



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SISBI/UFU



1000222922

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO A GÁS DE SÍNTESE USANDO
CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA**

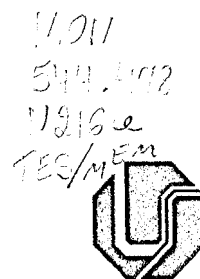
Uberlândia

2005

2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



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

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO A GÁS DE SÍNTESE USANDO
CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA**

Marcos Nogueira Napolitano

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

Uberlândia - MG

2005

FICHA CATALOGRÁFICA

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

N216e Napolitano, Marcos Nogueira.

Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada / Marcos Nogueira Napolitano. - Uberlândia, 2005.

50f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

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

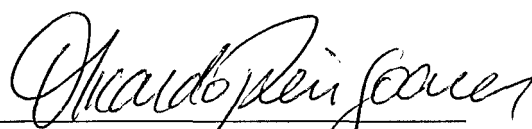
Inclui bibliografia.

1. Catalisadores - Teses. 2. Metano - Oxidação - Teses. 3. Catalisadores de platina. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

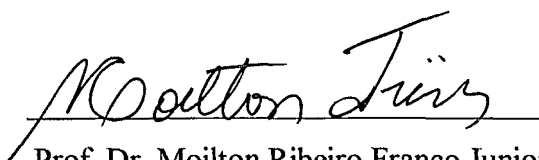
CDU: 544.478 (043.3)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 21 / 02 / 2005.

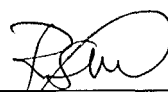
BANCA EXAMINADORA:



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



Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Junior
(PPG-EQ/UFU)



Eng. Dr. Robson Souza Monteiro
(CBMM)

A minha esposa Danielle pelo incentivo e amor a mim dedicado.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Ricardo Reis Soares pela orientação e incentivo.

Aos meus pais pelo apoio e motivação.

As amigas Sandra Dantas e Miriam Tokumoto que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram na execução deste trabalho.

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ pelas análises realizadas.

À PETROBRÁS pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

À CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Resumo	i
"Abstract"	ii
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRAFICA	7
II.1 – Reação de oxidação parcial catalítica do metano	8
II.2 – Reações de reforma seca e a vapor	16
III - MATERIAIS E MÉTODOS	19
III.1 – Materiais	18
III.2 – Preparação dos catalisadores	20
III.2.1 – Preparação do suporte Nb ₂ O ₅	21
III.2.2 – Preparação do suporte LaCoO ₃	21
III.2.3 – Preparação dos suportes ZrO ₂ e Ce ₅₀ Zr ₅₀ O ₂	21
III.2.4 – Preparação do suporte CeZrO ₂ mesoporoso	22
III.2.5 – Impregnação da platina nos suportes	22
III.3 – Caracterização dos catalisadores	22
III.3.1 – Área superficial total	23
III.3.2 – Difração de raio-X (DRX)	23
III.3.3 – Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	24
III.3.4 – Redução à temperatura programada (RTP)	25
III.3.5 – Dessorção a Temperatura Programada de CO ₂	25
III.3.6 – Dessorção a Temperatura Programada de CO	26
III.4 – Reação de pulsos	26
III.5 – Reação de oxidação do metano	27
III.6 – Reação de reforma do metano com CO ₂ e H ₂ O	27

IV -	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
V -	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

RESUMO

Catalisadores contendo 1,5% em peso de Pt suportados em Nb_2O_5 , LaCoO_3 , ZrO_2 , CeZrO_2 e $\text{CeZrO}_2\text{-M}$ mesoporoso foram preparados e caracterizados através das técnicas de redução a temperatura programada (RTP), difração de raios-x (DRX) e dessorção à temperatura programada de CO_2 e CO quimissorvido a temperatura ambiente após redução à 500°C sob fluxo de H_2 . Os catalisadores foram avaliados nas reações de oxidação parcial do metano e de reforma deste com CO_2 e H_2O , à mesma temperatura (800°C), pressão (1 atm) e velocidade espacial (180000 h^{-1}). Os resultados revelaram que a magnitude da conversão do metano para a reação de oxidação parcial decresceu na seguinte ordem: $\text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/ZrO}_2 > \text{Pt/LaCoO}_3 > \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 \cong 0$. Tais resultados foram coerentes com a evolução dos sítios redox/básicos existentes e com balanço entre estes e os sítios metálicos interfaciais.

A redutibilidade dos catalisadores segue a mesma ordem, exceto para o catalisador Pt/LaCoO_3 que foi mais redutível do que o catalisador Pt/ZrO_2 .

Um esquema triangular de mecanismo onde coexistem as etapas direta e indireta de formação de gás de síntese explica todos os resultados existentes, seja modificando as condições reacionais ou o catalisador empregado.

Os resultados da reforma do metano com CO_2 e H_2O revelaram a seguinte ordem decrescente de atividade: $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/ZrO}_2 \gg \text{Pt/LaCoO}_3 \cong \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 = 0$. Estes estão de acordo com o mecanismo bifuncional onde o balanço entre os sítios metálicos e redox foi de fundamental importância na obtenção de gás de síntese numa razão H_2/CO igual à 2, tal como na oxidação parcial.

ABSTRACT

Catalysts containing 1.5% (wt) of Pt supported in Nb_2O_5 , LaCoO_3 , ZrO_2 , CeZrO_2 e $\text{CeZrO}_2\text{-M}$ mesoporous were prepared and characterized using the following techniques: temperature programmed reduction (TPR), x-ray diffraction (XRD) and temperature programmed desorption of CO_2 e CO chemisorbed at room temperature after reduction at 500°C under H_2 flow. The catalysts were analyzed by partial oxidation and reforming of methane reactions with CO_2 and H_2O , at same temperature (800°C), pression (1 atm) and space velocity (180000 h^{-1}). The results showed that the magnitude of conversion of methane during partial oxidation reaction decreased in the following order: $\text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/ZrO}_2 > \text{Pt/LaCoO}_3 > \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 \cong 0$. Such results were in accordance with the evolution of existing redox/basic sites and with the balance between these sites and metallic interfacial sites.

Reducibility of the catalysts follows the same order, except for Pt/LaCoO_3 , which was more reducible than Pt/ZrO_2 .

A triangular scheme of mechanism, where direct and indirect steps of synthesis gas formation coexist, explains all the existing results, either modifying reactional condition or changing employed catalyst.

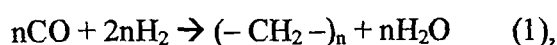
The result of reforming of methane with CO_2 and H_2O revealed the following increasing order of activity: $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/ZrO}_2 \gg \text{Pt/LaCoO}_3 \cong \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 = 0$. They are coherent with the bifunctional mechanism, where the balance between metallic and redox sites was of key importance to obtain synthesis gas in a ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, as in partial oxidation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A maioria das reservas mundiais de gás natural permanece ainda inexplorada. A demanda por combustíveis sintéticos está aumentando a cada dia por razões ambientais, enquanto que a extração e refino do petróleo vêm tomando-se mais difíceis e caros. Muitas das reservas de gás natural estão localizadas em locais isolados o que torna a conversão deste em produtos líquidos perto destas reservas, um processo mais favorável economicamente do ponto de vista de transporte e ambiental.

A maioria das opções industriais para a utilização do metano, principal constituinte do gás natural, envolve sua conversão inicial a gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). Este pode ser convertido diretamente a hidrocarbonetos líquidos mediante a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) em catalisadores de Fe, Co, Ru ou similares, SATTERFIELD (1991) [1]:



ou se converter primeiro a metanol:



para que em um processo posterior, se converta à gasolina (MTG) ou dimetil-éter (DME), como mostrado em PETERSEN et al. (2001) [2] e DYBKJAER; CHRISTENSEN (2001) [3].

O gás de síntese é também usado para a produção de álcoois, BHARADWA; SCHMIDT (1995) [4], e ácido acético. O hidrogênio produzido após a reação de deslocamento (WGS) é usado para a síntese de amônia, processos de hidrorefino, de redução em operações metalúrgicas e para alimentar células combustíveis.

Apesar das várias e importantes utilidades do gás de síntese, o custo da produção deste é ainda muito caro. Estima-se que cerca de 60 a 70% do custo de processos como a SFT, a síntese do metanol e a de amônia seja devido à produção de $\text{CO} + \text{H}_2$, [2 - 4]. Conseqüentemente,

processos que possam reduzir o custo da produção deste causará um impacto direto e grande na economia dos processos de aplicação.

Reforma a Vapor

A reforma a vapor catalítica vem sendo usada desde 1926 até então como o principal processo industrial de produção de H_2 . Neste o gás natural reage parcialmente com o vapor sobre um catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ num reformador primário para produzir gás de síntese numa razão $H_2:CO = 3:1$,



A reação é altamente endotérmica e acontece num reator a $900^\circ C$, a pressões de 15 – 30 atm. O tempo de contato superficial é de 0,5 – 1,5 s, o que leva a tempos de residência de vários segundos. Excesso de vapor é usado para prevenir a formação de carbono no catalisador; ou ainda, razões H_2O/CH_4 na carga variam de 2 a 6, dependendo da aplicação final do gás de síntese [2 - 4].

Compostos de potássio e de outras bases, tais como CaO e MgO , são usados para promover as reações de remoção de carbono. A conversão e a composição típica na saída deste é próxima ao equilíbrio termodinâmico previsto, vide Figura I.1.

O reformador primário é sucedido por um reformador autotérmico secundário no qual metano não convertido reage com O_2 no topo deste. A mistura efluente final é então equilibrada num leito fixo com catalisador de Ni , situado abaixo da zona de oxidação. A exotermicidade da oxidação é usada para produzir vapor a alta pressão para mover as turbinas para o compressor de gás de síntese. Configurações usadas nas trocas térmicas têm otimizado o balanço energético do sistema, [2 - 5].

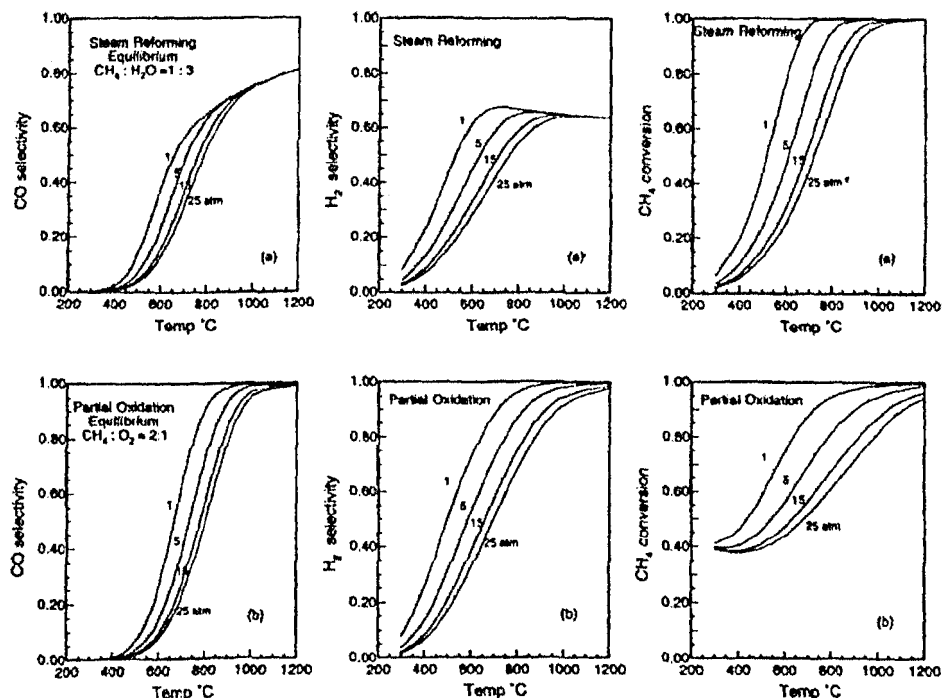
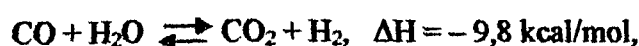


Figura I.1 – Composição no equilíbrio termodinâmico obtido nas reações de geração de gás de síntese, BHARADWA; SCHMIDT (1995) [4].

Dependendo da aplicação, o reformador secundário é sucedido por reatores de deslocamento (NGS) com o objetivo de ajustar a razão $\text{H}_2:\text{CO}$ final.



Uma reação WGS a alta temperatura (400°C) em catalisador de Fe/Cr é seguida por outra, a baixa temperatura (200°C), que utiliza catalisador de modo a atingir um equilíbrio favorável, [2 - 5]. Ambas têm um tempo de contato superficial maior que 1s.

Reforma Autotérmica

Este processo é uma combinação de uma reação homogênea de oxidação parcial e de reforma à vapor [2-5]. Cargas pré-aquecidas ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ e $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) são misturadas no

queimador, localizado no topo do reator onde a oxidação parcial acontece (2000°C). H_2O é adicionada à carga para prevenir formação de carbono e risco de explosão entre CH_4 e O_2 . A reforma à vapor e outras reações acontecem ($1000 - 1200^{\circ}\text{C}$) num leito catalítico, situado abaixo da zona de combustão. A razão H_2/CO final pode ser ajustada variando as razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ou CO_2/CH_4 na alimentação. Esta última utilizando CO_2 reciclado do próprio reator ou de alguma outra etapa, ou até mesmo aquele presente no gás natural (algumas reservas contêm alto teor de CO_2), WAKATSUKI et al. (2001) [6].

Entretanto, este processo requer uma fonte de O_2 , ou melhor, um processo de separação O_2/N_2 que é muito caro. Além disso, a reação indesejada de formação de carbono ou fuligem (500t) na fase gasosa pode levar ao depósito de carbono na superfície catalítica, causando desativação, ou ainda, na superfície dos equipamentos, causando estragos e problemas de transferência de calor. Temperaturas altas localizadas podem ainda causar sinterização dos catalisadores [2-5].

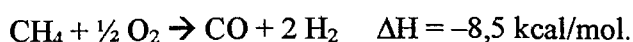
Em outro tipo de configuração de reator autotérmico, usados para produzir gás de síntese em menores quantidades [2-5], a reação de combustão e as reformas, seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) e a vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), acontecem em reatores separados.

Recentemente, Exxon patenteou um processo de reforma a vapor autotérmica do metano com oxigênio, em um reator de leito fluidizado. A conversão à gás de síntese é otimizada, resfriando rapidamente o efluente a uma temperatura abaixo daquela que favorece a reação reversa ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

Oxidação Direta

Durante as últimas décadas, esforços vêm se concentrando na diminuição da quantidade de vapor no processo de formação de gás de síntese para fins de produção de hidrocarbonetos líquidos [2-5], uma vez que a reforma a vapor leva a uma razão $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, inapropriada para este fim, que requer $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ [2-5]. O processo tem ainda as desvantagens de ser endotérmico, de causar problemas de corrosão e de ser caro por ter que trabalhar com excesso de vapor à pressão [4].

Assim sendo, o processo de produção de gás de síntese vem mudando gradativamente de reforma à vapor à oxidação seca. Nos últimos anos, portanto, grandes esforços têm sido direcionados para a oxidação parcial seca, usando uma carga contendo somente CH_4 e O_2 .



Nota-se que este processo leva à formação de gás de síntese numa proporção apropriada para a síntese de FST e de metanol. Esta reação é favorecida termodinamicamente a $T > 900^\circ\text{C}$ e em excesso de metano [2-5], enquanto que as seletividades são influenciadas pela formação de água e pela formação de CO_2 em reações de oxidação total que são muito mais exotérmicas.



Uma vez que a oxidação parcial é levemente exotérmica, a operação será menos dispendiosa do que outros processos do ponto de vista energético. Além disso, reações de oxidação são mais rápidas do que reações de reforma, sugerindo que um processo de simples estágio para a geração de gás de síntese possa ser uma alternativa viável em relação às reformas, resultando possivelmente em reatores menores.

Todavia, o processo de oxidação direta ainda não vem sendo usado industrialmente devido a várias adversidades. A primeira delas envolve misturar CH_4 e O_2 previamente, que pode ser inflamável e até mesmo explosivo. Isto no mínimo pode provocar o aumento de temperatura em alguns locais do reator, levando à desativação do catalisador, a ocorrência de reações homogêneas que levam a formação de carbono gasoso que provocam também a desativação e a formação de fuligem.

Estes problemas podem ser eliminados realizando a reação em baixos tempos de contato (alto GHSV), como mostrado em [4, 7 - 9] e, naturalmente, usando catalisadores mais eficientes, seja em temperaturas mais brandas e velocidades espaciais mais elevadas ou em condições desativantes, com alta presença de carbono.

Portanto, é de fundamental importância a busca por catalisadores mais eficientes, principalmente em atmosferas redutoras e com GHSV alto. Neste sentido, catalisadores de platina

vêm sendo amplamente usados para o processo, pois conseguem ser eficientes tanto na reação de combustão como nas reações de reforma, ZHU et al. (2001) [9]. Entretanto, mesmo a platina demonstra ser ineficiente quando as condições reacionais são desativantes, com muita presença de CO_2 .

