂. Entretanto, as amostras preparadas por impregnação formaram uma solução sólida de cério e zircônio contendo uma menor quantidade de zircônio (Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂).

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 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 Ce^{+4} $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ enquanto que no trabalho do KOSLOV et al. (2002), foi utilizado o Ce^{+3} $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$. De acordo com LETICHEVSKY et al. (2004), Ce^{+4} em solução apresenta-se como um complexo aniônico, enquanto que o 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 (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 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, 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 CeO_2 e Al_2O_3 .

4.1.1.3- Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO_2 Adsorvido (IV de CO_2)

Os espectros de IV de CO_2 são mostrados na Figura 4.4, e os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 4.1 a seguir.

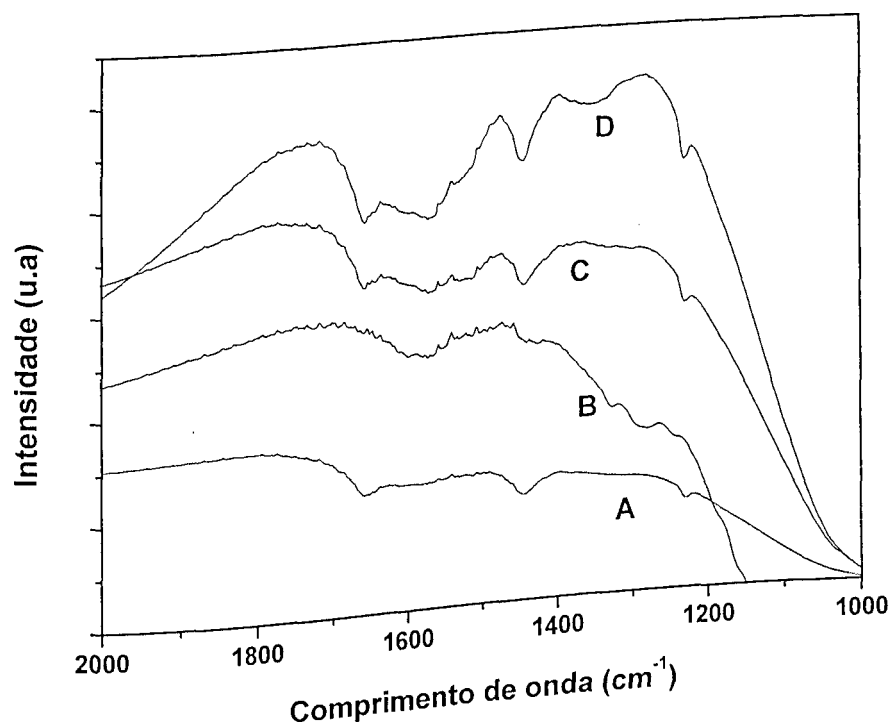


Figura 4.4: Espectros na região do infravermelho de CO_2 adsorvido das amostras: A: Al_2O_3 ; B: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (x10); C: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)(x10); D: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) (x10).
 Tabela 4.1 – Densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2

Amostras	Densidade Ótica/ $\text{g}_{\text{alumina}}$	Área de alumina livre do óxido de cério (%)
Al_2O_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_2 adsorvido nos comprimentos de onda entre 1200 a 1800 cm^{-1} , onde foram observadas as bandas de maior intensidade. As bandas em 1648, 1483 e 1235 cm^{-1} , de acordo com FRETZ e colaboradores (1995), são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos adsorvidas na superfície da alumina. Contudo, dentre todas essas bandas, a de 1235 cm^{-1} foi analisada para todos os catalisadores. Isso porque, de acordo com a literatura (FRETZ et al.(1995)), esta banda corresponde à adsorção de CO_2 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 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) apresentaram valores intermediários de densidade ótica, enquanto que $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) o maior valor. Comparando os resultados obtidos para as amostras $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) e $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 oxigênio após redução em H₂ puro a 773K e medidas realizadas a 723K.

Amostras	OSC (μmoles de O ₂ /g cat)
Pt/Al ₂ O ₃	0
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	63
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	391
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	215
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (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 CeO₂ e Ce₂O₃ (CeO_{1,5}) dependendo da atmosfera presente. Para meios oxidantes, o oxigênio é rapidamente incorporado à rede cristalina, formando CeO₂. Em atmosferas redutoras, o oxigênio é retirado da rede (gerando vacâncias), formando CeO_{1-x}. 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 redutibilidade e, conseqüentemente, 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 CO₂ adsorvido) pelo óxido de cério da amostra preparada por impregnação.

Comparando as amostras Pt/CeO₂/Al₂O₃(imp) e Pt/CeO₂/Al₂O₃(pp), nota-se que o catalisador preparado pela técnica de impregnação apresentou uma capacidade de armazenar oxigênio seis vezes maior do que a amostra precipitada. Este resultado é coerente com os

resultados de infravermelho de CO_2 adsorvido que revelaram que o catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ apresentou um recobrimento da alumina pelo óxido misto de cério-zircônio sete vezes maior que a amostra precipitada. Entretanto, os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ e $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ 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 $1,5\%\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ preparada pela técnica de precipitação apresentou um valor de OSC igual a $625,6 \mu\text{moles de O}_2/\text{g cat.}$, enquanto que a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ (neste trabalho), $215 \mu\text{moles de O}_2/\text{g cat.}$. Esta grande diferença de valores de OSC é devido à quantidade de óxido de cério em cada catalisador, pois na amostra $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$ tem-se em torno de 14% em massa de $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, enquanto que o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (MATTOS et al.(2002)) 98,5 % em massa de $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

4.1.1.5- Redução à Temperatura Programada (TPR)

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

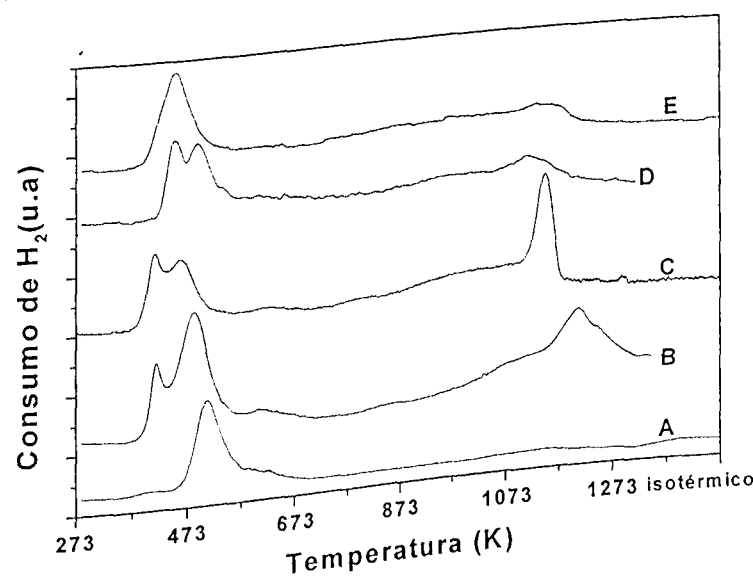


Figura 4.5: Perfis de TPR das amostras: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (C) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$.

O catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (perfil A) apresentou um único pico de redução à temperatura de 503 K que pode ser atribuído à redução do PtCl_xO_y (ARANDA et al. (1993)). O perfil de

TPR do catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) (perfil B), apresentou picos em 423, 493 e 1213 K. Já, o catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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_2 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 $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) possui uma interação metal-óxido de cério superior à da amostra precipitada. Os consumos de H_2 totais e até 873 K estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Consumo de H_2 durante análise de TPR para todas as amostras

Amostras	Consumo total de H_2 ($\mu\text{moles H}_2/\text{gcat}$)	Consumo de H_2 até 873 K ($\mu\text{moles H}_2/\text{gcat}$)
		82
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$	82	157
$\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	352	129
$\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	313	97
$\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	166	157
$\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	221	

Os perfis de TPR referentes às amostras $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) e $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) apresentaram picos à mais alta temperatura, em torno de 1123 K. Nota-se também, uma diminuição do consumo de H_2 a temperaturas altas nos catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ quando comparado ao sistema $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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_2 a temperaturas mais baixas. Nos catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, grande parte do consumo de H_2 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_2 a temperaturas inferiores a 873K, observa-se que a amostra impregnada apresentou um consumo de H_2 igual a 72% do total, enquanto que no catalisador $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3(pp)$ este valor corresponde a apenas 58% do total. Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos pelo infravermelho de CO_2 que revelaram que o catalisador $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3(imp)$ apresentou uma maior dispersão do óxido misto de cério-zircônio sob a alumina e, portanto, um maior contato da Pt com o sistema CeO_2-ZrO_2 .

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%.

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_2O_3	0,177	45
Pt/ CeO_2/Al_2O_3 (pp)	0,167	42
Pt/ CeO_2/Al_2O_3 (imp)	0,189	48
Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ (pp)	0,167	42
Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ (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 ₂	0,116	27
Pt/CeO ₂	0,062	13
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	0,090	20
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	0,119	28

Comparando os resultados de dispersão dos catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ obtidos por MATTOS et al.(2003) e os valores apresentados neste trabalho, observa-se que o depósito do sistema Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ sobre a alumina (suporte com alta área superficial) promoveu uma melhor dispersão metálica que foi aproximadamente o dobro em todos os catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃. 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 H₂ 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 H₂, CO e CO₂ 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/CeO₂/Al₂O₃ (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/Al₂O₃ desativaram fortemente apresentando, ao final das 24 horas, 20 % de conversão do metano.

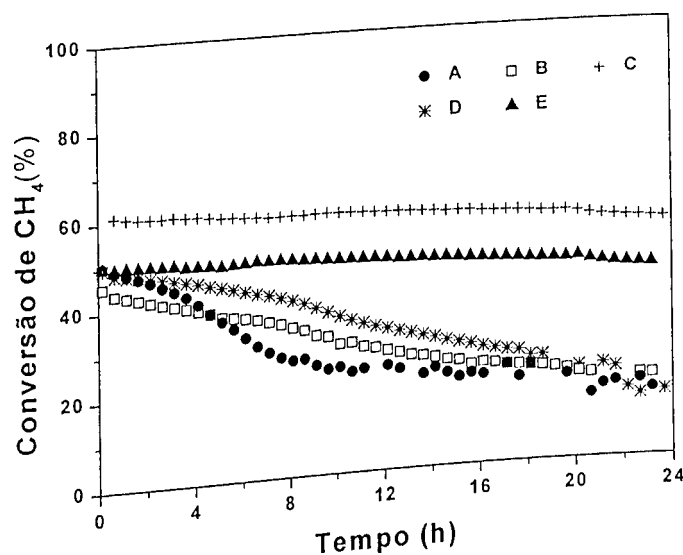


Figura 4.6 - Conversão de metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$). : (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (C) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$.