Trabalhos recentes vêm demonstrando que suportes que apresentam sítios básicos, tal como MgO mostrado por ROH et al. (2002) [10], ou sítios redox, tal como o CeZrO_2 , exercem um papel de relevância para a estabilidade do catalisador. Além disso, estes, direta ou indiretamente, também promovem as reações de combustão, reformas, e até mesmo da própria oxidação parcial.

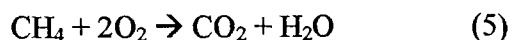
Logo, a presente dissertação teve como objetivo estudar catalisadores de platina utilizando diversos suportes, procurando discutir aspectos fundamentais do mecanismo reacional.

CAPÍTULO II

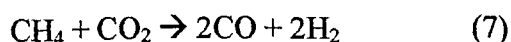
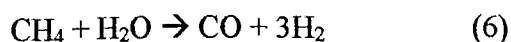
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Reação de oxidação parcial catalítica do metano (CPOM)

A pesquisa sobre a oxidação parcial catalítica do metano para a formação de gás de síntese começou por volta de 1946 por PRETTRE et al. (1946) [11]. Eles estudaram a reação usando catalisador de Ni a temperaturas entre 725 – 900°C e a pressão atmosférica; com tempos de contanto de 6 a 42 s. Variações de temperatura ao longo do leito catalítico (12cm de altura, 20 – 40cm³) sugeriram que uma reação exotérmica inicial era seguida de um estágio endotérmico subsequente. O comportamento exotérmico no início do leito catalítico foi atribuído à combustão total de 25% do CH₄ alimentado, o que resultou no consumo completo estequiométrico do O₂ alimentado:



O efeito endotérmico subsequente foi atribuído à reforma do CH₄ não reagido pela H₂O e/ou pelo CO₂ produzidos:



As composições dos efluentes reacionais concordavam com as predições termodinâmicas baseadas nas temperaturas de saída do leito catalítico. Eles verificaram que para que conversões totais de CH₄ fossem atingidas, temperaturas acima de 850°C eram necessárias.

Nos anos subsequentes, devido provavelmente a grande oferta de petróleo, o que diminuiu drasticamente a necessidade de produção de combustíveis sintéticos, quase nenhuma pesquisa foi realizada em oxidação parcial catalítica do metano (CPOM). Tais pesquisas foram retomadas somente nos anos 70, justamente na década da primeira grande crise do petróleo, por HUSZAR et

al. (1971) [12]. Nota-se claramente que a cronologia das pesquisas em CPOM segue a da SFT, principalmente no que concerne à aplicação da CPOM para fins industriais.

HUSZAR et al. (1971) [12] examinaram a importância dos efeitos difusivos durante a oxidação parcial do metano a 760 – 900°C com catalisadores Ni/mullite. Eles verificaram que o catalisador de níquel desativava em atmosfera oxidante, mas era reativado quando esta passava a ser redutora. Efeito semelhante também foi observado por DISSANAYAKE et al. (1991) [13] em experimentos com leitos fixos e fluidizados e foram atribuídos a formação de NiAl_2O_4 , que é inativo para oxidação. HUSZAR et al. (1971) [12] concluíram que a formação de H_2/CO requer a presença de Ni metálico, que é possível em condições onde a quantidade de O_2 na mistura reacional é baixa, e que a cinética do processo global era limitada pela difusão do O_2 no filme gasoso em torno da partícula de Ni, fato que colaborava para o níquel permanecer metálico, pois a concentração na superfície era praticamente nula.

GAVALAS et al. (1984) [14] estudaram o efeito da temperatura de calcinação, redução e razão CH_4/O_2 no comportamento catalítico do $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para CPOM a 570 – 760°C. Para razões CH_4/O_2 de 1,3 – 1,7, eles observaram um decréscimo na atividade inicial com o aumento da temperatura de calcinação, que eles atribuíram a mudanças na concentração do Ni^{+3} superficial. Eles também observaram uma queda na atividade com o aumento do tempo de reação. Os principais produtos obtidos nestas condições foram CO_2 e H_2O . Uma redução prévia a 650 – 750°C causou um aumento da atividade inicial de uma a três ordens de magnitude. Os autores atribuíram este aumento à presença de Ni metálico que era revertido a NiO, dependendo das condições reacionais empregadas, levando a um decréscimo na atividade.

BLANKS et al. (1990) [15] estudaram a oxidação direta num reator usando gás natural e ar a pressão atmosférica e temperatura de 800 – 1000°C em um catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este reator operava adiabaticamente, implementando ciclos contínuos na direção do escoamento da alimentação, ora numa direção e ora na outra, de forma a manter temperaturas altas. Na entrada, picos de temperatura (550°C) eram obtidos devido à reação de combustão e, ao longo do reator, reações de reforma levavam ao aparecimento de CO/H_2 . Tempos de residência em torno de 0,25 s eram necessários para obter seletividades de H_2 e CO em torno de 75 – 85% e 75 – 95%, respectivamente, com 85 – 97% de conversão do CH_4 .

Um processo novo para a CPOM que consistia dois reatores de leito fixo, onde o oxigênio ou ar era introduzido separadamente, foi investigado por SHEN et al. (2001) [16].

O primeiro reator empacotado com um catalisador de combustão, tal como um óxido do tipo perovskita ou um metal nobre suportado era usado para combustão catalítica de cerca de 6 a 8% no metano (em excesso) gerando CO_2 e H_2O que aqueciam ($T > 700^\circ\text{C}$) os reagentes para o segundo reator. Oxigênio remanescente (75%) era introduzido entre estes e entrava no segundo reator junto com o efluente do primeiro reator. Neste, a reação exotérmica de oxidação parcial do metano acontecia junto com as reações endotérmicas de reforma com CO_2 e H_2O , levando o sistema a um equilíbrio térmico. Operação adiabática poderia ser feita portanto a razão CH_4/O_2 não era dentro da faixa de explosão.

TOMISHIGE et al. (2002) [8] mostraram que um sistema (Pt ou Ni suportados em Al_2O_3) com duas zonas reacionais diferentes em série, a primeira com o processo de combustão e a segunda com de reforma seca e a vapor do metano, produziu gás de síntese na razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, intercambiando as energias entre as zonas reacionais. Os autores verificaram que o catalisador Pt/ Al_2O_3 foi ativo em ambas as zonas reacionais enquanto que o de Ni/ Al_2O_3 somente foi ativo na primeira. Sistema um pouco semelhante, porém com catalisadores distintos entre as zonas, ou melhor, entre os leitos em série, foi também testado com sucesso por SHEN et al. (2001) [16].

As atividades de ambos catalisadores foram semelhantes na reforma com CO_2 . Por outro lado, a atividade da combustão do metano no catalisador Pt/ Al_2O_3 foi muito maior do que a do Ni/ Al_2O_3 , da mesma forma que a reforma com CO_2 e H_2O . Este resultado foi atribuído ao alto grau de redutibilidade que o catalisador Pt/ Al_2O_3 possui e a capacidade deste se manter no estado metálico (Pt) na zona de combustão.

ZHU et al. (2001) [9], fazendo uma análise termodinâmica e uma simulação cinética do processo de oxidação parcial do metano, verificaram que para temperaturas altas e razão de carga $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, a produção de gás de síntese, numa razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, era maximizada devido à existência de dois estágios distintos em série: o primeiro era uma região de oxidação rápida, onde CO_2 e H_2O eram os principais produtos, e o segundo, de conversão lenta, onde ocorriam as reações de reforma e de deslocamento, além do acoplamento do C_2H_2 e a reforma deste.

ASHCROFT et al. (1990) [17], (1991) [18] estudaram diversos catalisadores de metais de transição (Pt, Rh, Ru, Ni e Ir) suportados em Al_2O_3 , com uma alimentação de $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2 = 2 / 1 / 4$, $T > 750^\circ\text{C}$ e tempo de contato $\sim 0,1$ s. Eles chegaram a conversões acima de 90% com seletividades entre 94 – 99% para todos catalisadores.

ASHEROFT et al. (1990) [17] mostraram que o catalisador Ir/Al₂O₃, operando em condições semelhantes de temperatura e pressão, foi ativo tanto para a reação de oxidação parcial para como a reforma seca do metano, chegando a rendimentos semelhantes em ambas. Eles também estudaram o efeito do tempo de contato e da pressão e verificaram que um decréscimo no primeiro levava a uma queda na conversão e seletividade, como mostra na figura II.1, da mesma forma que um aumento na segunda (até 20 atm). Eles sugeriram que a sequência reacional envolveria uma conversão inicial do metano a CO₂ e H₂O, seguida pela sequência de reação de reforma a vapor e reação de deslocamento. Entretanto, eles não discutiram sobre o possível efeito do gradiente de temperatura no leito catalítico nos resultados obtidos, uma vez que se trata de uma reação extremamente exotérmica no início seguida de uma outra extremamente endotérmica.

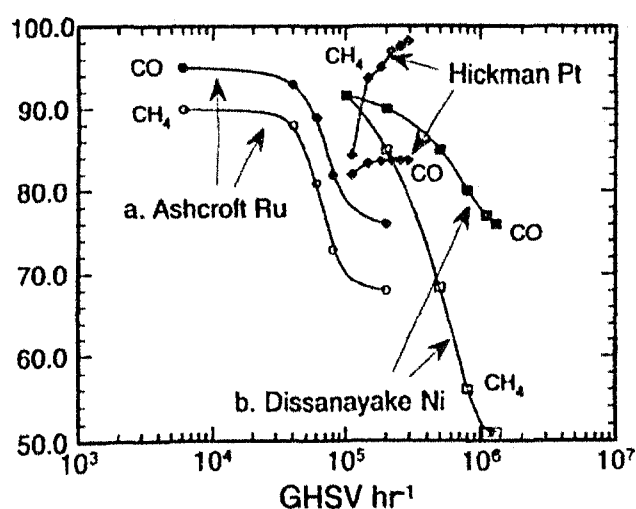


Figura II.1 – Influência do GHSV na conversão e seletividade durante a CPOM, BHARADWAY; SCHMIDT (1995) [4].

VERMEIREN et al. (1992) [19] procuraram avaliar e evitar os problemas de pontos quentes no leito catalítico durante a CPOM. Eles verificaram que a conversão de CH₄ e a seletividade a CO permaneciam inalteradas com a variação do tempo espacial quando a reação era realizada a 800°C, porém, estas aumentavam com a diminuição deste. Eles chegaram à conclusão que este comportamento só poderia ser devido à existência de etapas sequenciais durante a oxidação parcial do metano. Eles chamaram então o processo de oxi-reforma (oxi-reforming) e, por meios de dados experimentais e predições termodinâmicas, sugeriram que a oxi-

reforma consistia numa combinação das reações de combustão, reforma a vapor e de deslocamento.

DISSANAYAKE et al. (1991) [20] chegaram também a mesma conclusão que VERMEIREN et al. (1992) [19] e verificaram tal como ASHCROFT et al. (1990) [17] desvios do equilíbrio termodinâmico quando o tempo de contato diminuía, $< 0,15$ s. Estes eram sempre acompanhados por um decréscimo da conversão e seletividade (figura II-1).

CHOUDHARY et al. [21-23] reportaram que a reação CPOM se realizou em velocidades espaciais altas, tempos espaciais baixos (a 7 ms), a temperaturas $< 700^{\circ}\text{C}$. Nestas condições a reação permanecia longe do equilíbrio e as seletividades a CO e H_2 mais altas do que as previstas pelo equilíbrio termodinâmico. Eles atribuíram este resultado a uma mudança no mecanismo, apesar de não saberem ao certo sobre este.

BHATTACHARYA et al. (1992) [24] estudaram a CPOM com O_2 em catalisadores de Pd suportados a temperaturas de 100 a 750°C e velocidades espaciais (GHSV) entre 5000-20000 h^{-1} . A seletividade a CO obtida em todos os catalisadores aumentou com o aumento da temperatura de reação, com a queda da velocidade espacial e com o aumento da razão CH_4/O_2 . Subindo a temperatura até 500°C , a quantidade de CO_2 decresceu enquanto que a de CO aumentou sensivelmente. A 750°C verificou-se que CO era produzido com 99,6% de seletividade.

Os autores então sugeriram que o CH_4 absorveria na superfície catalítica para formar espécies CH_3 que dessorveriam para formar CO_2 na fase gasosa. Paralelamente, a espécie CH_3 sofreria uma reação superficial, via a formação de outro intermediário CH_x , para formar CO. A temperaturas mais elevadas, provavelmente, a velocidade da reação superficial ultrapassava a velocidade da dessorção das espécies CH_3 . Logo, a temperaturas superiores a 750°C , somente CO seria produzido. É também provável que a temperaturas acima de 650°C , o CO_2 inicialmente produzido reaja com as espécies CH_x superficiais formando CO e H_2 .

Logo, estes autores apresentaram duas alternativas de mecanismo sendo um bifuncional, onde o CO_2 é formado previamente.

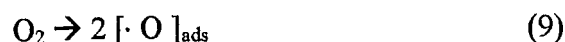
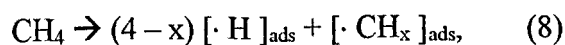
Os autores ainda observaram que CO é formado com uma seletividade $> 90\%$ em todos os catalisadores, exceto naquele suportado em SiO_2 . Isto já demonstra a possibilidade da participação de sítios do suporte no mecanismo da reação.

LAPSZEWICZ e JIANG (1992) [25] indicaram que o CO poderia ser o produto primário da reação de oxidação do metano. Eles estudaram a reação com o objetivo de identificar as etapas

do(s) mecanismo(s) da reação usando diferentes catalisadores. Eles identificaram diversos catalisadores capazes de produzir CO com rendimentos superiores ao máximo previsto pelo equilíbrio termodinâmico. Nos testes catalíticos realizados a diferentes velocidades espaciais eles verificaram que enquanto em alguns catalisadores a seletividade a CO crescia, em outros ela decrescia com a queda do tempo espacial. Isto evidencia que tanto o CO quanto o CO₂ poderiam ser o produto primário.

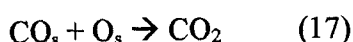
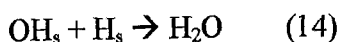
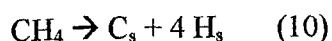
Eles também verificaram, realizando experimentos com duas composições de carga diferentes (CH₄/O₂ = 2/1 e CH₄ / H₂O / CO₂ = 3/2/1), diferenças substanciais entre as taxas de consumo de CH₄ e as seletividades a CO obtidas após estes testes. Ou seja, enquanto que um catalisador apresentava boa performance com as duas cargas, ou melhor, para a oxidação parcial e reformas seca e a vapor, outro poderia ser inativo para as reformas e ativo para a oxidação. Baseado nestes resultados, os autores propuseram um mecanismo reacional via formação de radical livre superficial, em contrapartida ao mecanismo sequencial, CH₄+O₂→CO₂+H₂O→CO+H₂, proposto inicialmente por PRETTRE et al. (1946) [11].

Após adsorverem na superfície do catalisador, CH₄ e O₂ sofrem uma dissociação homolítica:



Eles postularam que tanto o CO como o CO₂ poderiam ser os produtos inicialmente formados pelos intermediários superficiais $[\cdot \text{CH}_x]_{\text{ads}}$ e $[\cdot \text{O}]_{\text{ads}}$. As reações secundárias envolveriam as reformas do CH₄ com CO₂ e H₂O, o deslocamento catalítico (WGS) e a oxidação do H₂ e CO. Os autores ainda sugeriram que a limitante do processo fosse a decomposição (ativação) do metano, uma vez que foi observado o consumo total do O₂ em todos os experimentos. Esta sugestão foi confirmada mediante experimentos posteriores onde foi verificado o aumento das taxas de consumo de CH₄ e formação de CO com o aumento do teor metálico.

Tal proposição confirmou o mecanismo anteriormente proposto por HICKMAN e SCHIMIDT (1992) [26], obtidos após resultados experimentais com catalisadores de Rh e Pt. Basicamente, segundo estes autores, a reação ocorre na seguinte sequência de passos:



Tal proposição vem de encontro àquela postulada recentemente por IGLESIA et al., onde a ativação do metano seria a etapa controladora dos processos de reforma.

AGHALAYAM et al. (2003) [7] estudaram os mecanismos dos processos de oxidação do metano em catalisadores de platina e verificaram que ela apresenta a pirólise do metano como etapa controladora, quando se trabalha a altas temperaturas e baixa concentração de O_2 .

Tabela II.1 - Etapas possíveis para a decomposição do Metano em Pt

ETAPA	E_A (kcal/mol)
$\text{CH}_3^* + * \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{H}^*$	25,8
$\text{CH}_3^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{OH}^*$	20,2
$\text{CH}_2^* + * \rightarrow \text{CH}^* + \text{H}^*$	25,0
$\text{CH}_2^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{OH}^*$	19,9
$\text{CH}^* + * \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$	5,4
$\text{CH}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{OH}^*$	1,5

Vale ressaltar que ambas as rotas têm como objetivo decompor o CH_4 na superfície do catalisador e, portanto, seja qual for a alternativa correta, a decomposição do metano será a etapa controladora.

MATTOS et al. (2003) [27] realizaram testes catalíticos de oxidação parcial do metano com catalisadores 1,5%Pt/Ce₇₅Zr₂₅O₂ e com Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂, para comparação. Estes foram

realizados a 800°C usando um GHSV de 100 (mL/min) / 50 mg de catalisador com uma mistura $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$.

Os autores verificaram, vide figura II.2, que as conversões iniciais de CH_4 foram similares para os catalisadores Pt/ZrO_2 e $1,5\%\text{Pt}/\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$. Porém, uma desativação forte é observada nos catalisadores Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, enquanto que o catalisador $1,5\%\text{Pt}/\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$ não perde sua atividade durante as primeiras 24 horas de reação. A razão H_2/CO obtida, figura II.3, decresceu no momento que ocorreu a desativação, tendo portanto um comportamento semelhante ao da conversão.

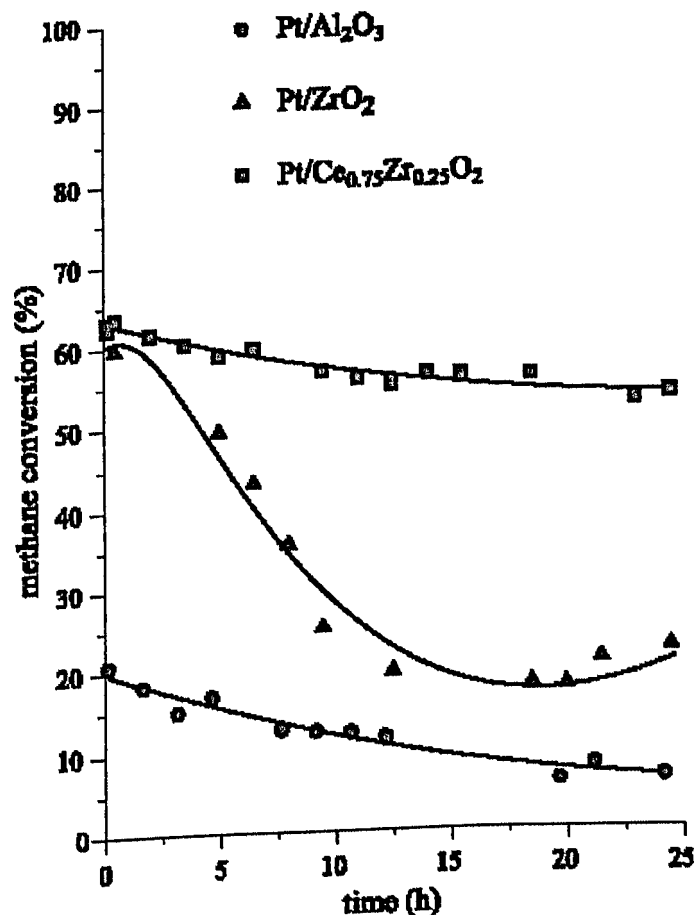


Figura II.2 – Conversão de metano em função do tempo na reação de oxidação parcial do metano, MATTOS et al. (2003) [27].

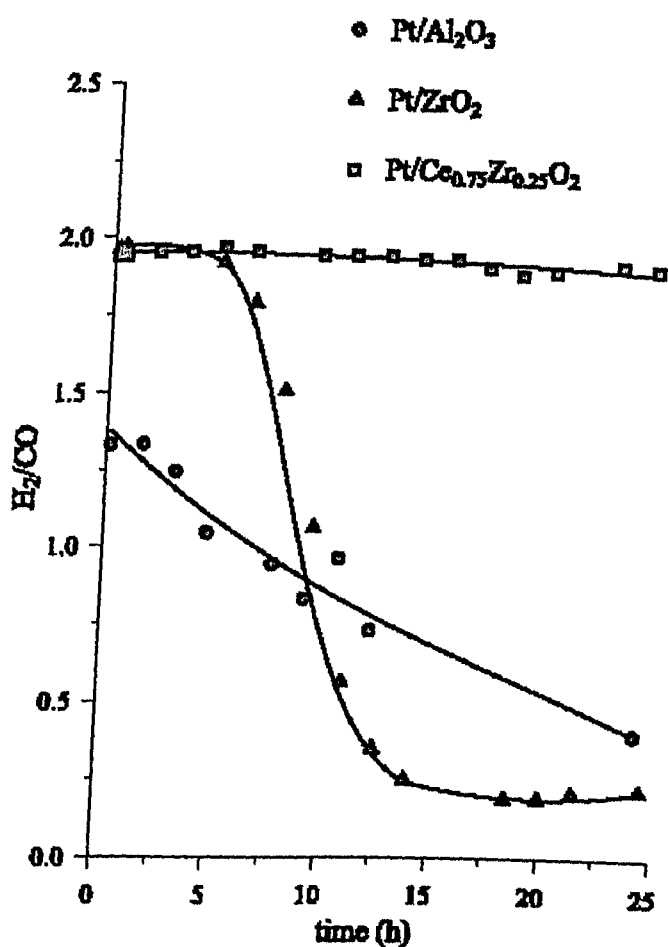


Figura II.3 – Razão H₂/CO em função do tempo obtida na reação de oxidação parcial do metano, MATTOS et al. (2003) [27].

Segundo os autores, este resultado foi devido à contribuição da reação reversa de deslocamento (RWGS), $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, que é favorecida, segundo BRADFORD e VANNICE, a baixas conversões. A reação converte H₂ e CO₂ a CO e H₂O. Por outro lado, no catalisador Pt/CeZrO₂, quando não houve desativação, ou melhor, uma contribuição da RWGS, a razão H₂/CO permaneceu inalterada próxima a 2.

As seletividades a CO e CO₂ apresentaram grandes variações também para os catalisadores que desativaram e uma pequena para o catalisador Pt/CeZrO₂, figura II.4. A produção de CO₂ aumenta e a de CO diminui quando ocorre uma diminuição da conversão do metano.

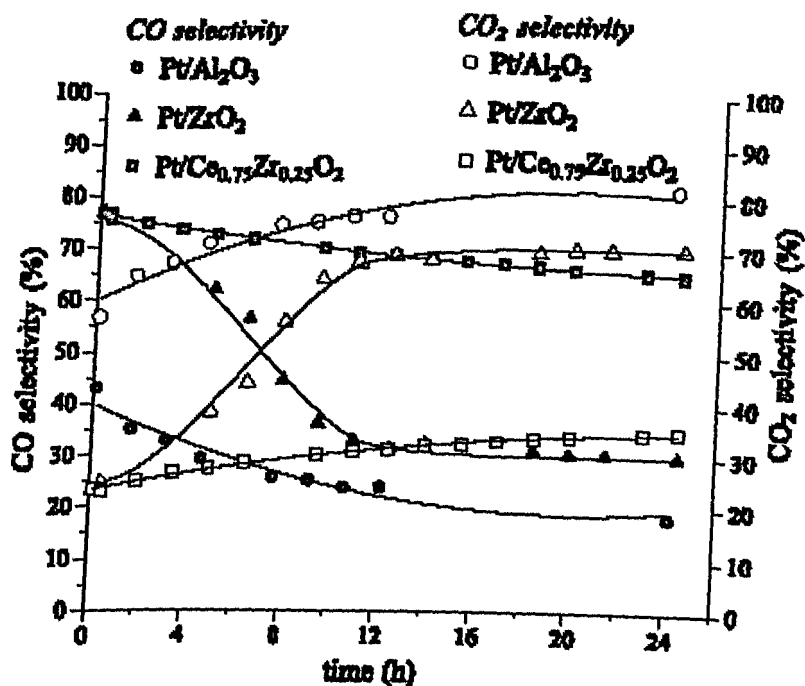


Figura II.4 – Seletividade para CO e CO₂ em função do tempo obtida na reação de oxidação parcial do metano.

Os autores atribuíram este comportamento ao mecanismo em duas etapas – combustão seguida de reforma seca e a vapor – verificando também mediante experimentos de TPSR [28]. Segundo eles, a medida que a produção de CO₂ aumentava nos catalisadores Pt/Al_2O_3 e Pt/ZrO_2 durante a reação, a segunda etapa era inibida nestes.

II.2 – Reações de reforma seca e a vapor

A reforma catalítica com vapor é o principal processo comercial para a produção de hidrogênio [1]. Entretanto, a reforma do metano com vapor tem, como um dos principais problemas a deposição de carbono na superfície do catalisador.

Neste sentido, um grande esforço tem sido concentrado visando obtenção de hidrogênio através de rotas alternativas. A reforma do metano com CO₂ (seca) tem como vantagens a utilização de CO₂, um subproduto gerado no processo de reforma com vapor, e uma menor razão H₂/CO produzido.

Apesar disso, a reforma com CO_2 apresenta grande deposição de carbono. Em vista disso, uma grande quantidade de estudos têm sido realizados buscando-se um catalisador capaz de operar em condições severas e sem depósito significativo de carbono, [3-5].

STAGG e RESASCO [4, 5] observaram que catalisadores Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 apresentavam boa atividade e estabilidade na reação da reforma do metano com CO_2 . De acordo com os autores, a capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério estaria relacionada com a melhor performance deste catalisador. Uma solução alternativa para o problema de deposição do carbono seria a combinação da reforma do metano com CO_2 e a reforma com vapor [6].

Noronha *et al.* (2000) [29] estudaram o comportamento de catalisadores Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 na reação de reforma do metano com CO_2 em presença de água.

Eles mostraram que na reação de reforma do CH_4 com CO_2 na ausência de água, as conversões do CH_4 e do CO_2 diminuíram lentamente com o tempo para o catalisador Pt/ZrO_2 (figura II.2.1(a)). Já para o catalisador Pt/CeZrO_2 , não houve diminuição das conversões do CH_4 e CO_2 com o tempo de reação (figura II.2.1(b)) e os valores finais de conversão do CH_4 e do CO_2 foram maiores que os observados no catalisador Pt/ZrO_2 .

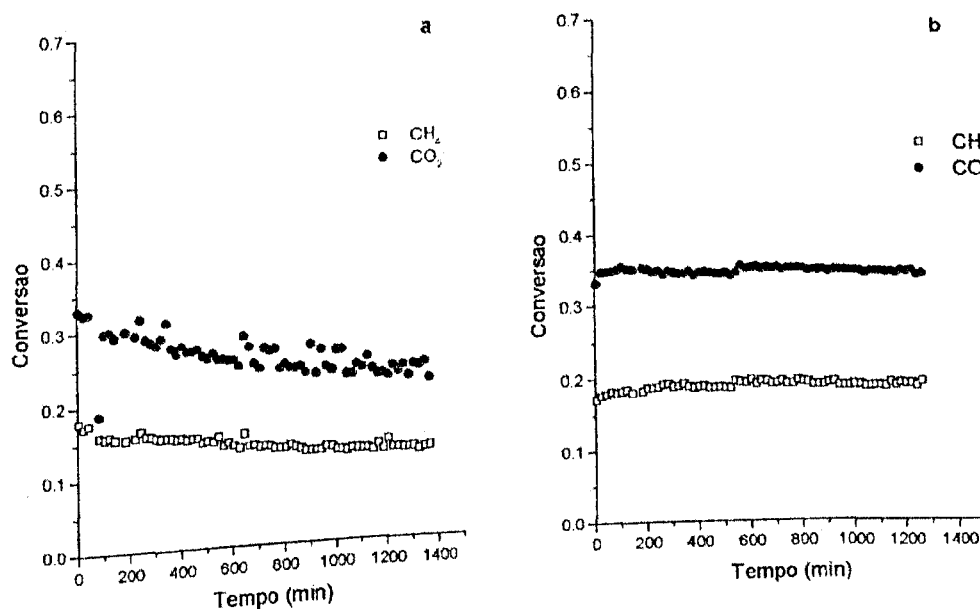


Figura II.2.1 – Resultados de conversão de CH_4 e CO_2 na reação de reforma do metano com CO_2 na ausência de água nos catalisadores (a) Pt/ZrO_2 e (b) Pt/CeZrO_2 . [29]

Noronha *et al.* (200) [29], também mostraram que na reação de reforma do CH_4 com CO_2 na presença de água, o catalisador Pt/ZrO_2 apresentou conversões iniciais de CH_4 e de CO_2 bem elevadas, embora ocorreu uma forte desativação com o tempo de reação (figura II.2.2 (a)). O catalisador Pt/CeZrO_2 apresentou conversões de CH_4 e CO_2 bem estáveis (figura II.2.2 (b)).

A maior estabilidade do catalisador Pt/CeZrO_2 comprovam o mecanismo proposto por STAGG e RESASCO [30, 31]. Devido a maior capacidade de transferência de oxigênio em presença de óxido de cério, a possibilidade de oxidação pela água não seria tão significativa, o que explicaria a maior estabilidade do catalisador Pt/CeZrO_2 .

Na reforma do CH_4 com vapor, eles verificaram que o catalisador Pt/ZrO_2 apresentou uma conversão relativamente estável, ao contrário do que foi observado na reação em presença de CO_2 (figura II.2.2 (a)). Além disso, a conversão do CH_4 na reação de reforma do CO_2 em presença de água não corresponde a soma das conversões do CH_4 na reforma com vapor e na reforma com CO_2 na ausência de água. O mecanismo da reforma do CH_4 com vapor não envolve a participação do suporte. Portanto, mesmo que ocorra oxidação do suporte pela água não seria observada uma desativação do catalisador. Entretanto, na presença de CO_2 teríamos uma oxidação das espécies parcialmente reduzidas do suporte levando a uma perda de estabilidade do catalisador.

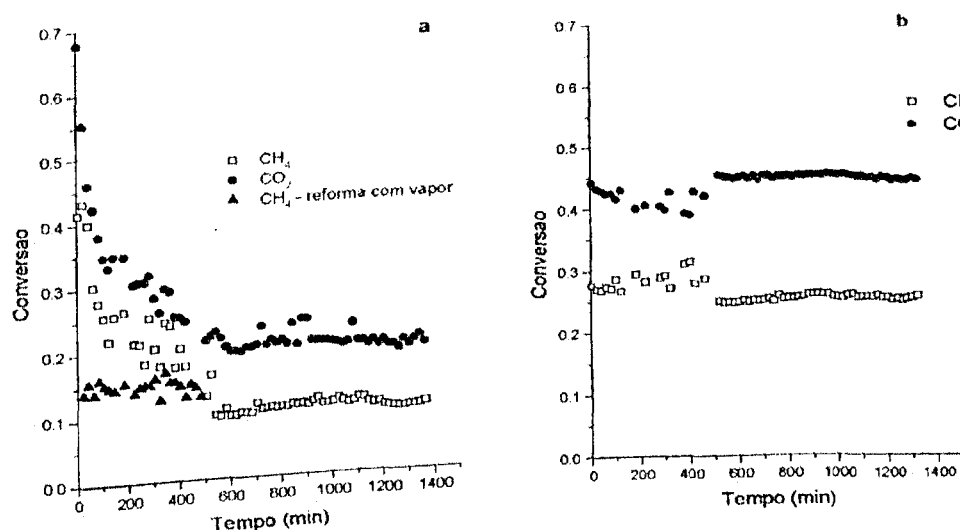


Figura II.2.2 – Resultados de conversão de CH_4 e CO_2 na reação de reforma do metano com CO_2 na presença de água e da reforma do CH_4 com vapor nos catalisadores (a) Pt/ZrO_2 e (b) Pt/CeZrO_2 [29].

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos todos os procedimentos seguidos na preparação dos catalisadores, os métodos utilizados nas suas caracterizações e na execução dos testes reacionais e os materiais utilizados.

III.1 – MATERIAIS

Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores:

- Água destilada e deionizada
- H_2PtCl_6 – PM = 410
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ – PM = 548,23
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ – PM = 231,22
- NH_4OH
- $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – PM = 372,59
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – PM = 322,28
- CTAB – PM = 364,46
- Ácido Nióbico (HY 340) fornecido pela CBMM
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – PM = 291,03
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM = 324,93
- Ácido Cítrico – PM = 210,14
- Etileno Glicol – PM = 62,07

Gases utilizados nas reações e análises:

- H_2 Ultra Puro
- He Ultra Puro
- Argônio Ultra Puro
- CH_4 Ultra Puro

- CO₂ Ultra Puro
- Mistura gasosa (20%CO em He) Ultra Pura
- Mistura gasosa (1,98%H₂ em Ar) Ultra Pura
- Mistura gasosa para calibração Supelco
- Ar comprimido proveniente de compressor

Equipamentos:

- Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A equipado com detectores de condutividade térmica e ionização de chama
- Espectrômetro de massas do tipo Quádruplo da Balzers Omnistar
- Quantasorb Jr. da Quantachrome
- Banho termostaticado
- Programador de temperatura PID Therma
- Termopar tipo K
- Estufa
- Mufla
- Fornos de cerâmica e vidro pirex
- Reatores de leito fixo (em "U") de vidro pirex e de quartzo
- Saturador de vidro
- Coluna capilar Carboxen 1010 de 30m x 0,53 mm
- Coluna empacotada Carboxen 1000

III.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados no trabalho foram:

- 1,5%Pt/Nb₂O₅
- 1,5%Pt/LaCoO₃
- 1,5%Pt/ZrO₂
- 1,5%Pt/Ce₅₀Zr₅₀O₂
- 1,5%Pt/Ce₅₀Zr₅₀O₂-M

III.2.1 – Preparação do suporte Nb_2O_5

O Nb_2O_5 é proveniente da calcinação em mufla do ácido nióbico (HY 340) a 500°C por 3 horas.