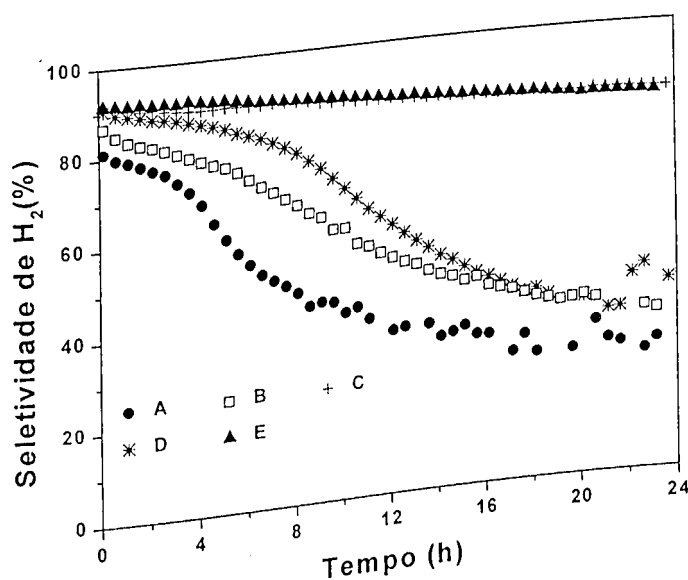


Figura 4.7 – Seletividade para H_2 em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (C) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{pp})$, (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_2 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_2O_3 e as demais amostras preparadas pela técnica de precipitação ocorreu uma forte queda da seletividade de H_2 , após 4 horas de reação.

Com relação aos resultados de seletividade de formação de CO e CO_2 (Figuras 4.8 e 4.9), observa-se que o desempenho mostrado para a seletividade de formação de H_2 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_2O_3 e as demais amostras precipitadas ocorreu uma forte queda no valor da seletividade, após 4 horas de reação.

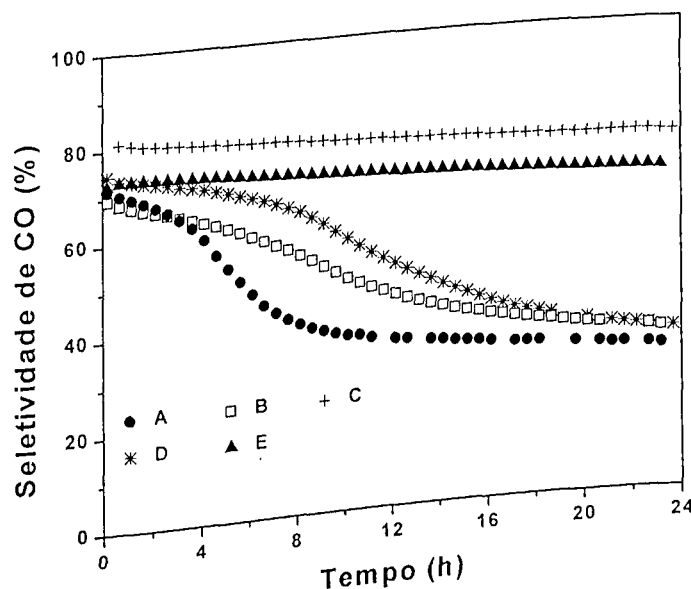


Figura 4.8 – Seletividade para CO em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano : (A) Pt/Al_2O_3 , (B) $Pt/CeO_2/Al_2O_3(pp)$, (C) $Pt/CeO_2/Al_2O_3(imp)$, (D) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3(pp)$, (E) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3(imp)$

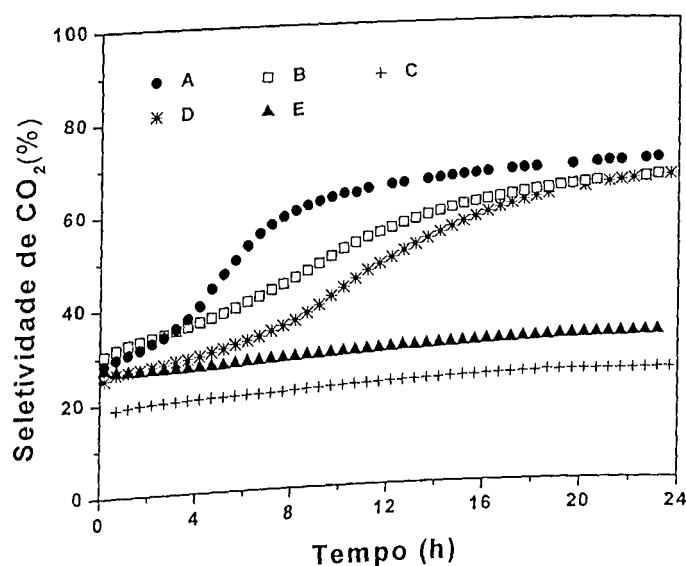


Figura 4.9 – Seletividade para CO₂ em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano: (A) Pt/Al₂O₃, (B) Pt/CeO₂/Al₂O₃(pp), (C) Pt/CeO₂/Al₂O₃(imp), (D) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃(pp), (E) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃(imp)

Desempenho inverso foi observado para a seletividade de formação de CO₂. Inicialmente, todas as amostras apresentaram um baixo valor de CO₂. 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 contenham 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/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. 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 H₂ e CO durante às 24 horas de reação. Os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂ além de desativarem apresentaram, durante o período reacional, um aumento da seletividade para CO₂ e queda da seletividade para CO e H₂. 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_2 e H_2O . Na segunda etapa, CO e H_2 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ZrO_2 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_2 , envolve a participação do suporte na adsorção dissociativa do CO_2 próximo metano com CO_2 , envolve a participação do suporte na adsorção dissociativa do CO_2 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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 metálica 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 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.

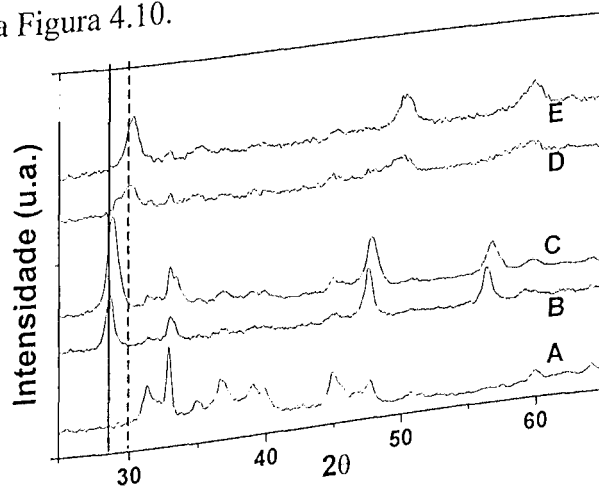


Figura 4.10: Difrátogramas de raios – X ($2\theta = 25$ a 65°) para os catalisadores: A: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, B: $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, C: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, D: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, E: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 2θ de 25 a 65° . A amostra Pt/Al₂O₃ (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/CeO₂/Al₂O₃ 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_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ 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/CeO₂/Al₂O₃ e, nenhum pico de difração referente ao zircônio foi detectado. Conforme discutido no item 4.1, isto é um indicativo de que CeO₂ e ZrO₂ formaram, ao menos parcialmente, uma solução sólida.

As amostras Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ 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_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃, 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 ZrO₂ e, conseqüentemente, houve a queda na intensidade dos picos correspondentes à fase cúbica do CeO₂. 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_xZr_{1-x}O₂ 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 CeO₂, e $2\theta = 30,2, 34,5$ e $35,3^\circ$ para a fase tetragonal do ZrO₂. Para o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, 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_{0,75}Zr_{0,25}O₂, 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

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 $\text{Pt,Rh/Ce}_x\text{-Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 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 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.

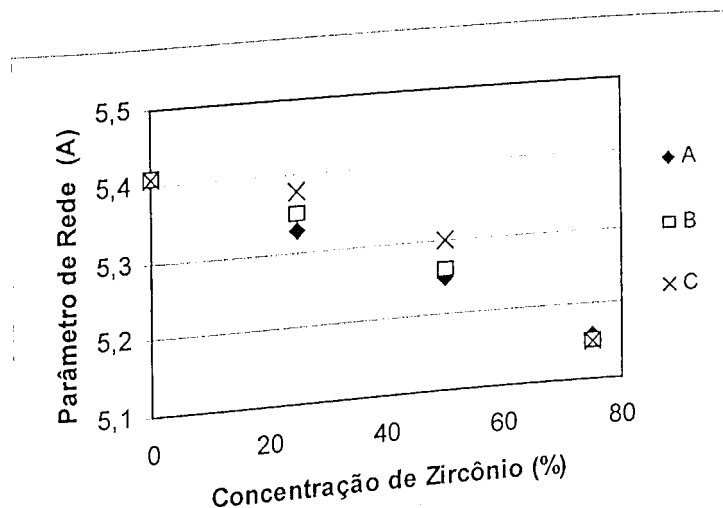


Figura 4.11: Dados do parâmetro de rede das amostras A: $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (DUWEZ; ODELL (1950)), B: $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (HORI (1997)) e o catalisador C: $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp).

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 $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 CO₂ adsorvido (IV de CO₂)

Os espectros de IV de CO₂ adsorvido são mostrados na Figura 4.12. Nota-se que como observado no item 4.1, as bandas em 1648, 1483 e 1235 cm⁻¹, são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos adsorvidas na superfície da alumina. Entretanto, a banda a 1235 cm⁻¹, novamente, foi analisada em todos os catalisadores. Isso porque, de acordo com a literatura (FRETY et al. (1995)), esta banda corresponde à adsorção de CO₂ 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⁻¹ obtidos para todas as amostras.

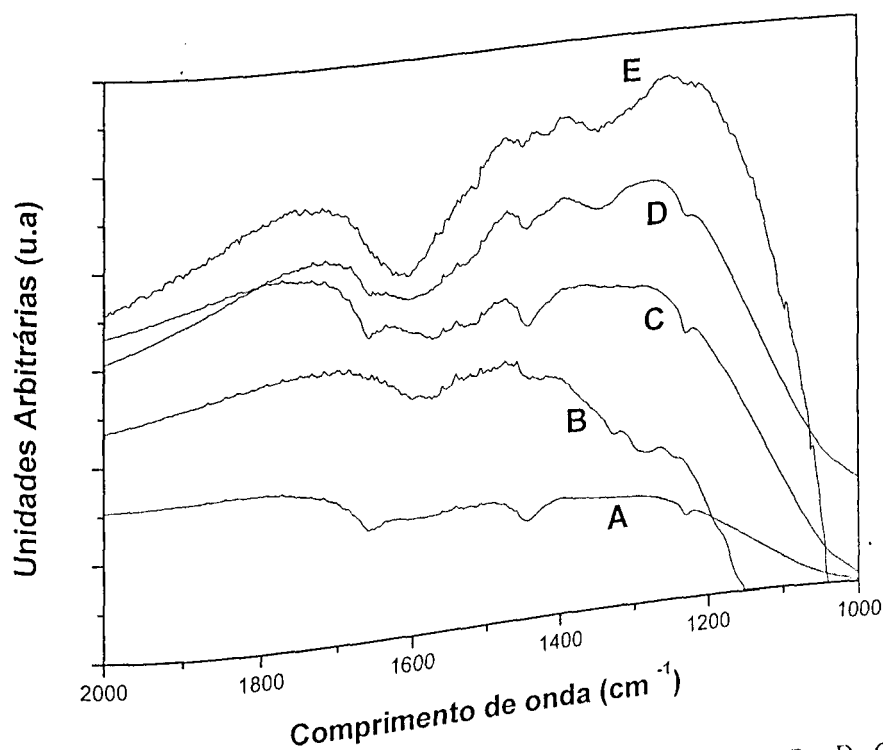


Figura 4.12: Espectros de IV de CO₂ adsorvido das amostras: A: Al₂O₃ B: CeO₂/Al₂O₃ (x10); C: Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (x10); D: Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂/Al₂O₃ (x5); E: Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂/Al₂O₃ (x5).