III.2.2 – Preparação do suporte LaCoO_3

O método de preparação foi o Método de Pechini [32].

Preparou-se uma solução 1M em nitrato de cobalto e 1M em nitrato de lantânio em água. Na mesma solução foi adicionado ácido cítrico na razão molar 2,5 com o cobalto (Co).

A solução ficou sob agitação por 1 hora a temperatura de 90°C . Após isso adicionou-se etileno glicol, na razão 3/2 com o ácido cítrico. A solução foi agitada por mais 2 horas a 90°C .

A solução final foi levada a estufa (120°C) em um cadinho de porcelana por 12 horas para secagem completa. O material já seco foi macerado.

Após isso, foi calcinado em mufla com aumento de 100°C de temperatura de hora em hora partindo de 200 até 500°C , permanecendo 4 horas nesta temperatura.

Com isso tínhamos a perovskita LaCoO_3 pronta.

III.2.3 – Preparação dos suportes ZrO_2 e $\text{Ce}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_2$

O método de preparação foi o descrito por Hori et. al. (1998) [33].

Preparou-se uma solução aquosa com a quantidade estequiométrica requerida de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ (precursor do Ce) e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (precursor do Zr), a qual ficou sob agitação por 30 min e em seguida foi adicionado NH_4OH com 100% de excesso ainda sob agitação. O material foi então filtrado a vácuo e lavado até eliminação completa de amônia.

Após isso, foi realizada a calcinação em mufla pré-aquecida em 500°C por 4 horas e o suporte estava pronto.

III.2.4 – Preparação do suporte CeZrO_2 mesoporoso

O suporte $\text{Ce}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_2$ foi preparado pelo método de Trovarelli.

Foi preparada uma solução aquosa de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, onde a concentração molar de Ce mais a de Zr era igual a 0,1 molar. Uma outra solução aquosa de CTAB 0,1 molar, foi preparada tal que razão molar entre Ce+Zr e CTAB fosse 0,8.

As duas soluções foram misturadas sob agitação onde permaneceram por 15 minutos. Foi adicionado NH_4OH até $\text{pH} = 11,5$ e deixado em agitação por 1 hora. A solução foi envelhecida por cinco dias a temperatura de 90°C e depois filtrada e lavada com água e acetona. Após isso, a amostra foi seca a 60°C por 24 horas e então calcinada a 500°C por 2 horas em fluxo de ar sob taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Após isso o suporte estava pronto.

III.2.5 – Impregnação da platina nos suportes

A impregnação de platina nos suportes (1,5% em massa) foi realizada via impregnação seca de solução aquosa de H_2PtCl_6 . Em seguida foi realizada uma secagem a 120°C por 12 horas e calcinação em mufla a 500°C por 4 horas.

Com isso, tinham-se os catalisadores prontos.

III.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, são apresentadas as análises utilizadas na caracterização do suporte e dos catalisadores.

III.2.1 - Área superficial total

Esta técnica permite determinar as áreas específicas dos sólidos através da modelagem de isotermas de absorção física de nitrogênio usando um equipamento Quantasorb Jr. da Quantachrome pelo método BET.

III.2.2 – Difração de raio-X (DRX)

A difração de raio-X é uma técnica adequada para identificação de fases cristalinas. O método também pode ser utilizado para determinar o tamanho das partículas cristalinas, através de medidas de alargamento dos picos de difração.

Raios-X incidentes em um sólido cristalino causam difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração, para um comprimento de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos. A difração de raio-X, em planos de distância reticular “d”, obedece a condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2 * d * \sin(\theta) \quad (\text{III.1})$$

onde:

λ é o comprimento de onda dos raios-X;

θ é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar, “d”, calculado pela equação (III.1).

Os difratogramas das fases foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro Philips PW 1729/60 empregando um filtro de Pt e radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å).

O tubo de raio-X foi operado a 40 KV e 30 mA e a aquisição de dados foi feita no modo passo-a-passo, no intervalo angular $25^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, utilizando-se um tempo de contagem de 1 segundos e um incremento de $0,04^\circ$ por passo.

III.2.3 – Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa, na região do UV-visível, fornece informações sobre o estado de coordenação dos elementos em catalisadores suportados. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5, com UV-vis, equipado com um acessório de reflectância difusa “Harrick” e de geometria “Praying Mantis”.

De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância da amostra foi subtraída da reflectância do suporte puro, e então se calculou a função Schuster – Kubelka – Munk, $F(R_\infty)$.

Na técnica de DRS, a amostra e a referência são comparadas em relação à intensidade da luz dispersada, em função do comprimento de onda. A teoria mais utilizada é a teoria de Schuster – Kubelka – Munk (SKM). Nesta teoria, o fluxo de iluminação difusa monocromático e o fluxo de luz difusivamente dispersado da amostra são aproximados por dois fluxos contrários, perpendiculares à superfície da camada de espessura infinita do catalisador. A equação SMK é dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 * R_\infty} \quad (\text{III.2})$$

onde:

$$R_\infty = \frac{\text{intensidade de luz refletida da amostra}}{\text{intensidade de luz refletida da referencia}}$$

Os valores de $F(R_\infty)$ são diretamente obtidos da saída do espectrofotômetro.

III.2.4 – Redução à temperatura programada (RTP)

Esta técnica é utilizada para conhecer a natureza das fases oxidas presentes no suporte, o grau de interação entre este e o metal e a redutibilidade dos mesmos.

Para a análise foi utilizada 0,1 g de catalisador sob fluxo de uma mistura redutora contendo 1,98% de H_2 em argônio, aquecida a uma taxa de $10^\circ C/min$ até $1000^\circ C$. O consumo de H_2 era registrado por um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar ligado a um computador. A quantificação deste consumo era realizada pela comparação das áreas de consumo com áreas de pulsos de quantidades conhecidas de H_2 .

III.2.5 – Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (DTP- CO_2)

Esta técnica é empregada para caracterizar e quantificar a força dos sítios básicos existentes nos catalisadores após serem ativados.

A ativação consistia na redução de 0,2 g de catalisador sob fluxo de 30 mL/min de H_2 a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ até $500^\circ C$, permanecendo nesta por 1 hora e tratamento sob fluxo de 50 mL/min de He a uma taxa de $10^\circ C/min$ até $800^\circ C$ por 30 min. As amostras eram resfriadas a temperatura ambiente e expostas a fluxo de CO_2 até a saturação. Em seguida, era realizada uma limpeza do excesso de CO_2 com fluxo de He por 1 hora.

A DTP- CO_2 procedia-se em fluxo de 50 mL/min de He sob taxa de $20^\circ C/min$ até $800^\circ C$. A dessorção de CO_2 era registrada por um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar ligado a um computador. Durante a DTP, era observada também a presença de “picos” de H_2 e CO além dos de CO_2 . A quantificação destas, eram realizadas pelas comparações das áreas de dessorção com áreas de pulsos de quantidades conhecidas dos gases dessorvidos.

III.2.6 - Dessorção a Temperatura Programada de CO (DTP-CO)

Esta técnica é empregada para medir a área superficial metálica e a dispersão dos catalisadores.

A ativação consistia na redução de 0,5 g de catalisador como descrito no item anterior. As amostras eram resfriadas a temperatura ambiente e expostas a fluxo de CO até a saturação. Em seguida, era realizada uma limpeza do excesso de CO com fluxo de He por 1 hora.

A DTP-CO procedia-se em fluxo de 50 mL/min de He sob taxa de 20°C/min até 800°C. A dessorção de CO era registrada por um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar ligado a um computador. Durante a DTP, era observada também a presença de “picos” de H₂ e CO₂ além dos de CO. A quantificação destas, eram realizadas pelas comparações das áreas de dessorção com áreas de pulsos de quantidades conhecidas dos gases dessorvidos.

III.3 – REAÇÃO DE PULSOS

O mecanismo e o papel dos sítios ativos foram avaliados mediante sequência de pulsos de CH₄ e O₂. Através deste procedimento poderemos inclusive verificar o mecanismo bifuncional e fazer uma possível previsão do mecanismo de reação ocorrido.

Para esta reação eram utilizadas 50 mg de catalisador reduzidos sob fluxo de 30 mL/min de H₂ a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C, permanecendo nesta por 1 hora e tratamento sob fluxo de 50 mL/min de He a uma taxa de 10°C/min até 800°C por 30 min.

Em 800°C eram realizados pulsos de CH₄ / O₂ / CH₄ sob fluxo de He como arraste. O consumo destes, bem como a geração de produtos era acompanhada pelo espectrômetro de massas.

III.4 – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANO

A reação de oxidação do metano era realizada a temperatura de 800°C após ativação do catalisador, utilizando-se 12 mg do mesmo. A vazão da mistura reacional ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$) era 180 mL/min na razão $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$.

Os produtos de reação eram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica e uma coluna cromatográfica(capilar Carboxen 1010 de 30m x 0,53 mm ou empacotada Carboxen 1000).

III.5 – REAÇÃO DE REFORMA DO METANO COM CO_2 E H_2O

A reação de reforma do metano era realizada a temperatura de 800°C após ativação do catalisador, utilizando-se 12 mg do mesmo. A mistura reacional era composta de $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ na razão 3/2/1 respectivamente. Para isso utilizava-se um fluxo de CH_4 de 150mL/min borbulhando em um saturador contendo H_2O aquecido a 71°C e misturava-se com um fluxo de 30 mL/min de CO_2 .

Os produtos de reação eram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica e uma coluna cromatográfica(capilar Carboxen 1010 de 30m x 0,53 mm ou empacotada Carboxen 1000).

Capítulo IV

Resultados e Discussão

A tabela IV.1 apresenta os resultados de área superficial BET obtidos.

Tabela IV. 1 – Área BET dos suportes utilizados

Amostra	$S_{BET} (M^2/g)$
$Ce_{50}Zr_{50}O_2$	57
$Ce_{50}Zr_{50}O_2-M$	238
$LaCoO_3$	25
Nb_2O_5	24
ZrO_2	49

A área superficial do $Ce_{50}Zr_{50}O_2-M$ não atingiu os valores esperados, provavelmente, devido a imperfeições na reprodutibilidade do método de preparação, tais como no controle de temperatura durante a “geleificação” e a calcinação, podendo ter levado a esta queda tão acentuada. Todavia, este suporte apresentou maior área superficial do que os demais, potencializando assim uma maior dispersão da platina suportada.

A figura IV.1 apresenta os difratogramas de DRX dos catalisadores calcinados e dos suportes ZrO_2 e $CeZrO_2-M$. Em nenhum dos difratogramas verifica-se a presença de platina devido provavelmente ao baixo teor mássico utilizado = 1,5% em peso.

Os picos presentes nos difratogramas IV.1.a e IV.1.b são relativos à presença de $LaCoO_3$ cristalino com estrutura perovskita e de Nb_2O_5 cristalino nas fases T e TT.

Já os difratogramas (c) e (d) da figura IV.1 apresentam picos relativos ao óxido de zircônio com uma estrutura monoclinica (JCPDS – 13-307). Não há quase nenhuma diferença entre os dois, inclusive com a presença de traços da fase ZrO_2 tetragonal (JCPDS - 14-534; $2\theta =$

31°) em ambos, o que nos leva a concluir que a estrutura do suporte permanece inalterada com a adição da platina.

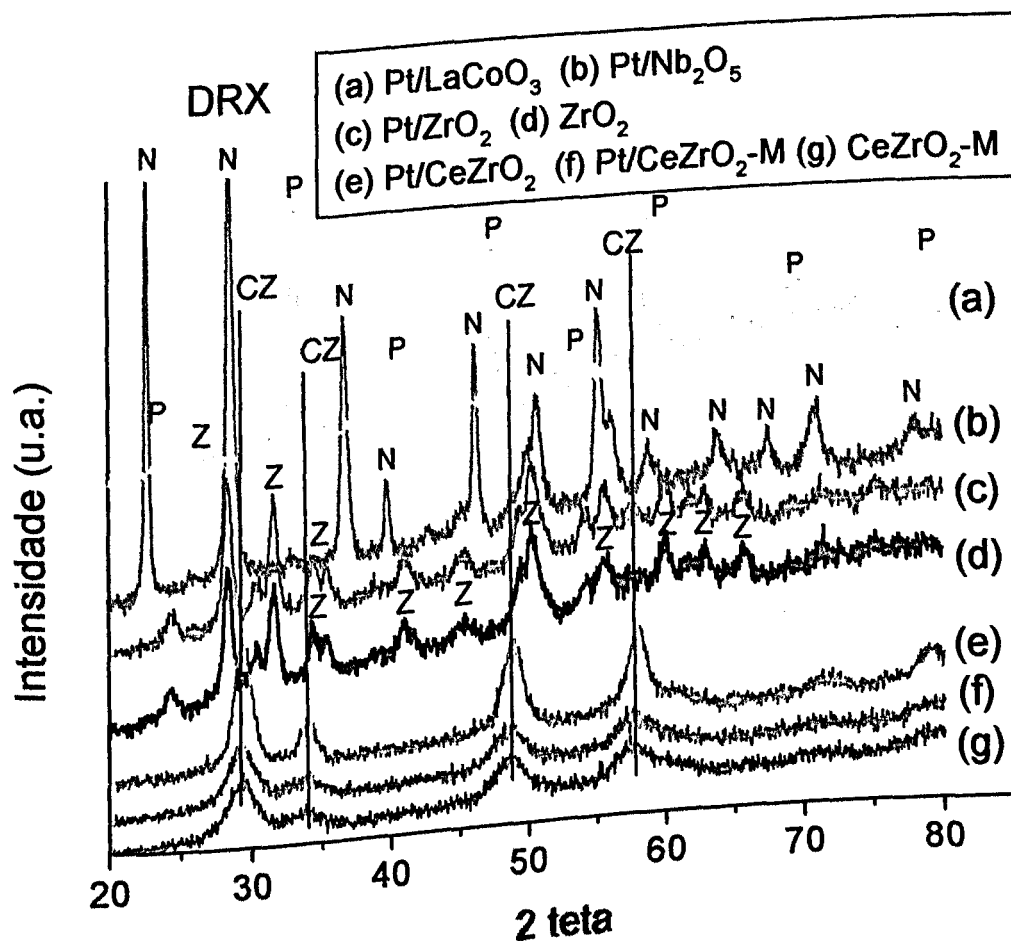


Figura IV.1 – DRX dos catalisadores e de alguns suportes.

Os difratogramas (c), (f) e (g) apresentam picos relativos à formação de uma solução sólida de estrutura cúbica [33, 34, 35] entre as fases CeO₂ e ZrO₂. Da mesma forma do que observado para ZrO₂, a incorporação de Pt no suporte CeZrO₂-M não causa nenhuma modificação na estrutura do suporte. Comparando os difratogramas dos catalisadores suportados em CeZrO₂, verifica-se que aquele preparado por precipitação se apresenta com maior cristalinidade, uma vez que seus picos são mais intensos e estreitos.

A tabela IV.2 e a figura IV.2 apresentam os resultados obtidos dos experimentos de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores estudados.

Tabela IV.2 – Consumo de H_2 durante a RTP

Catalisador	($\mu\text{mols } H_2/\text{gcat}$)
Pt/Nb ₂ O ₅	39,76
Pt/LaCoO ₃	189,04
Pt/ZrO ₂	190,23
Pt/Ce ₅₀ Zr ₅₀ O ₂	366,71
Pt/Ce ₅₀ Zr ₅₀ O ₂ -M	201,00
	93,10
	712,20
	889,63

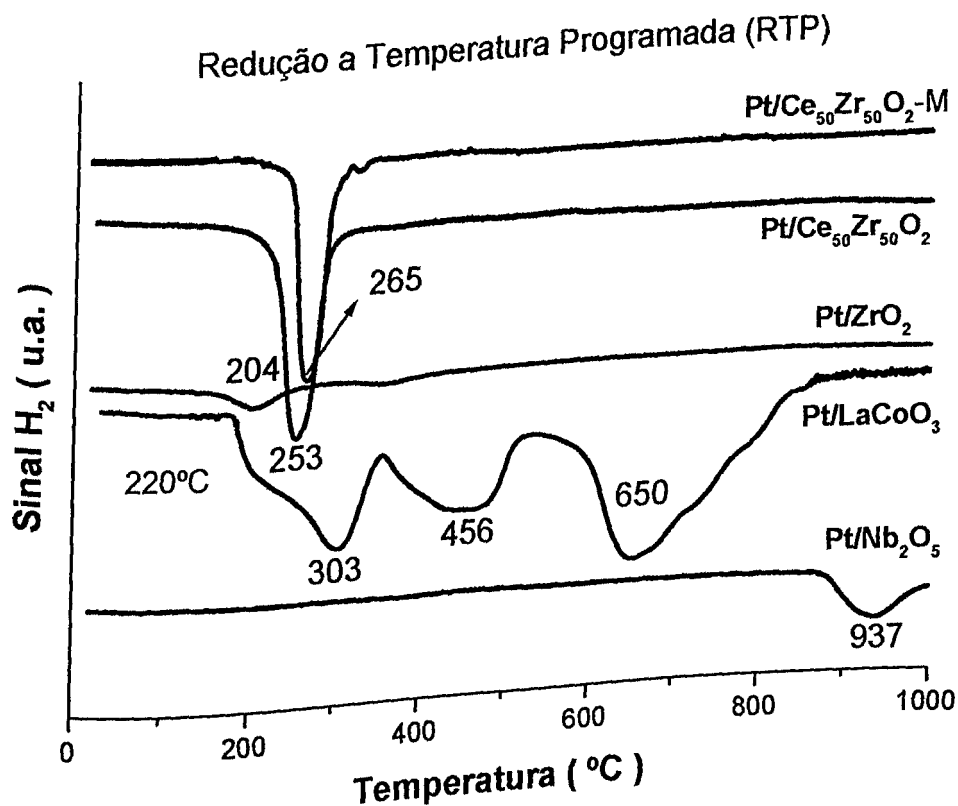


Figura IV.2 – Perfis de RTP

O perfil de RTP do catalisador Pt/ZrO₂ apresenta duas regiões de consumo; uma situada a 204°C e outra a 320°C, que estão relacionadas à redução de PtO₂ e do ZrO₂, segundo [34, 36]. SOUZA et al. [37] verificaram 3 picos: 503, 633 e 798 K. O primeiro atribuído à redução de α-PtO₂ e os dois últimos à redução do ZrO₂. Segundo os autores, após comparação com o perfil de redução do ZrO₂ mássico, verifica-se claramente um deslocamento para temperaturas mais baixas, caracterizando assim o aspecto catalítico do metal na redução parcial do suporte.

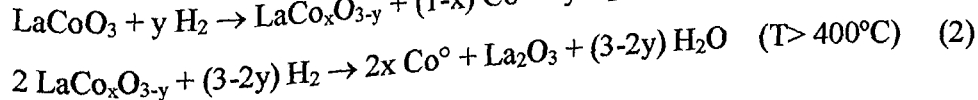
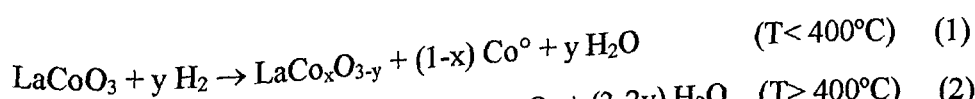
Os catalisadores de platina suportados em CeZrO₂ apresentaram um vale de redução. Aquele suportado no óxido com estrutura mesoporosa apresentou o vale numa temperatura um pouco acima (265°C) daquele preparado por co-precipitação (253°C). Isto demonstra uma maior redutibilidade do último, o que é comprovado pelo maior consumo de H₂ obtido: 890 contra 620 µmoles de H₂ por grama de catalisador.

O excesso de H₂ consumido, muito maior do que o teórico para o óxido de platina, comprova a redução parcial do suporte, tal como observado por [33-35].

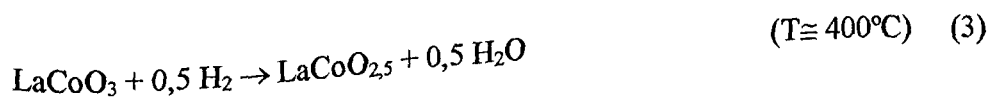
O perfil de redução do catalisador Pt/Nb₂O₅ indica que grande parte da platina já se encontra no estado metálico, mesmo antes da calcinação, uma vez que somente é observado um pequeno vale em torno de 937°C. Isto leva à formação de platina muito pouca dispersa, segundo SOARES [38].

No perfil de redução do catalisador Pt/LaCoO₃ pode-se observar a presença de 3 faixas largas de redução, situadas em torno de 303, 456 e 650°C.

SIS et al. [39] estudaram o processo de redução do LaCoO₃ e propuseram o esquema abaixo:



CRESPIN e HALL [40] verificaram também duas regiões de redução na mesma faixa de temperatura, porém atribuíram a primeira região à seguinte redução:



SIMONOT et al. [41] verificaram três faixas de redução: 380, 450 e 580°C. Eles atribuíram a faixa à mais baixa temperatura à presença de Co_3O_4 e as demais à redução do LaCoO_3 .

Logo, podemos atribuir os dois primeiros vales de redução do nosso perfil a redução preliminar do LaCoO_3 a LaCoO_y , seguida da formação de La_2O_3 e CO . A última região seria característica da redução do La_2O_3 e/ou LaCoO_y [41, 42].

Portanto, os experimentos de RTP revelaram uma maior redutibilidade dos catalisadores suportados na solução sólida dos óxidos de cério e zircônio, principalmente naquele preparado por co-precipitação. A maior estabilidade do CeZrO_2 mesoporoso deve ser devido a uma maior ordenação de sua estrutura porosa. No catalisador Pt/LaCoO_3 verifica-se uma redução quase completa do suporte enquanto que nos demais, suportados em ZrO_2 e Nb_2O_5 , quase nenhuma redução do suporte é notada.

As figuras IV.3 – 6 apresentam os perfis de saída das moléculas de H_2 , CO e CO_2 durante a DTP- CO_2 e a tabela IV.3 o número de moles destas em cada experimento.

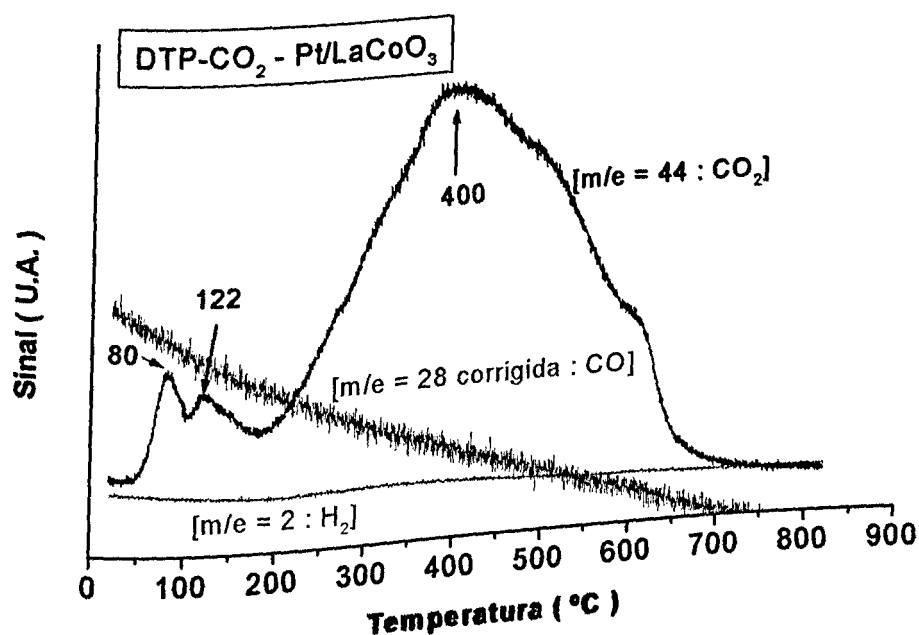


Figura IV.3 – DTP- CO_2 do catalisador Pt/LaCoO_3

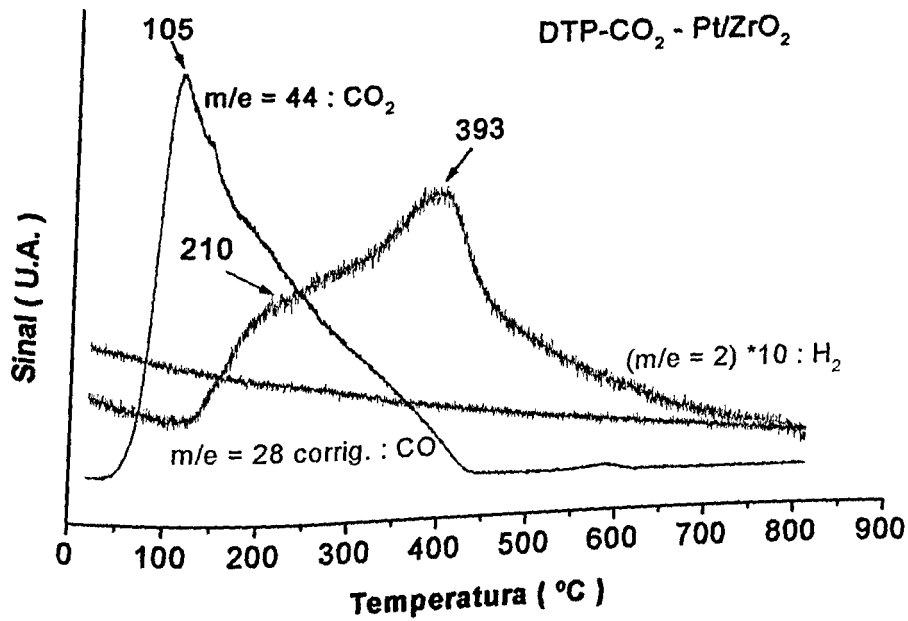


Figura IV.4 – DTP- CO_2 do catalisador Pt/ ZrO_2

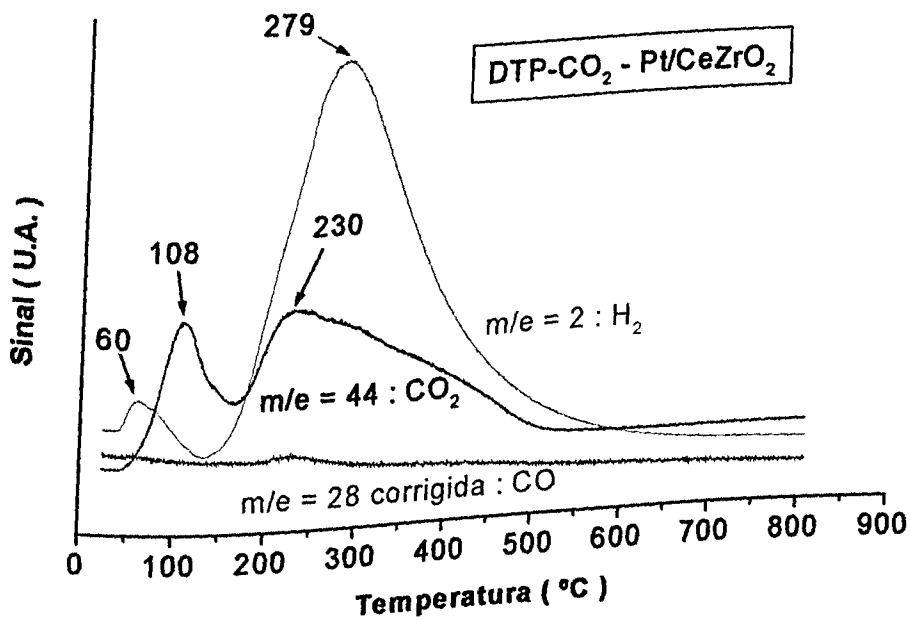


Figura IV.5 – DTP- CO_2 do catalisador Pt/ CeZrO_2

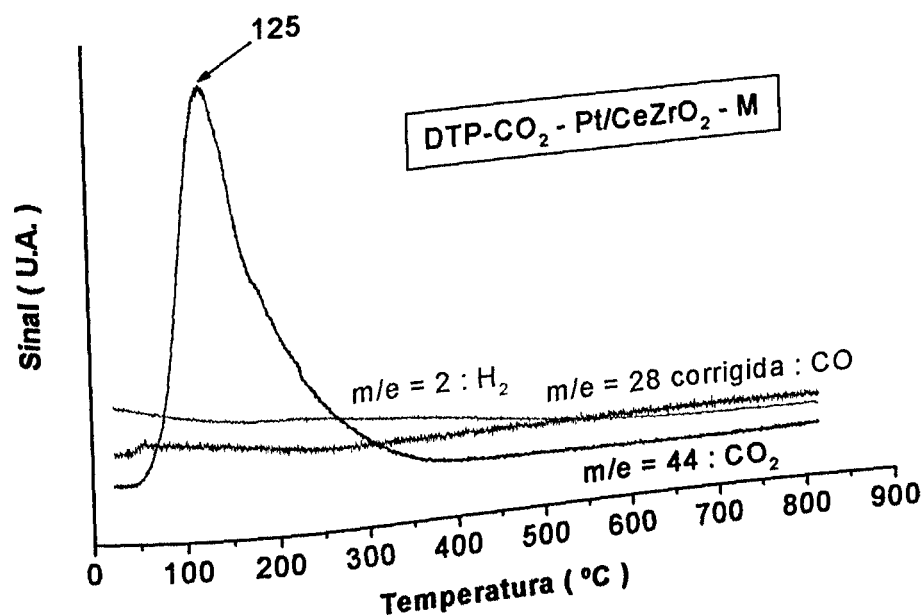
Figura IV.6 – DTP-CO₂ do catalisador Pt/CeZrO₂-M

Tabela IV.3 – Valores obtidos dos perfis de DTP-CO₂

Amostra	μmols desorvidos / g _{cat}		
	H ₂	CO	CO ₂
Pt/CeZrO ₂ -M	1,82	0,76	10,49
	42,64	39,44	37,47
	27,12		99,96
Pt/CeZrO ₂	35,13	zero	72,27
	5,33	zero	4,86
Pt/ZrO ₂	zero	zero	42,18
Pt/LaCoO ₃			zero
Pt/Nb ₂ O ₅	zero	zero	

Na DTP-CO₂ do catalisador Pt/LaCoO₃ verifica-se apenas a dessorção do CO₂ previamente quimissorvido. Esta acontece principalmente à temperatura de 400°C, embora exista ainda pequenos picos de dessorção a temperaturas baixas: 80 e 120°C. Este resultado indica a presença de sítios fortes de quimissorção de CO₂, apesar da baixa área superficial.

Ao analisarmos os perfis na DTP-CO₂ do catalisador Pt/ZrO₂, observa-se a presença de um pico de dessorção de CO₂ a 105°C com uma longa cauda até 400°C e um largo, embora muito pouco intenso, pico de dessorção de H₂ situado a 393°C com um ombro a 210°C. Este resultado

indica a presença de sítios fracos de quimissorção de CO_2 , entretanto em maior número do que aqueles fortes observados em Pt/LaCoO_3 . Como nenhuma outra molécula é dessorvida com o H_2 , este pode ser atribuído a uma pequena estocagem de H_2 por parte do catalisador durante o processo de redução.

A figura IV.5 mostra a DTP- CO_2 do catalisador Pt/CeZrO_2 . Nesta observa-se a presença de um pico intenso de dessorção de CO_2 a 279°C e um pequeno a 60°C . Verifica-se ainda a dessorção de uma considerável quantidade de H_2 a uma temperatura um pouco menor do que a de dessorção de CO_2 . Tal dessorção é acompanhada por uma pequena dessorção de CO . Há ainda uma dessorção de H_2 a uma temperatura mais baixa, 108°C , característica de dessorção de H_2 quimissorvidos em superfícies metálicas [38].

Uma mudança drástica é observada quando comparamos os perfis das DTP- CO_2 dos catalisadores suportados em CeZrO_2 . Observa-se que naquele suportado no óxido mesoporoso, a quantidade de CO_2 quimissorvido é menor e mais fraco, com único pico situado a 125°C . Além disso, nenhum pico de H_2 nem de CO são observados.

Perfis de DTP- CO_2 de catalisadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ZrO_2 foram obtidos por NAGAOKA et al. [43] com o objetivo de mostrar que espécies de carbonato, formadas durante a quimissorção de CO_2 , dessorvem a temperaturas inferiores a 800°C , nestes catalisadores, a 573 e 725 K, respectivamente.

SOUZA et al. [37] analisaram a natureza das espécies adsorvidas de CO_2 , e as respectivas estabilidades, em catalisadores Pt/ZrO_2 reduzido a 773 K. Eles verificaram a presença de espécies carbonatos, carbonatos bidentados e hidrogeno-carbonatos. Estas últimas são facilmente dessorvidas enquanto que as primeiras podem ser mais estáveis. Além disso, verifica-se que a estabilidade destas primeiras é maior sem a presença do metal, ou seja, o CO_2 é mais facilmente dessorvido na presença da platina.