Tabela 4.6- Resultados da densidade ótica da banda a 1235 cm^{-1} de Infravermelho de CO_2

Amostras	Densidade ótica por galumina	Área de alumina livre do óxido de cério (%)
		100
Al_2O_3	24,56	10
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,38	63
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,59	38
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,31	20
$\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,84	

A amostra Al_2O_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. Porém, o $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, determinaram esta dispersão por meio da técnica de espectroscopia fotoeletrônica 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_2 pode ser comprovada pela amostra $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que apresentou um alto valor de capacidade de armazenar oxigênio ($391 \mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$).

Tabela 4.7- Resultados das medidas da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H_2 puro a 773 K e medidas realizadas a 723K(OSC)

Amostras	OSC ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$	-
$\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	391
$\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	215
$\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	565
$\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	115

Analisando os resultados obtidos pelas amostras $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 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_2 aumenta o número de vacâncias do CeO_2 , devido a alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada. Entretanto, o baixo valor de consumo de oxigênio apresentado pela amostra $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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. Isso porque em catalisadores que possuem uma pequena quantidade de CeO_2 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_2 para cada amostra estão relacionados na Tabela 4.8. O catalisador Pt/Al_2O_3 (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 $PtCl_xO_y$ (ARANDA et al. (1993)). No perfil B, referente à amostra $Pt/CeO_2/Al_2O_3$, 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 $Pt/CeO_2/Al_2O_3$, 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_2O_3 , 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.

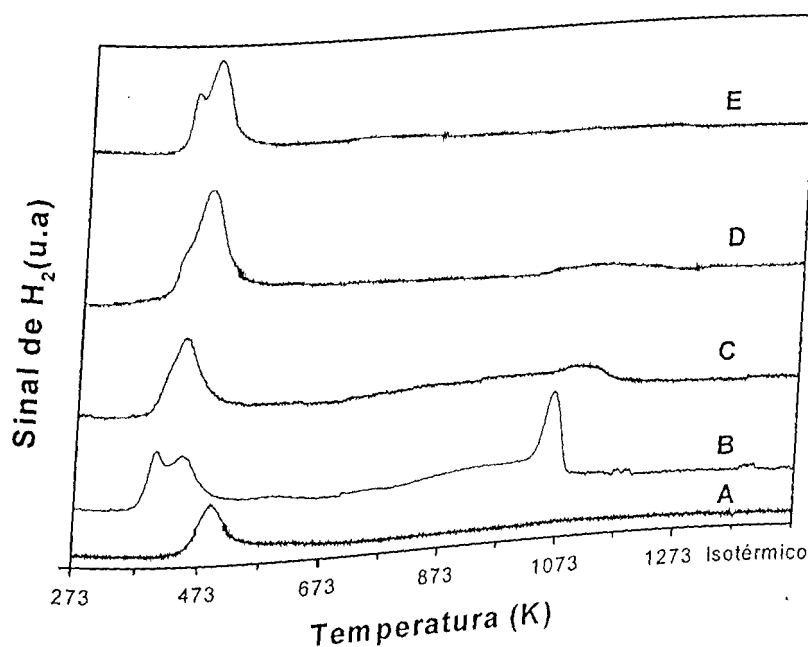


Figura 4.13- Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al_2O_3 ; (B) $Pt/CeO_2/Al_2O_3$; (C) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3$; (D) $Pt/Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2/Al_2O_3$ e (E) $Pt/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2/Al_2O_3$

Tabela 4.8: Consumo total de H_2 e até 873 K para as amostras calculados das análises de redução à temperatura programada.

Amostras	Consumo total de H_2 ($\mu\text{moles } H_2/\text{gcat}$)	Consumo de H_2 até 873 K ($\mu\text{moles } H_2/\text{gcat}$)
Pt/ Al_2O_3	82	82
Pt/ CeO_2/Al_2O_3	313	129
Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$	221	157
Pt/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$	286	227
Pt/ $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$	166	162

Analisando-se o perfil de TPR do catalisador Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ 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_2 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/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ e Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , 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_2 , 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_2 na rede cristalina do óxido de cério aumenta o número de vacâncias do CeO_2 , 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/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ e Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ 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/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ teve um consumo total de hidrogênio maior do que a

amostra $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram dispersões metálicas semelhantes, é provável que a diferença de consumo de H_2 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ possui maior capacidade de doar oxigênio. As análises de IV de CO_2 adsorvido também correlacionam-se bem com este resultado, pois a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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), 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_2 . Sendo assim, o consumo de H_2 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 $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ revela que existem dois picos de redução à mais baixa temperatura, um em torno de 434 K e o outro em 473 K. Sendo assim, 4,8, 98% do consumo total de H_2 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_2

adsorvido que comprovam que o óxido misto presente no catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $14\%\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Observa-se também que a adição do óxido de cério e do óxido de 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 ₂	0,116	27
Pt/CeO ₂	0,062	13
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	0,090	20
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	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 ₂ O ₃	0,163	41,1
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,189	47,7
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃	0,185	46,8
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃	0,194	49,2
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	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.

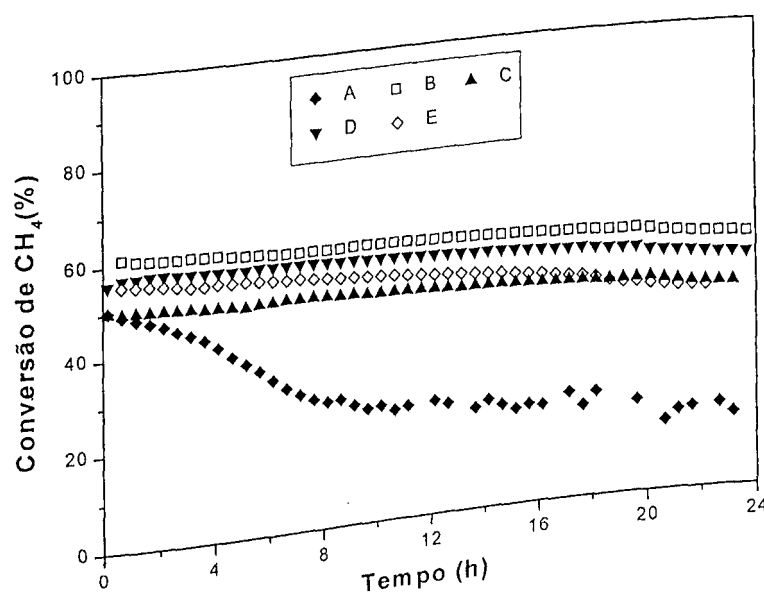


Figura 4.14- Conversão do metano em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano a 1073 K ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2:1$). A: Pt/Al₂O₃, B: Pt/CeO₂/Al₂O₃, C: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, D: Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃, E: Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃.

Todos os catalisadores apresentaram inicialmente atividades catalíticas similares, entre 50 e 60%. O catalisador Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp) foi levemente mais ativo do que as demais amostras durante as 24 horas de reação. A amostra Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ 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 as 24 horas de reação, com exceção da amostra Pt/Al₂O₃ 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_2 , CO e CO_2 são apresentados nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 a seguir:

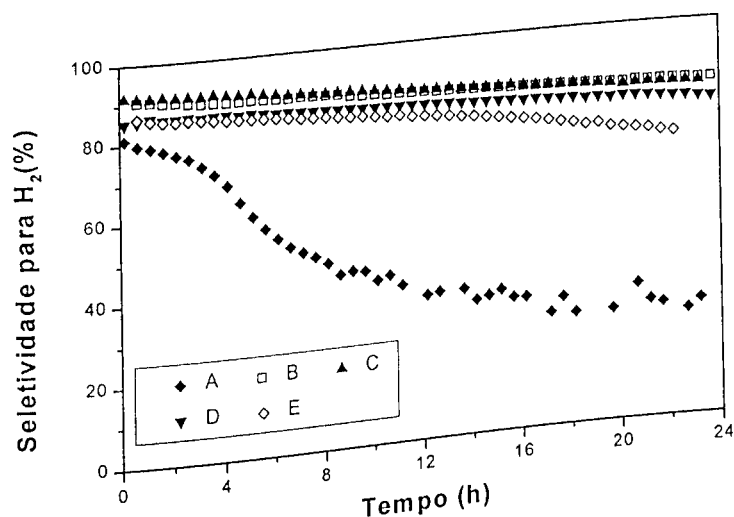


Figura 4.15- Seletividade para a formação de H_2 : A: Pt/ Al_2O_3 , B: Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , C: Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$, D: Pt/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$, E: Pt/ $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$.

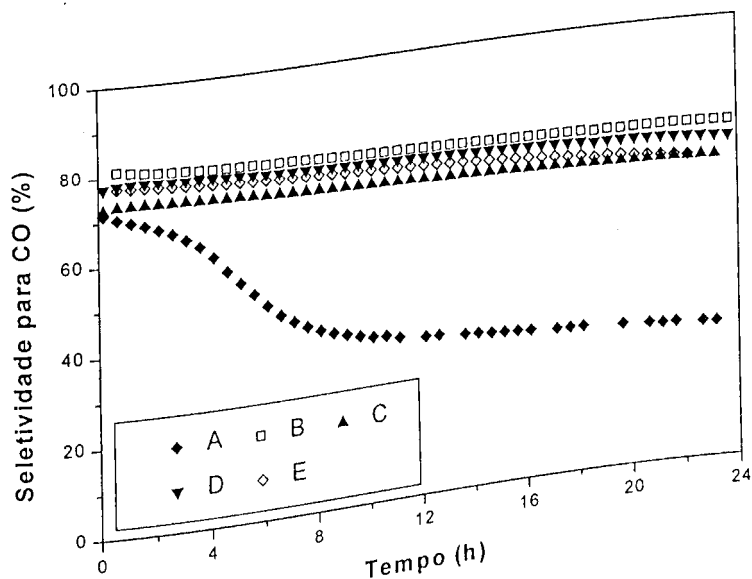


Figura 4.16: Seletividade para a formação de CO na oxidação parcial do metano a 1073 K: A: Pt/ Al_2O_3 , B: Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , C: Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$, D: Pt/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$, E: Pt/ $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$.

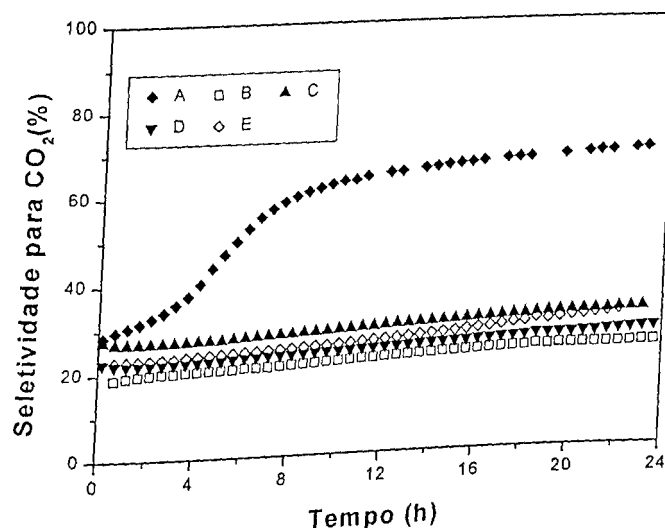


Figura 4.17: Seletividade para a formação de CO₂: A: Pt/Al₂O₃, B: Pt/CeO₂/Al₂O₃, C: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, D: Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃, E: Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃.

A seletividade de formação de H₂ para as amostras Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ ficaram praticamente constantes durante as 24 horas de reação em torno de 90 %. As amostras Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ apresentaram inicialmente seletividades em torno de 85%. Ao final do período reacional, enquanto a seletividade do Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ caiu para cerca de 70%, a seletividade do catalisador Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ manteve-se estável em torno de 85%. Já para a amostra Pt/Al₂O₃ ocorreu uma forte queda da seletividade de H₂, após 4 horas de reação.

Praticamente, o mesmo comportamento foi observado para a seletividade de formação de 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 Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ a seletividade de formação de CO caiu para cerca de 70% e, na amostra Pt/Al₂O₃ ocorreu uma forte queda no valor da seletividade após 4 horas de reação.

Desempenho inverso foi observado para a seletividade de formação de CO₂. Inicialmente, todas as amostras apresentaram um baixo valor de CO₂ 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 Pt/Al₂O₃ que em torno de 4 horas de

reação apresentou um aumento significativo da seletividade para CO_2 , 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_2 e H_2O . Em seguida, o gás de síntese é gerado através da reforma do metano não reagido com CO_2 e com vapor. Como a produção de CO_2 aumentou durante a reação para o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a segunda etapa deste mecanismo para este catalisador foi inibida. A maior atividade do catalisador $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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_2 .

É importante notar que todos os catalisadores mostraram dispersões metálicas semelhantes. Entretanto, quando se compara o comportamento dos catalisadores $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do metano, verifica-se que as amostras $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ revelou o maior valor de OSC dentre todos os catalisadores testados. Embora o catalisador $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tenha obtido uma área de cobertura da alumina pelo óxido de cério-zircônio superior à da amostra $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, as análises de OSC revelaram que o consumo de oxigênio obtido pela amostra $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi 5 vezes maior do que o observado para amostra $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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_2 , $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ 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_2 e H_2O 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 redutibilidade para estes materiais, principalmente o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. 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_2 e maior seletividade para a formação de CO e H_2 na amostra Pt/CeO_2 . Segundo os autores, a facilidade de redução dos catalisadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ favorece a reação de oxidação total do metano, o que justificaria então a alta porcentagem de CO_2 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_2 e Pt/ZrO_2 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 $500 \text{ } \mu\text{moles de O}_2/\text{gcat}$, enquanto que as amostras Pt/CeO_2 e Pt/ZrO_2 obtiveram apenas 18 e $9 \text{ } \mu\text{moles de O}_2/\text{gcat}$. 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_2 e CO . No entanto, as amostras Pt/CeO_2 e Pt/ZrO_2 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 2θ . 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 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_2 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 $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ (imp) e $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$ (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 cério-zircônio. Além disso, apresentaram os maiores valores de seletividade para a formação de H_2 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 contêm 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_2-ZrO_2 , provavelmente poderá promover um aumento significativo das propriedades redox destes catalisadores.

ANEXOS

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

▪ Cálculo da Monocamada:

Baseado em 1g de Al_2O_3 (Área = 74 m^2)

Lado do cubo:

CeO_2 : $5,41 \text{ Å} = 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$: $A_T = 2,93 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (Face do cubo)

CeZrO_2 : $5,33 \text{ Å} = 5,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$: $A_T = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (Face do cubo)

Média do número de átomos de CeO_2 ou CeZrO_2 em um cubo: 2,5 átomos

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

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

$2,605 \cdot 10^{20} \text{ cubos} \cdot 2,5$ (média do número de átomos de CeZrO_2) = $6,512 \cdot 10^{20}$ átomos de

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 :

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

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

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 $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$:

1 mol de Ce: 140,12 g	----- ^{0,75} -----	105,09 g
1 mol de Zr: 91 g	----- ^{0,25} -----	22,75 g
1 mol de O ₂ : 32 g	-----	32,00 g
		<u>159,84 g</u>

Porcentagem em peso:

Ce: 0,657

Zr: 0,142

O₂: 0,2

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

0,173 g . 0,657 = 0,114 g de Ce

0,137 g . 0,142 = 0,025 g de Zr

0,137 g . 0,2 = 0,035 g de O₂

Reagentes:

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

548,23 g/mol -----140,12 g de Ce/mol

x -----0,114 g de Ce

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

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

231,22 g/mol -----91 g de Zr/mol

x -----0,025 g de Zr

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

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 Al_2O_3 .

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

1- Cálculo de TPR

Cálculo do consumo de H_2 :

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

Cálculo do número de mols total em um loop:

$$PV = N_T RT$$

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

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

Sendo assim, como a relação H_2/Ar utilizada era de 2%, o número de mols de H_2 em um loop:

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

Área de calibração: Realizava-se pulsos de H_2/Ar e calculava-se a média das áreas dos picos de H_2 .

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_2 consumido:

$$\begin{array}{rcl} \text{Área de calibração} & \text{-----} & 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ mols de } H_2 \\ \text{Área total} & \text{-----} & X \\ X & = & \text{número de mols de } H_2 \text{ consumido} \end{array}$$

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:

$$\frac{(\text{Área do primeiro pico de OSC} - \text{Área do segundo pico de OSC} \text{ (Volume morto)})}{\text{Área do O}_2 \text{ consumido}} =$$

Área de calibração: Realizava-se pulsos de O₂ e calculava-se a média das áreas dos picos de O₂.

$$\frac{\text{Área de calibração}}{\text{Área do O}_2 \text{ consumido}} = \frac{1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mols (N}_T \text{ em 1 loop)}}{X}$$

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

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

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

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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃. 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_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃

Média das áreas:

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

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

$$A_{\text{Benzeno}} = \frac{4316,33}{100} = 43,23$$

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

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

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

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

$$F_{Bo} - F_B + r_B \cdot w = 0$$

$$F_B = r_B \cdot w$$

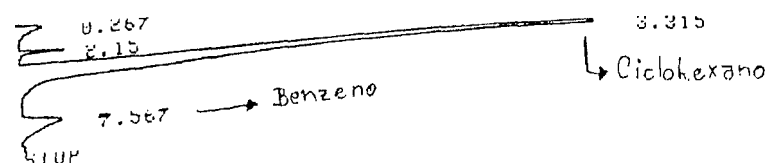
$$r_B' = \frac{F_B}{w} = \frac{3,72 \cdot 10^{-5}}{0,0115} = 3,23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}_{cat}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} = 0,19434 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}} \cdot (10^3) = 194,34 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}}$$

Cálculo da dispersão:

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

Cronograma Típico:

START



CHROMATOGRAPH C-13A

FILE
METHOD0
41SAMPLE NO 0
REPORT NO 181

PKNO	TIME	AREA	PK	UNID	CONC	NAME
					2.2706	
1	0.267	794			1.698	
2	2.15	594			89.4847	
3	3.315	31278			6.5467	
4	7.567	2288				
					100	
TOTAL		34953				

Condições Experimentais:

Temperatura da coluna: 333 K

Corrente: 60 mA

Temperatura do detector de condutividade térmica: 453 K

Vazão do gás de arraste: 15 mL/min

Vazão de H₂ 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 detector: 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)

(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/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅- 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/Al₂O₃ 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-ZrO₂ catalyst for H₂ 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.
- DUWIZ, R.; ODELL, E. Journal American Ceramic Society, v. 33, p. 274, 1950.

- 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_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ 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 CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 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 CeO₂-ZrO₂ 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.; MARTIS, 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_xZr_{1-x}O₂ 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/CeO₂/Al₂O₃ 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 CeO₂-ZrO₂ System, Applied Catalysis B: Environmental, v 16, p. 105-117, 1998.
- HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E., Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH₄, 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/Al₂O₃ catalysts: effect of thermal aging, Journal of Catalysis, V 221, p. 148-161, 2004.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M., Use of CeO₂-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 CeO₂ with Zirconium in the Oxidation of Isobutene, Applied Catalysis A: General, v 139, p.161-173, 1996.
- LETICHEVSKY, S; TELLEZ, C. A., AVILLES, 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/Nb₂O₅, 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-ZrO₂ Catalysts, Catalysis Today, v 77, p. 245, 2002.
- MATTOS, L.V.; SOUZA, H.P.; OLIVEIRA, E.R.; REGO, C.E.E.L.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B., Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores Pt/Ce-ZrO₂, 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/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ 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.

- NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; SOARES, R.R.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E.; Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, Journal of Chemical Engineering., v 82, p. 21-31, 2001.
- NUNAN, J.G.; WILLIAMSON, W.B; ROBOTA, H.J; Advanced TWC Technologies Using CeO₂/ZrO₂ 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/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts., Applied Catalysis A:General, v 223, p. 253-260, 2002.
- PANTU, P; KIM,K; GAVALAS, G.R., Methane partial oxidation on Pt/CeO₂-ZrO₂ 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 CO₂ 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., CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ 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 CeO₂-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 CeO₂-ZrO₂ 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-ZrO₂/θ-Al₂O₃, for on-site H₂ generation by steam methane reforming: pretreatment effect. International Journal of hydrogen Energy., v 28, p. 1387-1392, 2003.
- ZHU, T.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, 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/CeZrO₂/Al₂O₃ Catalysts –
Effect of Preparation Methods*

Silva, P.P.¹, Silva, F. A.¹, Souza, H. P.², Lobo, A.G.², Mattos, L.V.²,
Noronha, F.B.², Hori, C.E.^{1*}

¹ 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

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

- to whom all correspondence should be addressed.

Submitted to Catalysis Today

2004

Abstract

The effect of the preparation method of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ 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 CO₂ infrared spectroscopy and the dispersion of the metal was determined by the 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, Pt/Ce-ZrO₂/Al₂O₃ 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_2/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/CeO₂, Pt/ZrO₂ and Pt/CeZrO₂ 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 $\text{CuK}\alpha$ 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° . 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° .

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_2 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_2 at 773K for 1h and heated to 1073K in flowing He. Then, the samples were cooled to 723K and a 5% O_2 /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_2 /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_2 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) $170\ h^{-1}$ 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 ($< 3\text{mm}$ 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^{-1} over all catalysts. A reactant mixture with $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 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/Al₂O₃ (A), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp) (B), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp) (C), Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (pp) (D) and Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (imp) (E) obtained using 2 θ positions between 25 and 65°. The Pt/Al₂O₃ (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 2 θ = 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 2 θ 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 2 θ between 27 and 32° with a lower scanning speed (Figure 2). Pt/Al₂O₃ (A) presented only a peak at 2 θ = 32.2° attributed to the alumina phase. Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp) (B) had, besides this same peak at 2 θ = 32.2°, another one at 2 θ = 28.6° characteristic of ceria cubic phase (JCPDS - 4 - 0593). For the Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ prepared by precipitation (C) and by impregnation (D) there was a shift of this peak from 2 θ = 28.6° to 2 θ = 28.8°. The peaks were broader than the one detected for the Pt/CeO₂/Al₂O₃ 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, Ce^{+4} (from $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) in this work and 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 (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 cm^{-1} calculated through 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_2 due to the Ce^{4+}/Ce^{3+} redox couple [22]. The O_2 consumption is significantly higher for ceria-zirconia materials than $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ and Pt/Al_2O_3 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_2 into CeO_2 lattice promotes the CeO_2 redox properties [24-27].