Em resumo, segundo os autores, o CO_2 adsorve como espécies carbonatos em centros Zr^{+n} do catalisador Pt/ZrO_2 a temperatura ambiente. À medida que a temperatura aumenta estas espécies são ativadas e migram para a partícula metálica, onde são dessorvidas na forma de CO . Logo, os autores concluem que a ativação do CO_2 sobre catalisadores de óxido de zircônio envolve o suporte e sítios interfaciais.

Podemos então concluir que a grande dessorção de CO verificada no catalisador Pt/CeZrO_2 deve-se a presença de uma quantidade de sítios interfaciais entre a platina e o suporte

e, uma vez que esta foi muito maior do que no catalisador Pt/ZrO_2 , que tal dessorção é facilitada quando os sítios do suporte apresentam vacâncias de oxigênio – o que está de acordo com os resultados de RTP. Entretanto, no catalisador com maior área superficial, onde imaginava-se existir maior quantidade de sítios interfaciais, observa-se apenas a dessorção de CO_2 e de H_2 ; talvez pelo fato de não existir muitas vacâncias de oxigênio nos sítios interfaciais, o que é comprovado também pelo RTP.

Por outro lado, há uma dessorção de CO_2 a alta temperatura, característica somente de suportes que contêm sítios básicos fortes, tal como foi observado em ROH *et al.* [12]. Neste, sítios básicos de $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ propiciam dessorção de CO_2 a alta temperatura, tal como sítios redox do tipo CeZrO_2 .

Logo sítios redox e básicos (como em Pt/LaCoO_3) propiciam dessorção de CO_2 a temperaturas que estão relacionadas com as respectivas forças e, no caso dos sítios redox, se estes apresentam vacâncias na vizinhança de sítios metálicos o CO_2 é dessorvido na forma de CO ou de CO_2 e H_2 , resultantes da decomposição de carbonatos e hidrogeno-carbonatos.

Como nenhuma dessorção de CO_2 foi verificada no catalisador $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$, conclui-se que não há nem sítios básicos nem redoxes neste.

Os resultados de DTP-CO são mostrados nas figuras IV.7, IV.8 e IV.9 e as quantidades de CO , CO_2 e H_2 que saem no efluente destes experimentos são apresentadas na tabela IV.4.

Tabela IV.4 - Valores obtidos dos perfis de DTP-CO

	H_2	$\mu\text{mols dessorvidos / g}_{\text{cat}}$		Dispersão (%)
		CO	CO_2	
$\text{Pt/Ce}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_2$	zero	2,28	0,64	28
		7,25		
$\text{Pt/Ce}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_2\text{-M}$	(*)	9,81	12,11	61
		1,51		
Pt/ZrO_2	17,97	2,32	3,46	43
		4,85	6,07	

(* não foi mensurado)

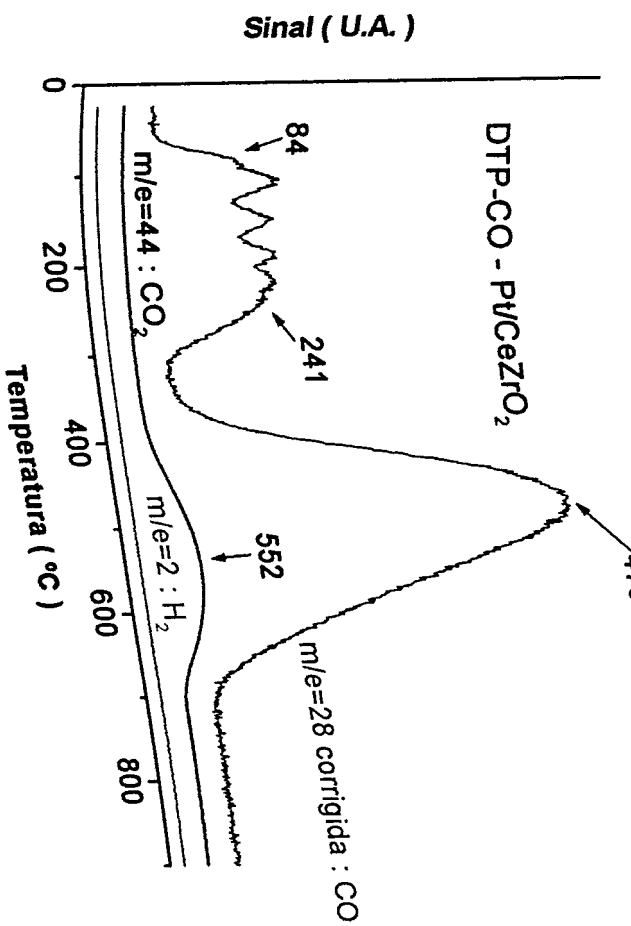


Figura IV.8 – DTP-CO do catalisador Pt/CeZrO_2

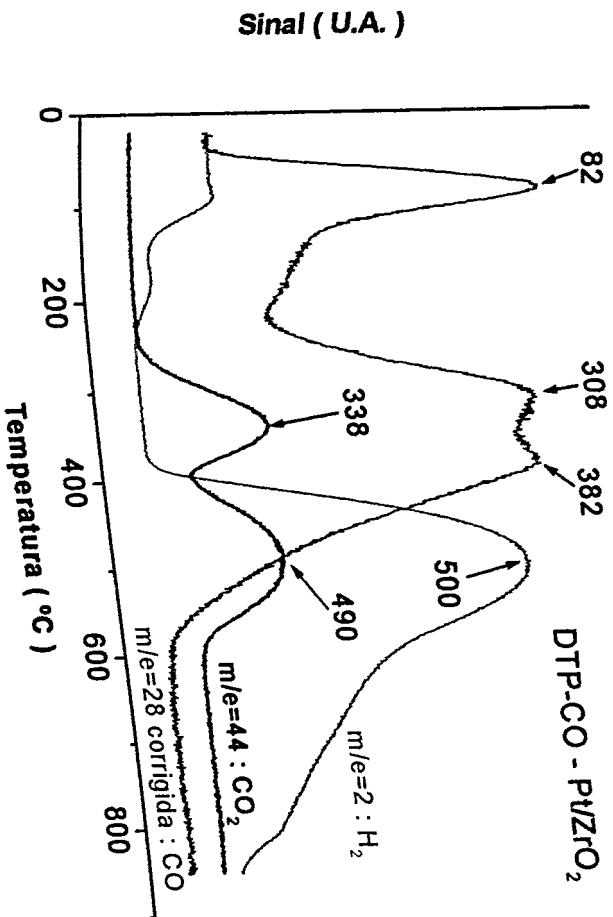


Figura IV.7 – DTP-CO do catalisador Pt/ZrO₂

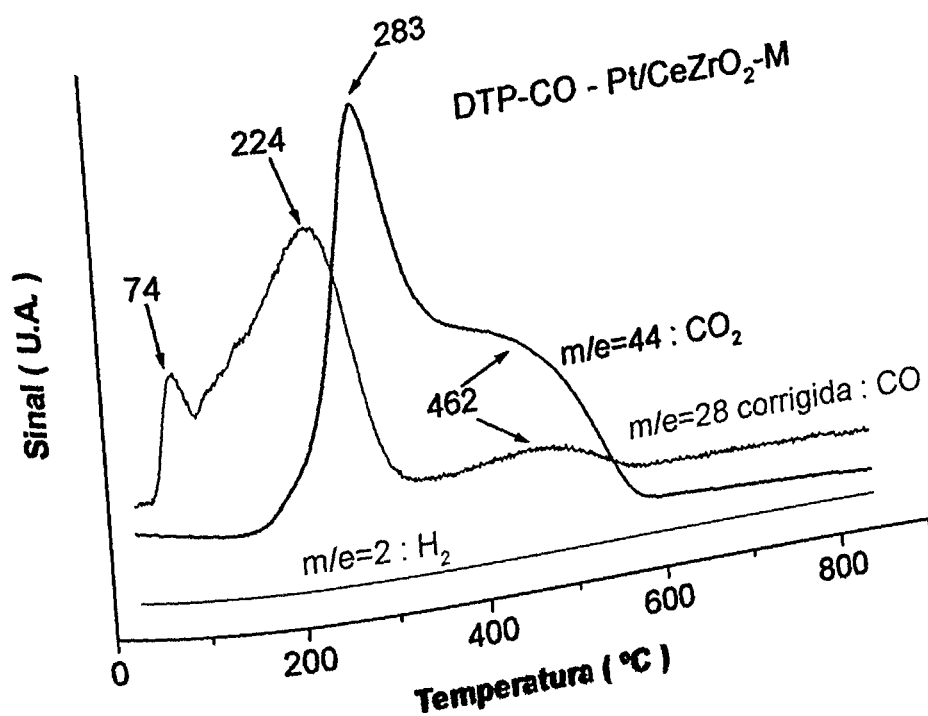


Figura IV.9 – DTP-CO do catalisador $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M}$

Inicialmente, verifica-se a ausência de moléculas de CO ou CO_2 durante a DTP-CO dos catalisadores $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ e Pt/LaCoO_3 . Isto demonstra que a platina está muito pouco dispersa, quase na forma mássica, nestes catalisadores.

Os perfis de DTP-CO dos demais catalisadores apresentam sempre duas regiões de dessorção de CO: uma abaixo de 300°C e outra acima de 300°C . Em todos eles observa-se também a formação, ou saída, de CO_2 e H_2 , com diferentes intensidades, porém a temperaturas acima de 200°C .

HOLMGREN e ANDERSSON [44] verificaram também duas regiões de dessorção de CO, dividida pela temperatura de 300°C , durante a DTP-CO do catalisador Pt/CeO_2 . Os autores atribuíram a dessorção de CO a temperaturas mais baixa ao CO quimissorvido na platina metálica e aquela a temperatura mais elevada, ao CO quimissorvido na interface Pt-cério, o que acarretaria um consumo mais elevado. Os autores também observaram a formação de CO_2 que seria originado a partir da reação entre o CO e o oxigênio do suporte.

A formação de CO_2 é observada durante os experimentos de DTP-CO dos catalisadores Pt/ZrO_2 e $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M}$, com picos de dessorção situados a 338 e 490°C, no primeiro, e 283 e 462°C (ombro) no segundo. Por outro lado, quase nenhuma dessorção de CO_2 é observada na DTP-CO do catalisador Pt/CeZrO_2 . Estes resultados parecem estar de acordo com o grau de redução, ou melhor, com a redutibilidade obtida durante a RTP. Isto é, quanto maior o consumo de H_2 obtido na RTP, menor a quantidade de oxigênio disponível na interface metal-suporte para que durante a dessorção de CO, este não reaja formando CO_2 . Tal comportamento também foi observado por OLIVEIRA *et al.* [34] em sistema semelhante ao desta dissertação. Vale ressaltar ainda que a saída de CO_2 é sempre acompanhada por uma dessorção de H_2 , apesar de não ter sido medido no catalisador $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M}$.

No perfil de dessorção de CO do catalisador Pt/ZrO_2 , verifica-se a presença de picos a temperatura de 82°C e de dois conjugados a 308 e 382°C. O perfil obtido por OLIVEIRA *et al.* [45] com um catalisador Pt/ZrO_2 foi muito semelhante ao nosso porém, os picos que são atribuídos à interface metal-suporte (HOLMGREN e ANDERSSON [44]) situavam-se a temperaturas mais elevadas, 500 e 616°C. SOUZA *et al.* [37], mediante espectroscopia de infravermelho de CO adsorvido no catalisador Pt/ZrO_2 reduzido a 500°C, verificaram a presença de espécies adsorvidas de CO em sítios catiônicos (Zr^{+4} ou Zr^{+3}). Esta adsorção, segundo os autores, envolveria uma doação do tipo σ do CO a sítios catiônicos superficiais insaturados, agindo estes portanto, como centros ácidos de Lewis. Os autores também verificaram uma intensa banda a 2130 cm^{-1} que atribuíram à quimissorção do CO na interface Pt-ZrO_2 , isto é, em sítios de platina fortemente interagido com a ZrO_2 .

Logo, pode-se concluir que a quimissorção de CO acontece preferencialmente em sítios de platina isolados ou fortemente interagidos com o suporte. Estes proporcionaram picos de dessorção a temperaturas abaixo e acima de 300°C, respectivamente. Esta conclusão serve como base para considerarmos que todo o CO quimissorve em um sítio de platina e numa estequiometria 1CO/1Pt. Tal conclusão também foi obtida e/ou considerada em PERRICHON *et al.* [46] e MATTOS *et al.* [36].

Com isto, calcula-se a dispersão da platina obtendo-se os valores que estão apresentados na tabela IV-4, compatíveis com os valores obtidos por PERRICHON *et al.* [46] porém, superiores àqueles obtidos por MATTOS *et al.* Tal discrepância deve-se provavelmente a uma

maior área superficial dos suportes preparados nesta dissertação, uma vez que o método de preparo e/ou a temperatura de calcinação forma diferentes.

A figura IV.10 apresenta a conversão de CH_4 obtida pelos catalisadores ao longo da reação de oxidação parcial do metano, a 800°C e pressão atmosférica utilizando uma mistura reacional $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ com uma velocidade espacial (GHSV) de $180 \text{ mL/min} / 12 \text{ mg}$ de catalisador (aproximadamente de 180000 h^{-1} e tempo de contato ou espacial de 20 ms).

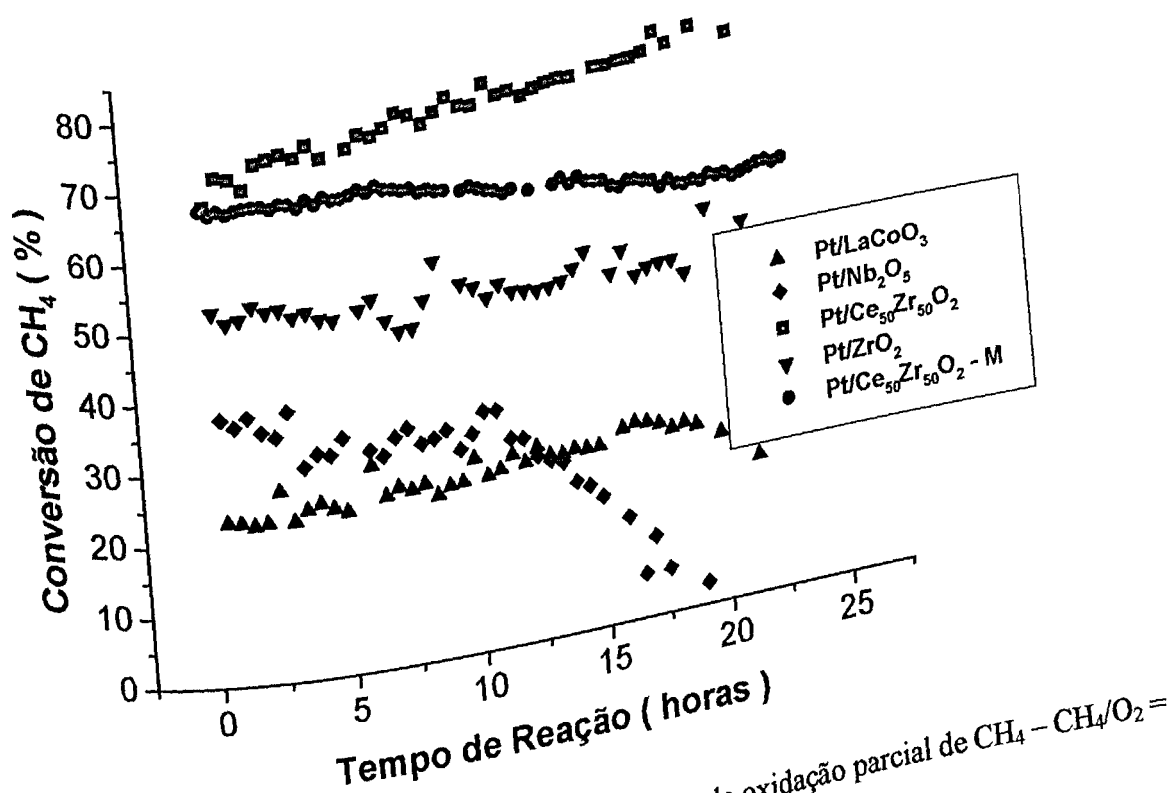


Figura IV.10 – Perfis de conversão de metano na reação de oxidação parcial de $\text{CH}_4 - \text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ - $T = 800^\circ\text{C}$ - GHSV = $180 \text{ (mL/min)}/12\text{mg cat}$.