Figure 3 presents the temperature programmed reduction profiles of the samples Pt/Al_2O_3 , $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ and $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2/Al_2O_3$ prepared by impregnation and precipitation. The Pt/Al_2O_3 catalyst had only a reduction peak around 500 K that can be attributed to the reduction of $PtCl_xO_y$ (Fábio Passos 30). The $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ sample prepared by impregnation presented H_2 consumption peaks at 383, 433 and 1063 K, while $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ 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 $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ 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_2 consumption for $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ (imp) (Table 2) was around 10% lower than the one observed for the similar sample prepared by precipitation, its 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 H_2 consumption occurred at low temperature between 423 and 673 K. This consumption is ascribed to both the reduction of the PtCl_xO_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 H_2 consumption was around 25% higher than the one observed for the same sample prepared by precipitation. In addition, the 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample deactivated strongly and after the 24 hours period presented a methane conversion around 20%.

The selectivity for H_2 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the samples prepared by precipitation, a strong decrease on the H_2 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and catalysts obtained by precipitation. The selectivity for CO_2 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 , and $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. The first two samples deactivated strongly, while the catalyst supported on ceria-zirconia remained stable and with high H_2 and CO selectivities during 24 hours. For the catalysts prepared by precipitation and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in this work, as the activity decreased, the CO_2 selectivity increased and H_2 and CO selectivities decreased. The same result was reported by Mattos et al. [16] for $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pt/ZrO_2 samples. These results were explained taking into account the two steps mechanism of methane oxidation of methane. In the first step of this mechanism, methane

would go through total oxidation forming CO_2 and H_2O . In the second step, unreacted methane would be reformed by CO_2 and H_2O producing CO and H_2 . Based on this mechanism, the authors concluded that the second step of the mechanism was inhibited on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pt/ZrO_2 samples since the production of CO_2 increased.

Stagg et al. [32] studied the CO_2 reforming of methane and proposed a mechanism in which the support participates in the dissociative adsorption of 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 H₂ 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) 181.

- [7] D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *Science* 259 (1993) 343.
- [8] D.A. Hickman, E. A. Hauptfear, 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. Liao, *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. Bclver, 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. Bclver, 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-García, *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/Al₂O₃ (A), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp) (B), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp) (C), Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (pp) (D) and Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (imp) (E). Data collected at 0.04 degrees/step between $2\theta = 25$ to 65° .

Figure 2 – X-ray diffraction patterns of Pt/Al₂O₃ (A), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp) (B), Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (pp) (C) and Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (imp) (D). Data collected at 0.02 degrees/step between $2\theta = 27$ to 32° .

Figure 3 – Temperature Programmed Reduction profile of Pt/Al₂O₃ (A), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (pp) (B), Pt/CeO₂/Al₂O₃ (imp) (C), Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (pp) (D) and Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ (imp) (E)

Figure 4 – CH₄ conversion during 24 hours of reaction $T_{\text{reaction}} = 1073$ K and WHSV = 260 h⁻¹

Figure 5 – H₂ selectivity during 24 hours of reaction $T_{\text{reaction}} = 1073$ K and WHSV = 260 h⁻¹

Figure 6 – CO selectivity during 24 hours of methane partial oxidation $T_{\text{reaction}} = 1073$ K and WHSV = 260 h⁻¹

Figure 7 – CO₂ selectivity during 24 hours of methane partial oxidation $T_{\text{reaction}} = 1073$ K and WHSV = 260 h⁻¹

CAPTION TO TABLES

Table 1 – Optical density of band 1253 cm^{-1} obtained from CO_2 adsorbed infrared and metal dispersions calculated from the cyclohexane dehydrogenation

Table 2 – Oxygen Storage Capacities and Temperature Programmed Reduction Results

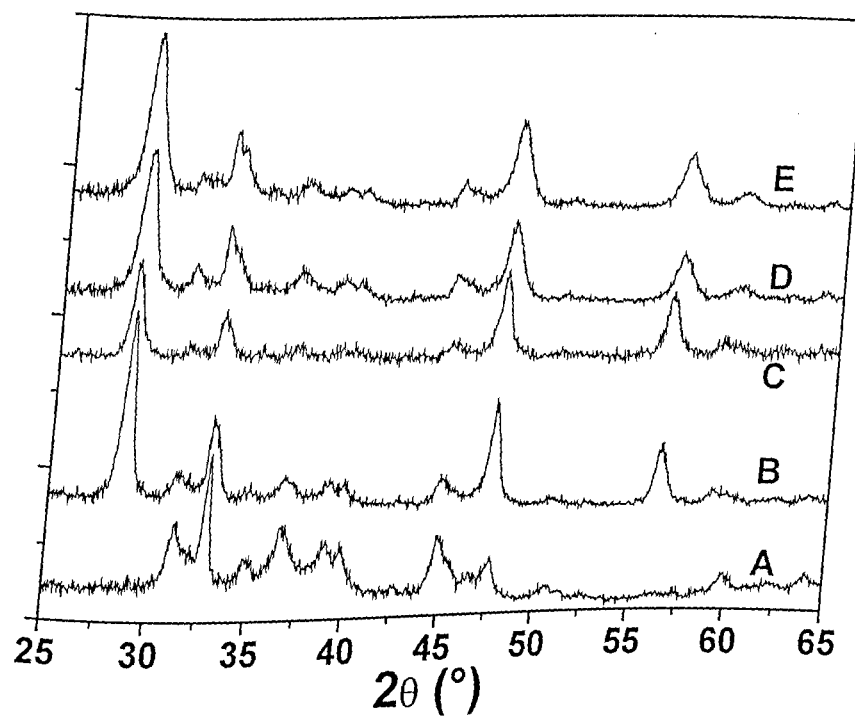


Figure 1

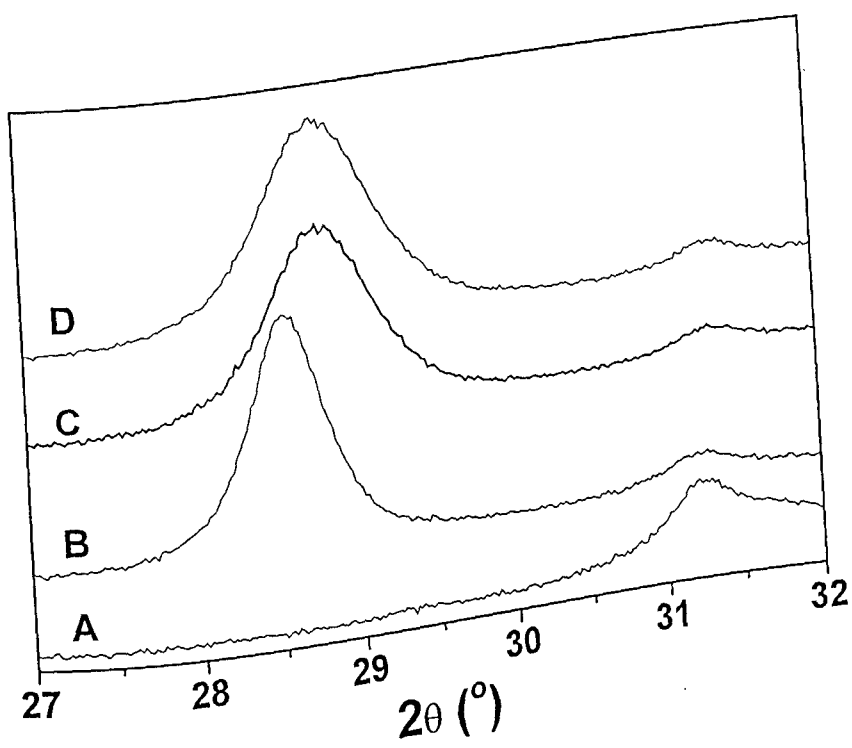


Figure 2

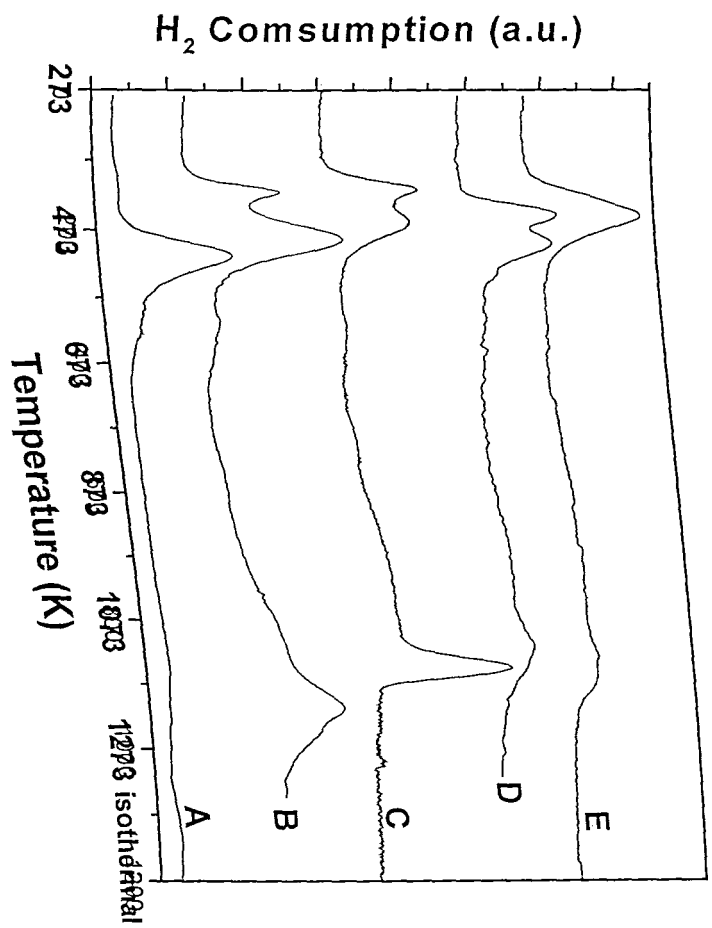


Figure 3

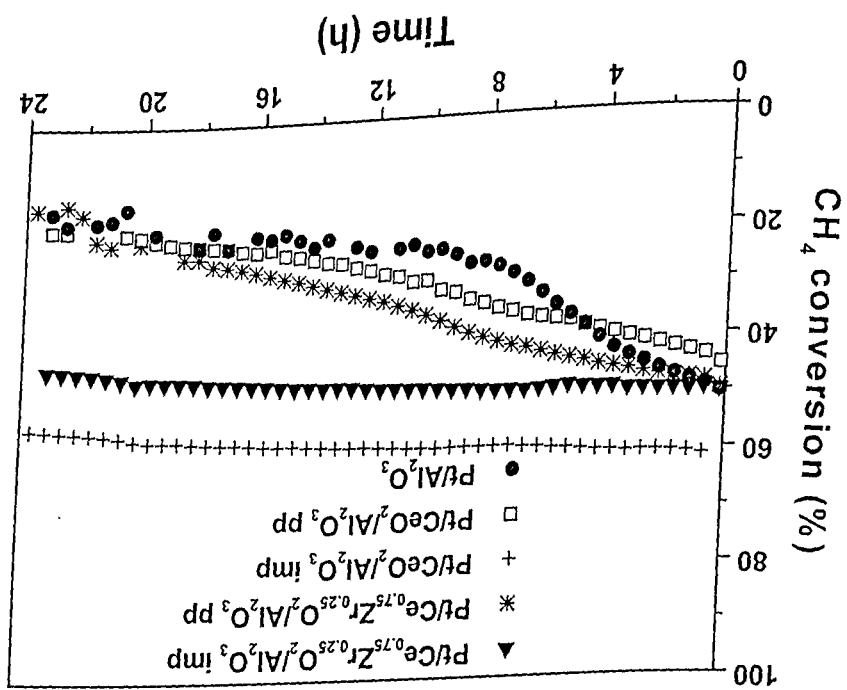


Figure 4

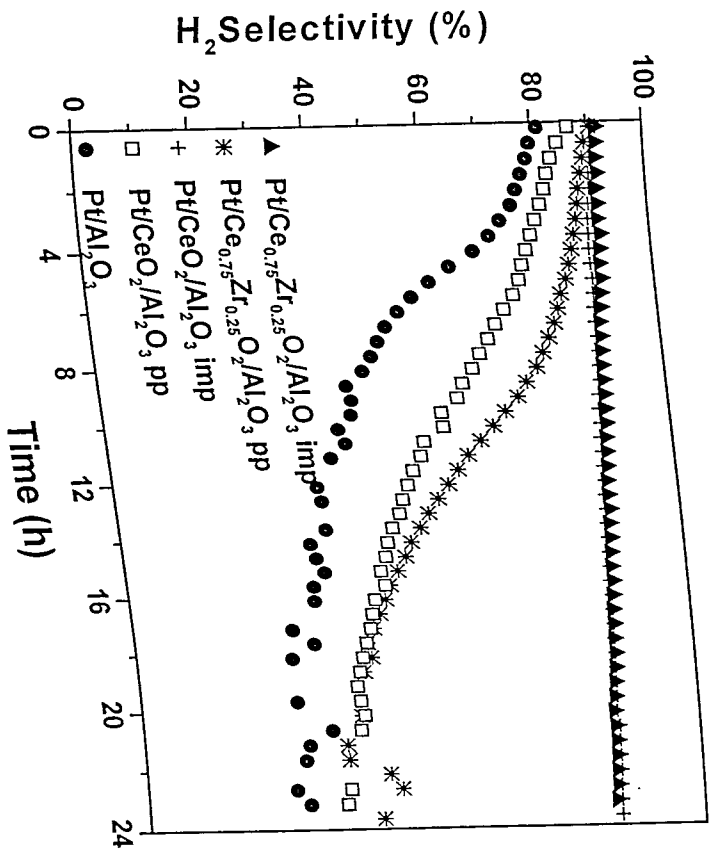


Figure 5

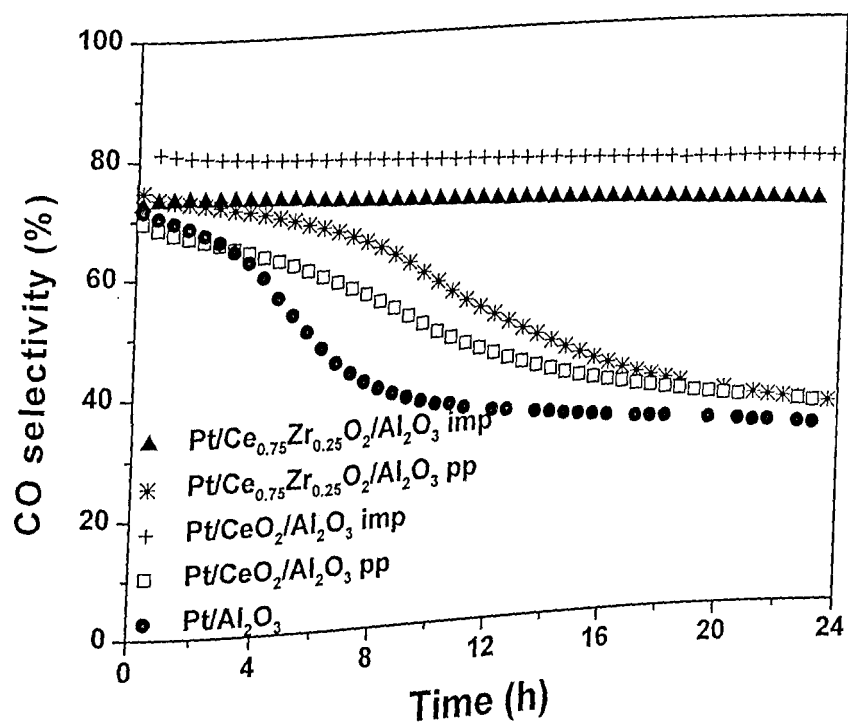


Figure 6

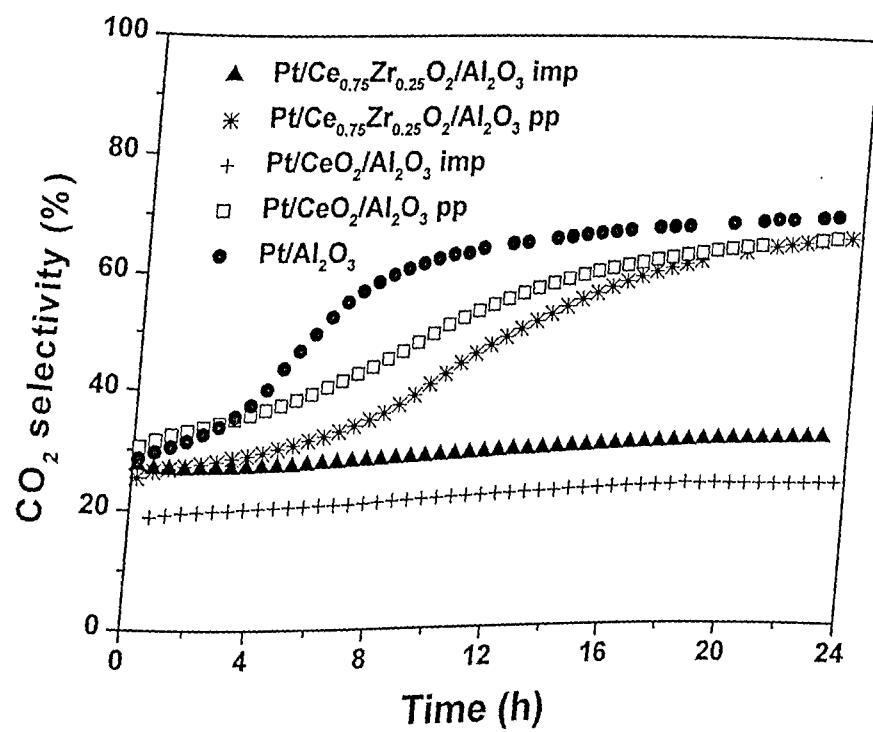


Figure 7

Samples	Optical Density/	Platinum Dispersion
	galumina	(%)
Pt/Al ₂ O ₃	24,56	44,8
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	16,57	42,2
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	2,38	47,7
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	20,06	42,2
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	15,59	46,8

Table 1

Samples	Oxygen Storage Capacity ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g cat}$)	Total H ₂ consumption ($\mu\text{moles H}_2/\text{gcat}$)	H ₂ consumption bellow 873 K ($\mu\text{moles H}_2/\text{gcat}$)
Pt/Al ₂ O ₃	0	112	82
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	63	352	157
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	-	313	129
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	215	166	97
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	179	221	157

Table 2

O efeito da relação Ce/Zr na performance de catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ para a reação de oxidação parcial do metano

Priscila P. Silva¹, Fabiano de A. Silva¹, Leonardo de S. Portela², Lisiane V. Mattos²,
Fábio B. Noronha², Carla E. Hori^{1*}

¹Faculdade 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

²Instituto 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_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ 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 CO₂ 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_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ 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_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ 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_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ 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_2 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 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 com alta atividade, 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 $CeZrO_2$ 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_2 , Pt/ZrO_2 e $Pt/CeZrO_2$ 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_2O_3 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 $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ 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 $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ preparado por co-impregnação apresentou o melhor desempenho na reação de oxidação parcial do metano. Esta performance devido a boa cobertura da alumina pelo óxido misto de cério e zircônio e a excelente capacidade de armazenamento de oxigênio. O método de preparação por impregnação conferiu ao catalisador $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$ 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/CeZrO₂/Al₂O₃ 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_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (MEL Chemicals). Todos foram nitrato amoniacal de Ce (+4) (Aldrich) e nitrato de zircônio. 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 H₂PtCl₆. Após a impregnação com 1,5% em peso de platina, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob ar (50 cm³/min) a 673 K, durante 2 horas.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de desidrogenação de ciclohexano, espectroscopia na região do infravermelho de CO₂ 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 H₂/HC = 12 e WHSV = 170 h⁻¹. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob H₂ a 773 K durante 1 hora. A reação foi realizada a 543 K.

Infravermelho de CO₂

A dispersão do óxido misto de cério e zircônio foi analisada através da técnica do infravermelho de CO₂ adsorvido. As análises de IV de CO₂ 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 500°C 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 CO₂ 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 CO₂ 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_2 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_2/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_2/He . Após a análise, foram injetados pulsos de N_2 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 (mcat = 0,3 g) foram secos a 423 K por 30 min, com fluxo de He (30 mL/min) e reduzidos até 1273K (10 K/min) com mistura H_2/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_2 a 773 K durante 1 hora e, em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob N_2 . A reação foi, então, realizada a 1073 K, utilizando-se WHSV igual a 523 h^{-1} . A mistura reagente continha uma relação $CH_4:O_2$ de 2:1 e a vazão total usada foi de 100 cm^3/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_2O_3	0,163	41,1
Pt/ $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2/Al_2O_3$	0,185	46,8
Pt/ $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2/Al_2O_3$	0,194	49,2
Pt/ $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2/Al_2O_3$	0,213	53,8

IV de CO_2

Nas análises de IV de CO_2 , foi observada a presença da banda a 1253 cm^{-1} para todos os catalisadores. De acordo com a literatura [10], esta banda corresponde a adsorção de CO_2 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 cm^{-1} obtidos para todas as amostras.

Tabela 2. Resultados da densidade ótica na banda 1253 cm^{-1} de Infravermelho de CO_2 Adsorvido

Amostras	Densidade ótica por $\text{g}_{\text{alumina}}$
Pt/ Al_2O_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/ Al_2O_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 ZrO_2 aumenta o número de vacâncias do 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/ Al_2O_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.