Observa-se uma certa estabilidade para todos os catalisadores ao final das primeiras 20 horas de reação, exceto para $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ que desativa completamente durante este tempo. Verifica-se ainda o consumo completo do oxigênio alimentado e uma reatividade que decresce na seguinte ordem, segundo a conversão final de metano obtida:

$\text{Pt/CeZrO}_2 (75\%) > \text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} (60\%) > \text{Pt/ZrO}_2 (50\%) > \text{Pt/LaCoO}_3 (20\%)$

Tais conversões estão acima daquelas obtidas por MATTOS et al. [27] quando comparamos catalisadores similares, apesar de termos realizado a reação em tempo espacial

inferior. Desta forma realizamos a reação de oxidação parcial, usando alguns catalisadores em um tempo de contato maior e verificamos uma diminuição da conversão e uma maior desativação para o catalisador Pt/ZrO_2 , vide figura IV.11.

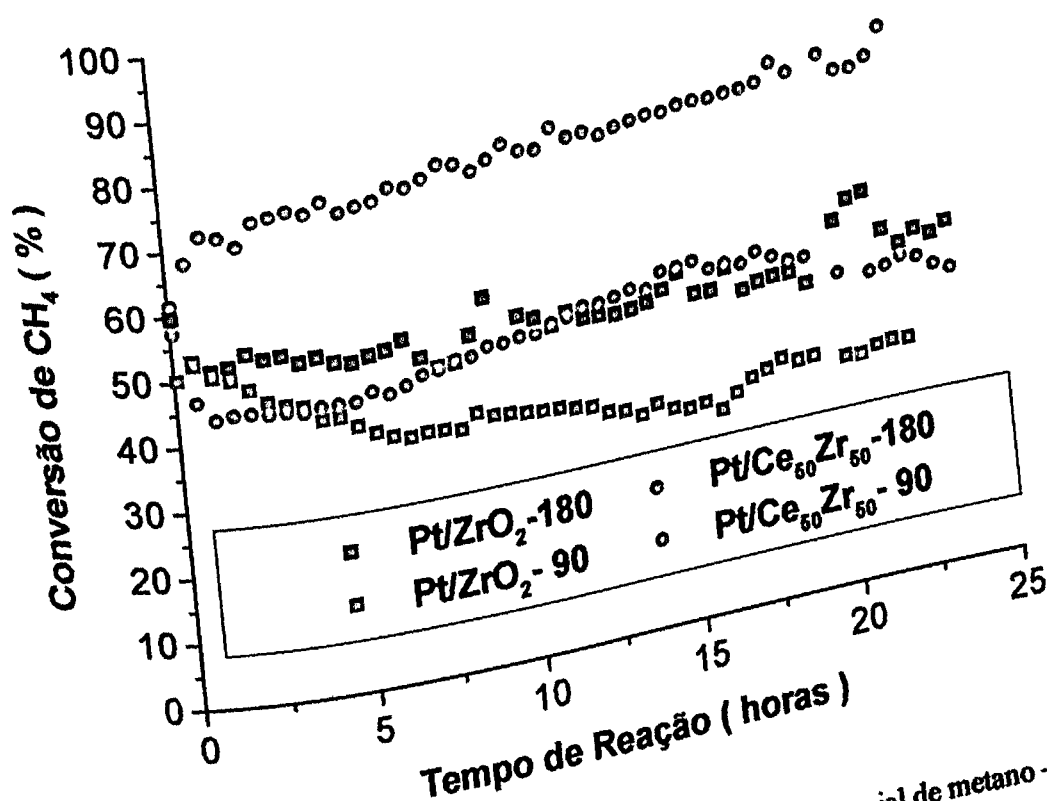


Figura IV.11 – Perfis de conversão de CH_4 na reação de oxidação parcial de metano – $CH_4/O_2 = 2/1$ – $T = 800^\circ C$ – $GHSV = 180$ (mL/min)/12mg cat. – Influência do GHSV.

Este comportamento de aumento de conversão com o aumento da velocidade espacial foi observado anteriormente e explicado por uma possível mudança no mecanismo da reação [21-23] e/ou na existência de pontos quentes [19], uma vez que no mecanismo mais aceito para esta reação, verifica-se a existência preliminar de uma reação extremamente exotérmica de combustão do metano seguida das reformas com CO_2 e H_2O , produtos primários formados do metano não reagido [8, 9, 27].

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Analisando a evolução do rendimento a CO_2 , expresso pela razão entre as seletividades a CO_2 e a soma desta com a de CO , mostrada na figura IV.12, verifica-se uma ordem inversa daquela observada para a conversão de metano. Ou seja, a ordem de magnitude se inverte. Em outras palavras, o melhor catalisador de oxidação leva a uma maior produção de CO e o pior produz muito CO_2 como subproduto, como se não tivesse a capacidade de transformar o CO_2 a CO .

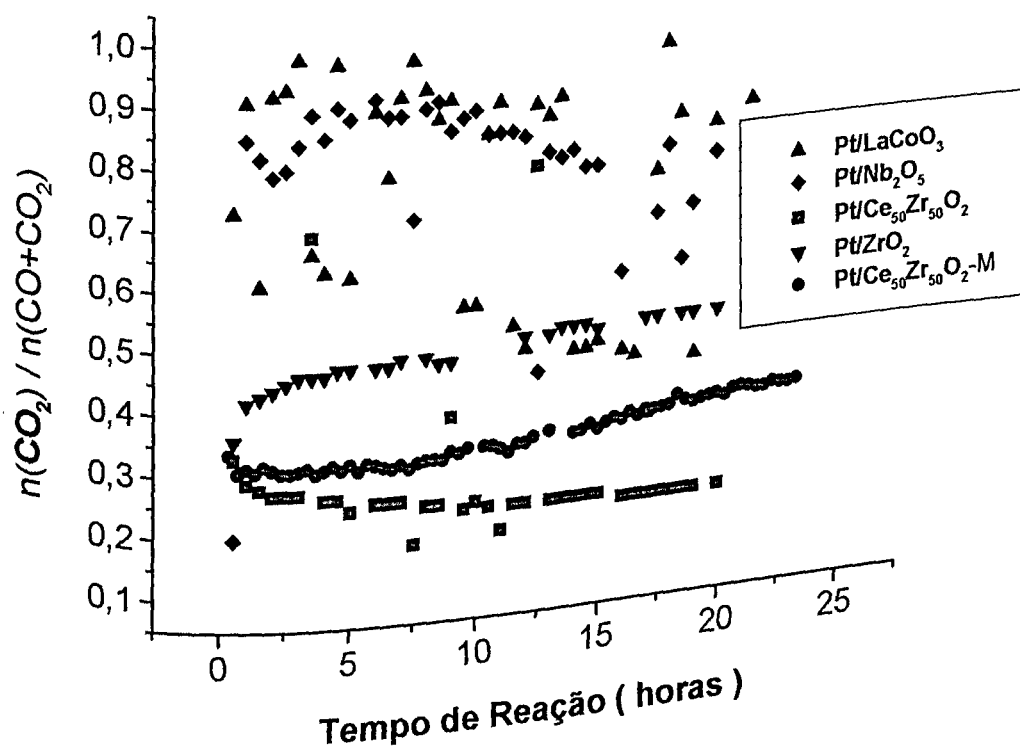


Figura IV.12 – Perfis da razão entre a seletividade a CO_2 e a soma desta com a de $\text{CO} - \text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1 - T = 800^\circ\text{C} - \text{GHSV} = 180 \text{ (mL/min)/12mg cat}$

Tal comportamento também foi observado por MATTOS et al. [27, 28] que atribuíram este ao mecanismo em duas etapas – combustão seguida de reforma seca e a vapor.

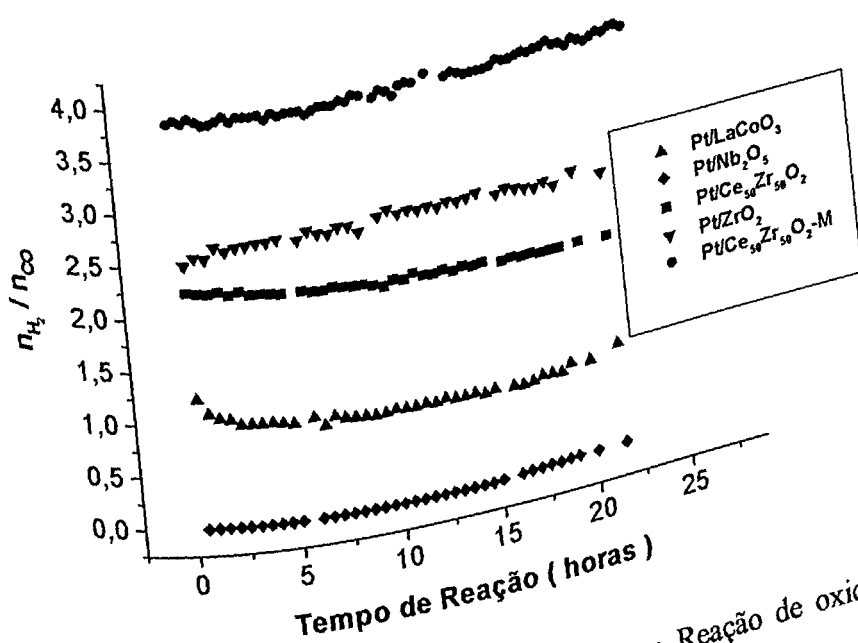
A capacidade de converter CO_2 numa suposta segunda etapa de reação e conseqüentemente a eficiência do catalisador na oxidação parcial podem ser comparadas com a evolução da quantidade de sítios básicos e/ou redox obtidas nos experimentos de DTP- CO_2 . Ou seja, quanto maior a quimissorção de CO_2 , maior será a eficiência na reação.

Capítulo IV - Resultados e Discussão

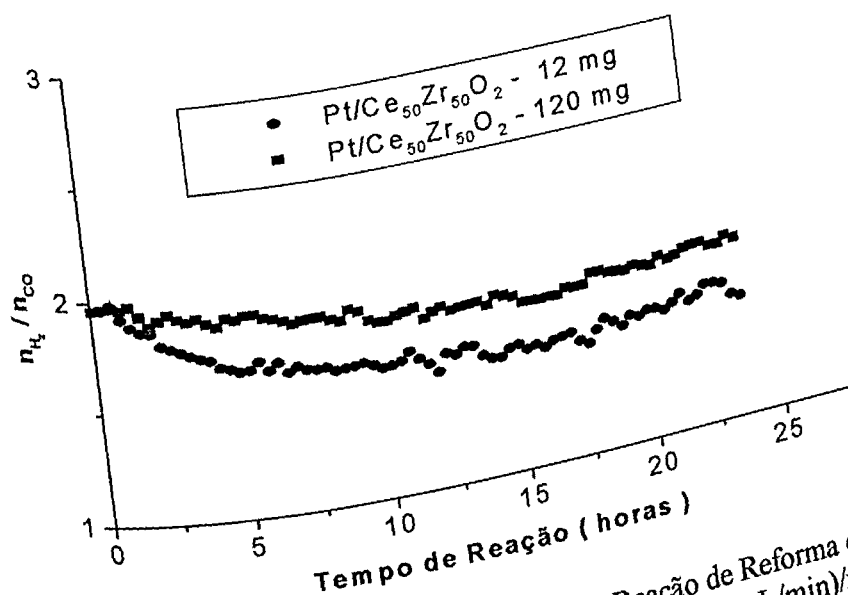
Entretanto, sabe-se que a etapa controladora do processo é uma pirólise do metano sobre a superfície metálica [7, 24, 25] e portanto poderia-se correlacionar a evolução do processo com a dispersão do sítio metálico. Todavia, não se verifica que o catalisador com platina mais dispersa seja o mais ativo. É importante sim, que na vizinhança desta platina exista sítios do suporte, ou seja, sítios interfaciais, e que estes contenham vacâncias de oxigênio.

Em resumo, o balanço entre sítios metálicos dispersos e sítios redox com vacâncias de oxigênio na vizinhança deste determina a eficiência do catalisador na reação em questão.

A importância deste equilíbrio pode ser atestada pelos valores da razão H_2/CO obtidos por estes seja com GHSV de $180000h^{-1}$ ou de $18000h^{-1}$, mostrados nas figuras IV.13 e IV.14, respectivamente. Observa-se valor muito elevado quando o catalisador apresenta maior quantidade de sítios metálicos (maior dispersão) do que os sítios redox, como pode ser visto no perfil do catalisador Pt/CeZrO₂-M. Por outro lado, aquele que apresentou uma considerável quantidade de sítios de quimissorção do CO₂ e uma baixa dispersão da platina, apresentou um menor valor na razão H_2/CO . De acordo com BRADFORD e VANNICE valores baixos da razão H_2/CO podem ser atribuídos a uma maior contribuição da reação reversa de deslocamento (RWGS), $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$, que é favorecida segundo estes, a baixas conversões. De fato o catalisador que apresentou menor conversão foi aquele com menor razão H_2/CO (LaCoO₃).



Figuras IV.13 - Perfis da razão H_2/CO obtidas na Reação de oxidação parcial do metano - $CH_4/O_2 = 2/1$ - $T = 800^\circ C$ - GHSV = 180 (mL/min)/12mg cat



Figuras IV.14 - Perfis da razão H_2/CO obtidas na Reação de Reforma do Metano com CO_2 e $H_2O - CH_4/H_2O/CO_2 = 3/2/1 - T = 800^\circ C - GHSV = 180 \text{ (mL/min)/xmg cat} -$ Influência do GHSV no cat. $Pt/CeZrO_2$

Tal paralelismo entre queda de conversão e diminuição da razão H_2/CO também pode ser vista quando analisarmos a oxidação em diferentes GHSV, vide figura IV.14.

Logo, no catalisador onde há um maior equilíbrio entre sítios metálicos e redox interfaciais, verifica-se razões H_2/CO mais próximas do valor desejado e teórico da oxidação parcial que é igual a 2. Tal catalisador apresenta a melhor eficiência e estabilidade. Este mesmo resultado foi obtido por MATTOS et al. [28].

Com o objetivo de verificarmos e comprovarmos o mecanismo de duas etapas para a oxidação parcial do metano, realizamos a reação de reforma do metano com CO_2 e H_2O na mesma temperatura, pressão e GHSV da oxidação e com uma razão de carga própria ao valor que seria após o consumo total de todo o oxigênio na primeira etapa num processo de combustão - $CH_4/H_2O/CO_2 = 3/2/1$. As figuras IV.15, IV.16 e IV.17 mostram os resultados obtidos.

Verifica-se nesta reação que a conversão de todos os catalisadores ativos cai lentamente com o tempo, considerando o mesmo tempo reacional do que a oxidação. Somente os catalisadores $Pt/CeZrO_2-M$, $Pt/CeZrO_2$ e Pt/ZrO_2 apresentam atividades cujas magnitudes decrescem na ordem apresentada.

Capítulo IV - Resultados e Discussão

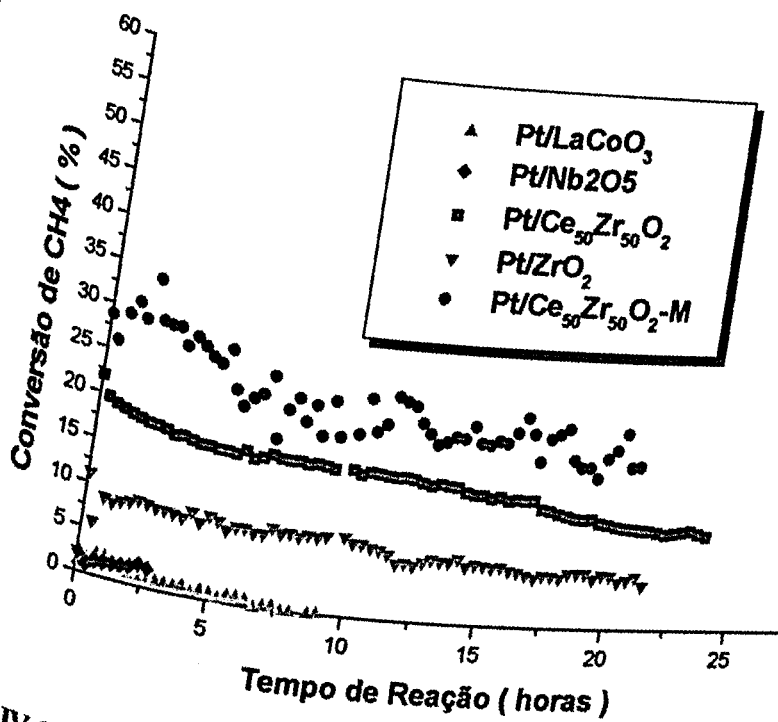


Figura IV.15 – Perfis de conversão de CH_4 na Reação de Reforma do Metano com CO_2 e H_2O – $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 3/2/1$ – $T = 800$ oC GHSV = 180 (mL/min)/12mg cat.