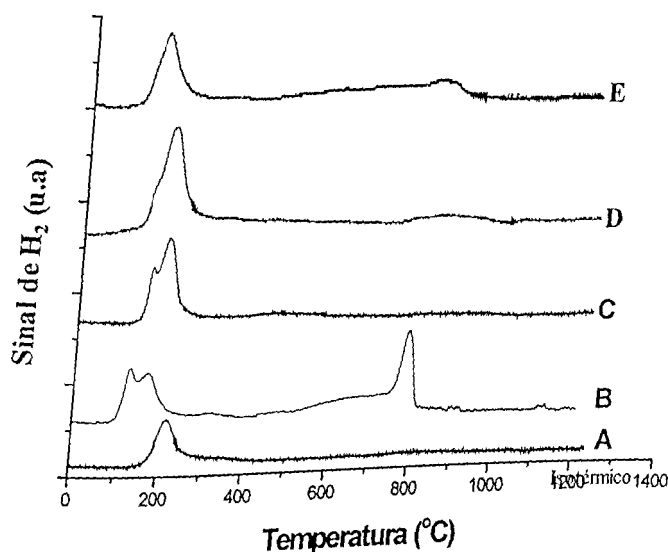


Figura 1. Perfis de TPR das amostras: (A) Pt/Al₂O₃ (B) Pt/CeO₂/Al₂O₃ (C) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (D) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ (E) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃

O catalisador Pt/Al₂O₃ (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 Pt/CeO₂/Al₂O₃ (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 CeO₂/Al₂O₃, 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 perfil (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 Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃, Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ apresentaram pequenos picos de redução a mais alta temperatura em torno de 1073 K. Quando comparados ao consumo de H₂ a alta temperatura da amostra Pt/CeO₂/Al₂O₃ (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 H₂ observado na faixa de 423 a 623 K, o catalisador Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (C) apresentou o pico à temperatura mais baixa dividido, enquanto que as amostras Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ (D) e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ (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 Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que foi ligeiramente mais ativo. Os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se mantiveram aproximadamente estáveis durante todo o período de reação. Já os catalisadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ após aproximadamente 6 horas de reação desativaram fortemente chegando ao final das 24 horas em torno de 20% de conversão do metano.

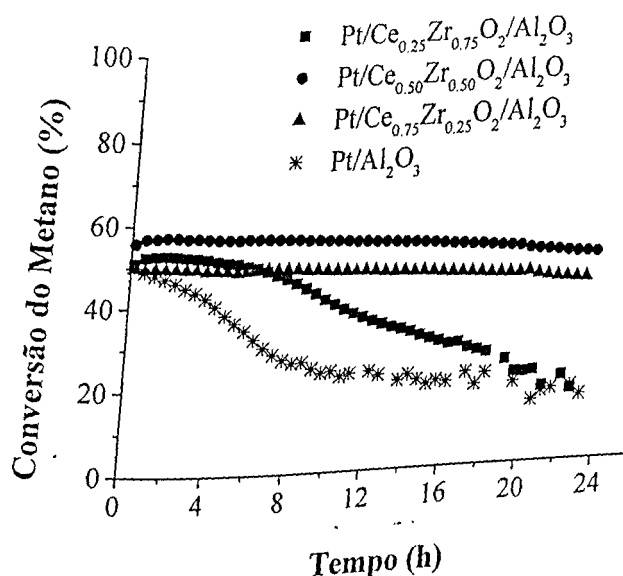


Figura 2. Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$)

Comparando o comportamento dos catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do metano, foi observado que o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior atividade e estabilidade durante a reação. Embora o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tenha apresentado uma maior área de cobertura da alumina pelo óxido misto de cério e zircônio, as análises de OSC revelam que a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obteve um consumo de oxigênio aproximadamente 5 vezes maior do que o observado para amostra $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sendo assim, a alta capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelo catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promove a remoção do carbono da superfície metálica, evitando a desativação.

Apesar do catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ter se mantido estável, em torno de 50 % de conversão, durante as 24 horas de reação, o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma capacidade de armazenar oxigênio

2 vezes maior do que o observado para a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. 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 $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Bclver, A. B. Hungria, J.C. Conesa, J. Soria., *J. Catalysis*, (2000), 194, 385.
- [7] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Bclver, 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/Al₂O₃, Pt/Ce-ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂/Al₂O₃ catalysts

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

^aFEQUI – UFU Av. João Naves de Ávila, 2160 - Bloco 1K - CEP 38400-902 Uberlândia/MG/Brazil.

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

^cUniversidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói/Brazil

The partial oxidation of methane was studied on Pt/Al₂O₃, Pt/Ce-ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂/Al₂O₃ 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 CO₂, respectively. Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst was more active and stable than Pt/Al₂O₃ and Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ catalysts on partial oxidation of methane. These results were explained by the high oxygen storage/release capacity of Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst, which allowed a removal of carbonaceous deposits from the active sites. Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ 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 H₂/CO = 2, the ratio necessary to GTL plant. Mattos et al. [2] studied the partial oxidation of methane over Pt/CeZrO₂ 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/Al₂O₃, Pt/CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on methane partial oxidation reaction.

2 EXPERIMENTAL

The Al₂O₃ support was prepared by calcination at 1173 K for 6 hours. The Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ supports were obtained by a co-precipitation method [3] with 75 and 25 % (mol %) of CeO₂ and ZrO₂, 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 H₂PtCl₆ (Aldrich) and were dried at 393K. The samples were calcined under air (50 cm³/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 α 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 H₂ at 773K for 1h and heated to 1073K in flowing He. Then, the samples were cooled to 723K and a 5%O₂/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 CO₂ 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 H₂ at 773 K for 1h and then heated to 1073K under N₂. The reaction was carried out at 1073 K and WHSV = 260 h⁻¹ using a total flow rate of 100 cm³/min and a CH₄:O₂ 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 Al_2O_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 Al_2O_3 support presented the characteristics lines of γ -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° , which indicates that zirconia was incorporated into CeO_2 lattice and formed a solid solution with a cubic symmetry. Hori et al. [3] studied the effect of ZrO_2 addition to CeO_2 on the phase composition of Pt/Ce- ZrO_2 catalysts, using XRD experiments. They observed that the addition of 25 % of 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 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).

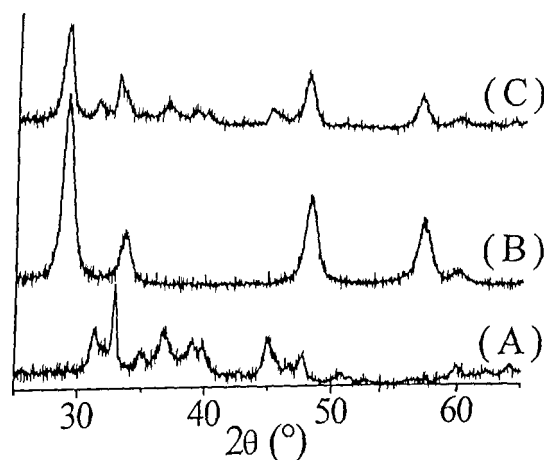


Fig.1. X-ray diffraction patterns of (A) Al_2O_3 , (B) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and (C) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supports

3.2. Oxygen storage capacity (OSC)

The oxygen storage capacity (OSC) measurements are presented in Table 1. Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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_2 due to the $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox couple [4]. The incorporation of ZrO_2 into the CeO_2 lattice promotes the CeO_2 redox

properties. The presence of 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 (O_2/CeO_2 molar ratio) and CO_2 -IR

Samples	OSC	OD/g Al_2O_3
Pt/ Al_2O_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 CO_2

Table 1 also presents the values of the optical density of the band at 1235 cm^{-1} calculated through 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, 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/ Al_2O_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 CO_2 was observed for Pt/ Al_2O_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 CO_2 increased and the selectivity to CO decreased as the 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/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 and Pt/Ce- ZrO_2 catalysts. According to these authors, Pt/ Al_2O_3 and Pt/ ZrO_2 catalysts strongly deactivated during the reaction, while Pt/Ce- ZrO_2 catalyst presented a good stability. Moreover, they also observed that the 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 CO_2 and H_2O . 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 CO_2 increased on the Pt/ Al_2O_3 and Pt/ ZrO_2 catalysts during the reaction, the second step of the mechanism was inhibited. Stagg et al. [6] proposed a mechanism to CO_2 reforming of methane.

According to this mechanism, the support participates in the dissociative adsorption of CO_2 near the metal particles, transferring oxygen to the metal surface and accelerating the removal of carbon from the metal.

Then, for PtAl_2O_3 and $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, the increase of carbon deposits around or near the particle metal affects the CO_2 dissociation and inhibits methane conversion, and consequently the CO_2 reforming step of the partial oxidation of methane reaction. On the $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 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 $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed a higher oxygen exchange capacity, this sample deactivated during the reaction. The fact that the sample $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.

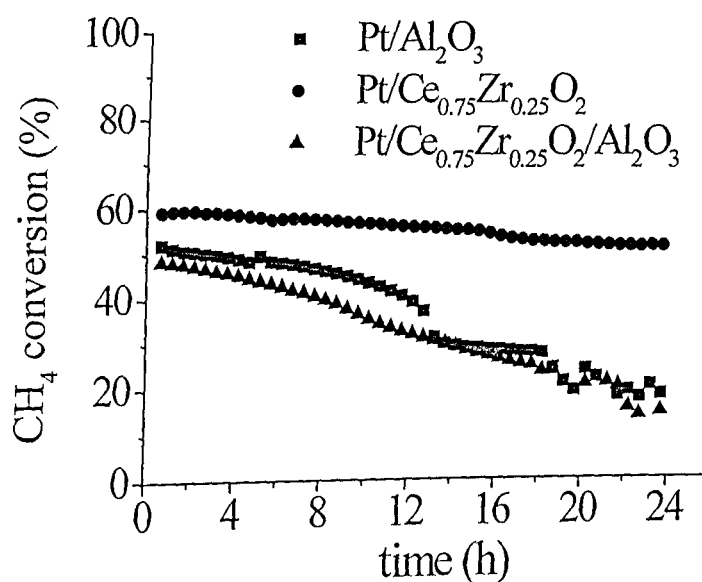


Fig. 2. Methane conversion versus time on stream.

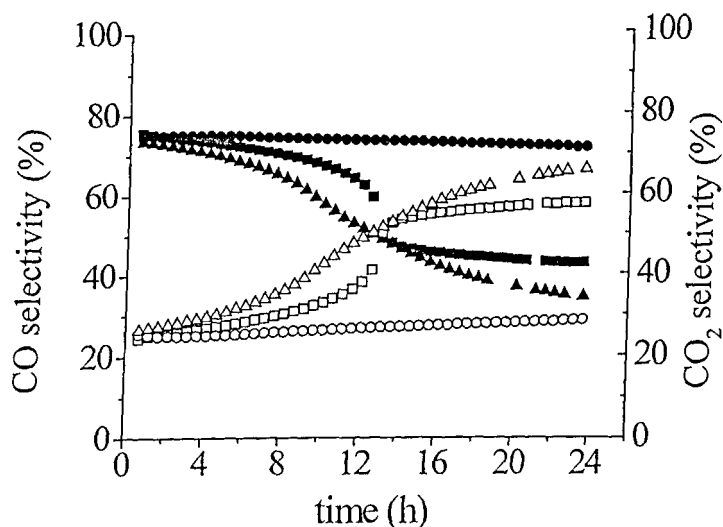


Fig. 3. CO selectivity for (■) Pt/Al₂O₃, (●) Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and (▲) Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ catalysts and CO₂ selectivity for (□) Pt/Al₂O₃, (○) Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and (Δ) Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ catalysts versus time on stream.

4. CONCLUSIONS

The results obtained showed that the Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 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_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ 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 Pollution Control (CAPOT 3)*, 2 (1999) 265.
- [6] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, *J. Catal.*, 194 (2000) 240.

P4-1111

Comparison of Rh based catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ 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, P.zza 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/ α -Al₂O₃ and Rh/ZrO₂, 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 $1.1 \cdot 10^6$ NL/kg_{cat}·h to 10^7 NL/kg_{cat}·h. The effects of feed dilution and O₂/CH₄ ratio were also studied. α -Al₂O₃ supported catalyst resulted more active than ZrO₂ supported catalyst. Both the reactants conversion data and the shape of axial temperature profiles were in line with the existence of an exothermic-endergonic reaction sequence. Partial oxidation products (H₂ 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.

P4-1113

Effect of preparation method on the behavior of Pt/CeZrO₂ catalysts on Partial Oxidation of Methane

Fabio B. Passos¹, Elaine R. Oliveira¹, Silvio J. Sabino¹, Lisiane V. Mattos² e Fabio B. Noronha²

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Fluminense – Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, 24210-240, Brasil, e-mail: fbpassos@vm.uff.br

² Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, 20081-310, Rio de Janeiro - Brazil, e-mail: fabiobel@int.gov.br

The partial oxidation of methane was investigated on Pt/CeZrO₂ 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 CeZrO₂ 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 H₂PtCl₆ as precursor fulfilled these characteristics and showed the best performance.

P4-1112

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

Wenliang Zhu, Guoxing Xiong^a, 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 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ that can supply pure oxygen for the reaction. In this work, the membrane was combined with the catalyst LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ 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.

P4-1114

The effect of the Ce/Zr ratio on the stability of the Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ catalysts on partial oxidation of methane

Priscila. P. Silva¹, Fabiano de A. Silva¹, Leonardo de S. Portela², Lisiane V. Mattos², Carla E. Hori¹, Fábio B. Noronha²

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

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

In this work, the effect of the Ce/Zr ratio on the stability of the Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ 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 CO₂ analyses, respectively. The Pt/Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂/Al₂O₃ 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 $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$

Priscila P. Silva¹, Fabiano de A. Silva¹, Helena P. de Souza², Adriane G. Lobo², Lisiane V. Mattos², Fábio B. Noronha² e *Carla E. Hori¹

¹Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia

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

Uberlândia - MG cehori@ufu.br

²Instituto 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_2 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 $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ preparada por impregnação apresentou a maior redutibilidade dentre todos os catalisadores analisados. A amostra $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ 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_2 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 $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ 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 $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ 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 $Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ prepared by impregnation would not be 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_2 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_2/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 $CeZrO_2$ 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 $PuCeO_2$, $PuZrO_2$ e $PuCeZrO_2$ 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 $PuAl_2O_3$ 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 $PuCeZrO_3/Al_2O_3$ 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 $CeZrO_3/Al_2O_3$ 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_3/Al_2O_3 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_2PtCl_6 . 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^3/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 , 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° e (ii) entre $2\theta = 25$ a 65° . 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° , 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_2 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_2/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_2/He . Após a análise, foram injetados pulsos de N_2 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_2 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 ($30\text{ cm}^3/\text{min}$) nesta mesma temperatura durante 30 min. Foram, então, tratadas sob vácuo por 30 min. Após esse pré-tratamento, foi feita a adsorção de CO_2 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_2 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_2 a 773 K durante 1 hora e, em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob N_2 . A reação foi, então, realizada a 1073 K, utilizando-se WHSV igual a 523 h^{-1} . A mistura reagente continha uma relação $CH_4:O_2$ de 2:1 e a vazão total usada foi de $100\text{ cm}^3/\text{min}$. 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 $PuCeO_x/Al_2O_3$ e $PuAl_2O_3$, 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 $PuAl_2O_3$ (D) apresentou picos característicos da 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 $PuAl_2O_3$ (C) acarretou o aparecimento de novos picos de difração. Com exceção dos picos observados na amostra $PuAl_2O_3$, 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 $2\theta = 28,6^\circ$. 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 $PuAl_2O_3$ apresentou somente um pico em $2\theta = 31,2^\circ$ atribuído à alumina. Já a amostra $PuCeO_x/Al_2O_3$ 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 $Pu/CeZrO_x/Al_2O_3$ preparados por impregnação ou por precipitação houve um deslocamento do pico principal da posição $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29^\circ$. 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.

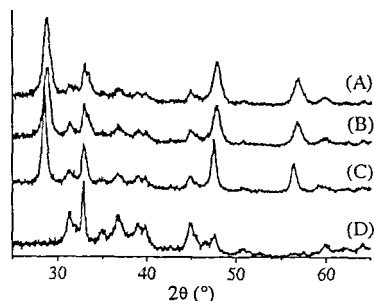


Figura 1: Difratograma dos suportes ($2\theta = 25$ a 65°):
(A) $Pu/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_x/Al_2O_3$ (imp)
(B) $Pu/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_x/Al_2O_3$ (prec)
(C) $PuCeO_x/Al_2O_3$
(D) $PuAl_2O_3$

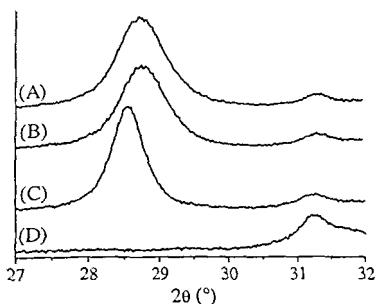


Figura 2: Difratoograma dos suportes ($2\theta = 27$ a 33°):

- (A) $\text{Pu/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$
 (B) $\text{Pu/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$
 (C) $\text{Pu/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
 (D) $\text{Pu/Al}_2\text{O}_3$

IV de CO_2

Nas análises de IV de CO_2 , foi observada a presença da banda a 1253 cm^{-1} para todos os catalisadores. De acordo com a literatura [13], esta banda corresponde a adsorção de 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 cm^{-1} obtidos para todos os catalisadores.

Tabela 1. Resultados de Infravermelho de CO_2 Adsorvido (densidade ótica da banda 1253 cm^{-1}) e Capacidade de Armazenar Oxigênio (OSC).

Amostras	Densidade ótica por $\frac{E_{1253}}{E_{\text{ref}}}$	OSC $\mu\text{moles de O}_2 \frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{g}_{\text{cat}}}$
$\text{Pu/Al}_2\text{O}_3$	24,56	0
$\text{Pu/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	16,57	63
$\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$	15,59	215
$\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$	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 $\text{Pu/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ 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 $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ e $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$,

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 redutibilidade e, consequentemente, a sua capacidade de armazenar oxigênio. As amostras $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ e $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$ 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 $\text{Pu/Al}_2\text{O}_3$, que foi ligeiramente mais ativo. Entretanto, as amostras $\text{Pu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pu/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$ desativaram fortemente, enquanto que o catalisador $\text{Pu/CeZrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ 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.

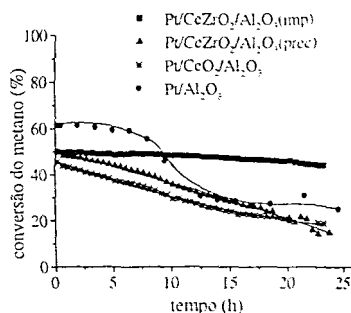


Figura 3. Conversão de metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 1073 K ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2:1$).

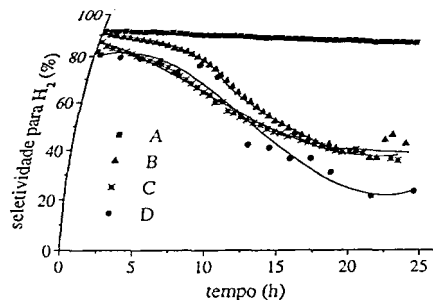


Figura 4: Seletividade a H_2 : (A) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(imp)$; (B) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(prec)$; (C) $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ e (D) Pt/Al_2O_3

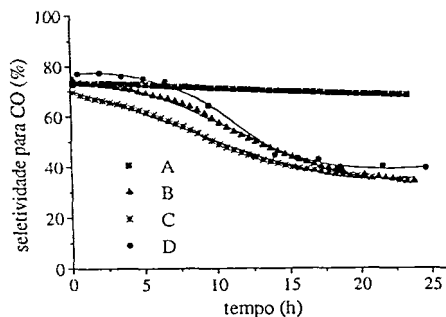


Figura 5: Seletividade a CO: (A) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(imp)$; (B) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(prec)$; (C) $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ e (D) Pt/Al_2O_3

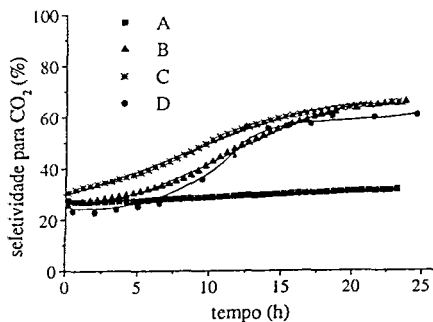
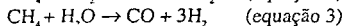
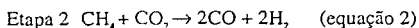
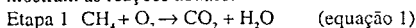


Figura 6: Seletividade a CO_2 : (A) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(imp)$; (B) $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_3/Al_2O_3(prec)$; (C) $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ e (D) Pt/Al_2O_3

Para o catalisador $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(imp)$, as seletividades a H_2 , CO e CO_2 permaneceram constantes

durante a reação. No entanto, para os demais catalisadores, foi observada uma queda na seletividade a CO e H_2 e um aumento na seletividade para CO_2 .

Este comportamento também foi observado por Mattos et al. [9] em catalisadores Pt/Al_2O_3 , Pt/ZrO_2 e $Pt/Ce-ZrO_2$. Neste caso, uma forte desativação foi verificada nos catalisadores Pt/Al_2O_3 e Pt/ZrO_2 enquanto que o catalisador $Pt/Ce-ZrO_2$ permaneceu estável durante a reação. Além disto, uma significativa mudança nas seletividades para formação de CO e CO_2 foi observada nos catalisadores Pt/Al_2O_3 e Pt/ZrO_2 . A produção de CO_2 aumentou e a seletividade para CO diminuiu com a queda da conversão de metano. Este efeito foi bem menos importante no catalisador $Pt/Ce-ZrO_2$. 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_2 e H_2O . Na segunda etapa, CO e H_2 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_2O_3 , $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ e $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(prec)$ apresentaram um aumento na produção de CO_2 durante a reação, a segunda etapa do mecanismo foi inibida.

Stagg et al. [14] propuseram um mecanismo para a reforma do metano com CO_2 , no qual o suporte participa da adsorção dissociativa do CO_2 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_2O_3 , $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ e $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(prec)$, a dissociação do CO_2 e, consequentemente, a etapa da reforma do metano com CO_2 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 $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(imp)$.

Comparando o comportamento dos catalisadores $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(imp)$ e $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ na oxidação parcial do metano, foi observado que o catalisador $Pt/CeZrO_3/Al_2O_3(imp)$ 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 $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A alta capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelo catalisador $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ 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 $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ e $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$ na reação de oxidação parcial do metano, já que esses materiais apresentaram capacidades de armazenamento de oxigênio semelhantes. Observou-se que o catalisador $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$ foi mais estável do que o catalisador $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{prec})$, 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 $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{imp})$. 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 $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C.Belver, A. B.Hungria, J.C.Conesa, J. Soria, *J. Catalysis*, 2000, 194, 385.
8. M. Fernández-García, A. Martínez-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. Yezerets, 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.Primet, 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.