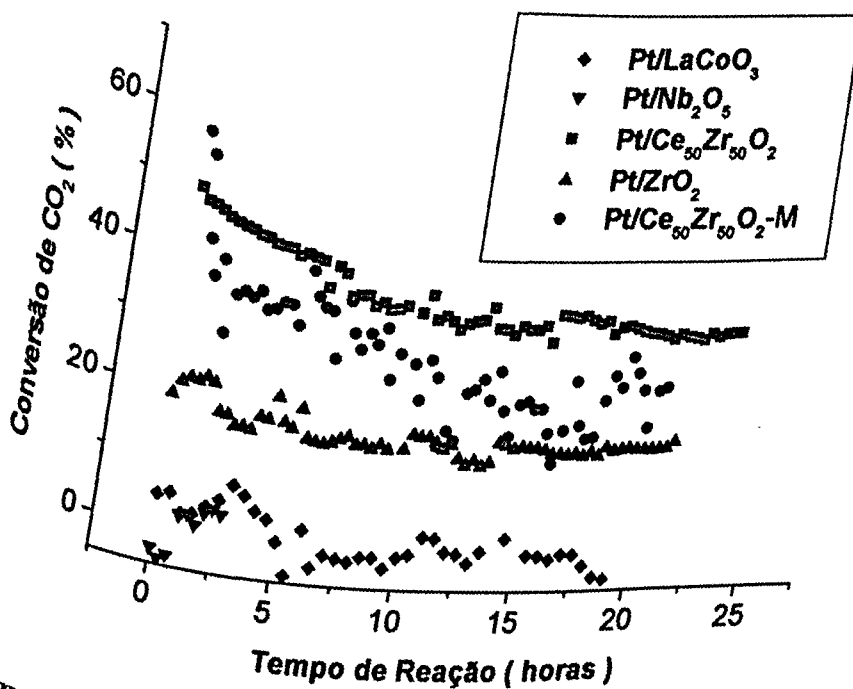


Figura IV.16 – Perfis de conversão de CO_2 na Reação de Reforma do Metano com CO_2 e H_2O – $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 3/2/1$ – $T = 800$ oC GHSV = 180 (mL/min)/12mg cat.

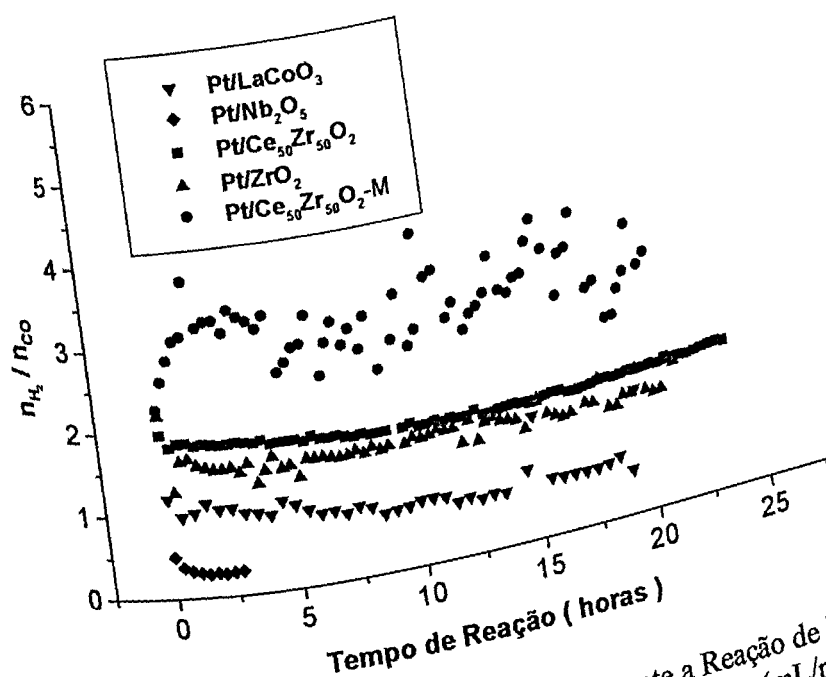
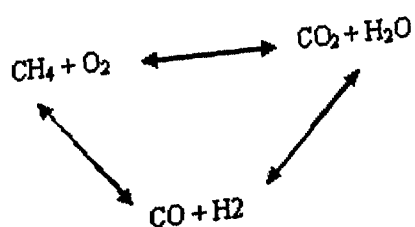


Figura IV.17 – Perfis da razão H_2/CO obtida durante a Reação de Reforma do Metano com CO_2 e $H_2O - CH_4/H_2O/CO_2 = 3/2/1 - T = 800$ oC GHSV = 180 (mL/min)/12mg cat.

Observa-se que na reação de reforma o catalisador $Pt/LaCoO_3$ desativa nas primeiras 20 horas tal como o catalisador Pt/Nb_2O_5 . Entretanto, este deveria apresentar atividade caso o mecanismo da oxidação fosse exclusivamente em duas etapas, pois a etapa mais lenta seria aquela relativa a reforma.

Experimento parecido foi também realizado por LAPSZEWICZ et al. [25] onde os resultados apontaram para mesma observação: existem catalisadores que são ativos para a oxidação parcial do metano e não são ativos para a reforma seca (com CO_2) e a vapor (com H_2O), tal como o $Pt/LaCoO_3$. Isto nos leva a concluir que a oxidação parcial do metano pode ser representada por uma composição entre os mecanismos direto, onde o CO é o produto primário [11, 25, 21-23], e indireto, onde há formação de CO_2 e H_2O previamente antes da formação do gás de síntese. Esta combinação poderia ser representada por um mecanismo triangular:



Naturalmente, o caminho preferencial dependerá das condições reacionais e da natureza do catalisador empregado. No estudo realizado nesta dissertação as condições são favoráveis termodinamicamente ao caminho indireto e portanto, quando foram utilizados catalisadores contendo sítios para ambas as reações – combustão e reforma – este provavelmente foi utilizado preferencialmente.

Vale notar que a magnitude das conversões obtidas relacionando-se perfeitamente à dispersão da platina existente e que a conversão de CO_2 , figura IV.16, relacionou-se a evolução dos sítios de dessorção de CO_2 .

Isto demonstra a natureza do mecanismo bifuncional presente nas reformas, como foi apontado em NORONHA et al. [47].

Vale ressaltar também que as razões H_2/CO obtidas nesta reação (figura IV.17) foi coerente com a dispersão da platina, o número de sítios redox observados e a magnitude das conversões obtidas – quanto maiores o primeiro e o último e menor o segundo, maior será a razão obtida.

Novamente, o balanço entre os sítios é fundamental, tal como na oxidação para que a razão H_2/CO também atinja o valor desejado ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$).

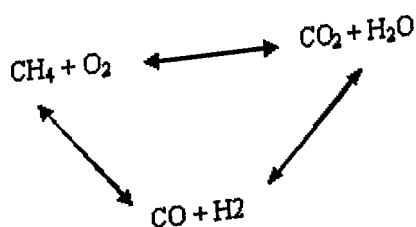
CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- A incorporação de platina não acarreta nenhuma mudança na cristalinidade das amostras de um mesmo suporte. As principais fases cristalinas presentes nos catalisadores são LaCoO_3 com estrutura perovskita, Nb_2O_5 T e TT, ZrO_2 monoclinico e CeZrO_2 cúbico, um pouco menos cristalino naquele com estrutura mesoporosa.
- Os experimentos de RTP revelaram que a redutibilidade dos catalisadores seguiu a seguinte ordem: $\text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/LaCoO}_3 > \text{Pt/ZrO}_2 > \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$
- Os resultados de DTP- CO_2 revelaram que quanto maior for a quantidade de sítios básicos ou redox presentes nos catalisadores, maior será a quantidade de CO_2 quimissorvida e que a força destes levarão a uma dessorção a temperaturas mais elevadas. Além disso, verificou-se que a presença de sítios redox na vizinhança de sítios metálicos leva a uma dessorção de CO e/ou H_2 devido, provavelmente, à decomposição de espécies carbonatos e hidrogeno-carbonatos. Conclui-se também que a presença dos sítios básicos está relacionada com a redutibilidade observada nos experimentos de RTP.
- A quimissorção de CO acontece preferencialmente em sítios de platina isolados ou fortemente interagidos com o suporte. Estes proporcionam picos de dessorção a temperaturas abaixo e acima de 300°C , respectivamente. Aqueles referentes aos sítios interfaciais podem ainda proporcionar o aparecimento de CO_2 , caso o suporte tenha ainda oxigênio removível em sua estrutura que não tenha sido retirado durante sua redução, como mostrou a evolução do DTP- CO com a redutibilidade obtida durante os experimentos de RTP.
- A quimissorção de CO acontece sobre a platina numa estequiometria 1:1, levando a dispersões: $\text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} (61\%) > \text{Pt/ZrO}_2 (43\%) > \text{Pt/CeZrO}_2 (28\%) \gg \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 \cong \text{Pt/LaCoO}_3 \cong \text{zero}$.
- Os perfis de conversão de metano na reação de oxidação parcial decresceram na seguinte ordem: $\text{Pt/CeZrO}_2 > \text{Pt/CeZrO}_2\text{-M} > \text{Pt/ZrO}_2 > \text{Pt/LaCoO}_3 > \text{Pt/Nb}_2\text{O}_5 \cong \text{zero}$. Tal

evolução correlacionou-se perfeitamente com a quantidade de sítios redox mas sobretudo, pelo balanço deste e os sítios metálicos na interface.

- O balanço equilibrado entre estes, levou à formação de gás de síntese numa razão próxima à ideal para SFT ($H_2/CO = 2$), para o catalisador $Pt/CeZrO_2$.
- A oxidação parcial do metano à gás de síntese segue provavelmente um esquema de mecanismo com estrutura triangular onde, dependendo das condições de alimentação e da natureza do catalisador empregado, a formação de CO pode se dar direta ou indiretamente, representado a seguir:



- A reação de reforma do metano com CO_2 e H_2O revelou que somente catalisadores “balanceados”, ou seja, com a presença de sítios metálicos relativamente dispersos na vizinhança de sítios redox, podem proporcionar a formação de gás de síntese na razão apropriada à $SFT = 2$.

SUGESTÕES

Foi preparado um catalisador mesoporoso com maior número de sítios redox, uma vez que testes preliminares deste revelaram altíssima conversão com razão H_2/CO próxima a 2. Logo, sugere-se que demais testes catalíticos e de caracterização sejam feitos para comprovar este e, caso a PETROBRAS deseje, patentear-lo.

Caracterizações mediante IV-CO e XPS após a redução dos catalisadores $Pt/CeZrO_2$ seguido de quimissorção e DTP de CO_2 e CO/CO_2 podem revelar melhor a natureza dos sítios envolvidos, esclarecendo ainda mais a(s) etapa(s) controladora(s) do mecanismo reacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SATTERFIELD, C.N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. McGraw-Hill, New York, 1991;
- 2- PETERSEN, K.A.; HANSEN, J.H.B.; CHRISTENSEN, T.S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P.S.; NIELSEN, C.S.; MADSEN, S. E. L. W.; NIELSEN, J. R. R. Technologies for Large-Scale Gas Conversion. Applied Catalysis A: General, 2001, v.221, 379-387;
- 3- DYBKJAER, I. and CHRISTENSEN, T.S. Syngas for Large Scale Conversion of Natural Gas to Liquid Fuels. HALDOR TOPSOE A/S. Elsevier Science B.V., 2001;
- 4- BHARADWAY, S. S. and SCHMIDT, L. D. Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas. Fuel Processing Technology, 1995, v. 42, 109-127;
- 5- PETERSEN, K.A.; CHRISTENSEN, T.S.; NIELSEN, C.S.; DYBKJAER, I. Recent Developments in Autothermal Reforming and Pre-reforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications. Fuel Processing Technology, 2003, v. 83, 253-261;
- 6- WAKATSUKI, T.; MORITA, Y.; OKADO, H.; INABA, K.; HIRAYAMA, H.; SHIMURA, M.; KAWAZUISHI, K.; IWAMOTO, O. and SUZUKI, T. Development of a High Efficiency GTL Process Based on CO₂/Steam Reforming of Natural Gas Slurry Phase FT Synthesis. Elsevier Science B.V., 2001;
- 7- AGHALAYAM, P.; PARK, Y. K.; FERNANDES, N.; PAPAVASSILIOU, V.; MHADESHWAR, A. B. and VLACHOS, P.G. A C1 Mechanism for Methane Oxidation on Platinum. Journal of Catalysis, 2003, v. 213, 23-38;
- 8- TOMISHIGE, K.; KANAZAWA, S.; SUZUKI, K.; ASADULLAH, M.; SATO, M.; IKUSHIMA, K. and KUNIMORI, K. Applied Catalysis, 2002, v. 233, 35-44;

- 9- ZHU, J.; ZHANG, D. and KING, K.D. Fuel, 2001, V. 80, 899-905;
- 10- ROH, H.S.; JUN, K.W.; DONG, W.S.; CHANG, J.S.; PARK, S.E.; JOE, Y.I.; Highly Active and Stable Ni/Ce-ZrO₂ Catalyst for H₂ Production from Methane, Journal of Molecular Catalysis A, 2002, v.181, 137-142;
- 11- PRETTRE, M.; EICHNER, C. and PERRIN, M. The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 43, 335-340;
- 12- HUSZAR, K.; RACZ, G. and SZEKELY, G. Investigation of the Partial Catalytic Oxidation of Methane, I. conversion rates in a single-grain reactor. Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 1971, v. 70, 287-299;
- 13- DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M. P.; KHARAS, K. C. C. and LUNSFORD, J. H. Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a Ni/Al₂O₃ Catalyst. J. Catal., 1991, v. 132, 117-127;
- 14- GAVALAS, G. R.; PHICHITCUL, C. and VOECKS, G. E. Structure and Activity of NiO/ α -Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ Calcined at High Temperatures, I. Structure, II. Activity in the Fuel Rich Oxidation of Methane. J. Catal., 1984, v. 88, 54-64;
- 15- BLANKS, R. F.; WITTRIG, T. S. and PETERSON, D. A. Bidirectional Adiabatic Synthesis Gas Generator. Chem. Eng. Sci., 1990, v. 45, 2407-2413;
- 16- SHEN, S.; PAN, Z.; DONG, C.; JIANG, Q.; ZHANG, Z.; YU, C. A Novel Two-stage Reactor Process for Catalytic Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Elsevier Science B.V.; 6th Natural Gas Conversion Symposium, Alaska/USA, 2001; CD-ROM;

- 17- ASHEROFT, A. T.; CHEETHAM, A. K.; FOORD, J. S.; GREEA, M. L. H.; GREY, C. P.; MURRELL, A. J. and VEMON, P. D. F. Selective Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Transition Metal Catalysts. *Nature*, 1990, v. 344, 319-321;
- 18- ASHEROFT, A. T.; CHEETHAM, A. K.; GREEN, M. L. H. and VEMON P. D. F. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide. *Nature*, 1991, v. 352, 225-226;
- 19- VERMEIRNN, W. J. M.; BLOMSMA, E. and JACOBS, P. A. Catalytic and Thermodynamic Approach of the Oxyreforming Reaction of Methane. *Catal. Today*, 1992, v. 13, 427-436;
- 20- 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*, 1991, v.132, 117-127;
- 21- CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A. M. and PRABHAKAR, B. Nonequilibrium Oxidative Conversion of Methane to CO and H₂ with High Selectivity and Productivity over Ni/Al₂O₃ at Low Temperatures. *J. Catal.*, 1993, v. 139, 326-328;
- 22- CHOUDHATY, V. R.; MAMMAN, A. S. and SANSARE, S. D. Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/MgO at Low Temperatures. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, v. 31(9), 1189-1190;
- 23- CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M. and RANE, V. R. Low-Temperature Catalytic Selective Partial Oxidation of Methane to CO and H₂ Over Ni/Yb₂O₃. *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, 8686-8688;
- 24- BHATTACHARYA, A. K.; BREACH, J. A.; CHAND, S.; GHORAI, D. K.; HANRIDGE, A.; KEARY, J. and MAILICK, K. K. Selective Oxidation of Methane to Carbon Monoxide on Supported Palladium Catalyst. *Appl. I.*, 1992, v. 80, L1;

- 25- LAPSZEWICA, J. A. and JIANG, X. Investigation of the Mechanism of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. Pre-prints - Division of Petroleum Chemistry, Amer. Chem. Soc., 1992, v. 37(1), 252-260;
- 26- HICKMAN, D. A. and SCHIMIDT, L. D. Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane Over Pt Monoliths, Journal of Catalysis, 1992, v.138, 267-282;
- 27- MATTOS, L. V.; RODINO, E.; RESASCO, D. E.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Partial Oxidation and CO₂ Reforming of Methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts. Fuel Processing Technology, 2003, v. 83, 147-161;
- 28- MATTOS, L. V.; DE OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Partial Oxidation of Methane on Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts. Catalysis Today, 2002, v. 77, 245-256;
- 29- NORONHA, F. B.; SOARES, R. R.; PASSOS, F. B.; ALVAREZ, W. E.; STAGG, S. M.; RESASCO, D. E. Caracterização do Coque Formado em Catalisadores de Reforma de Metano. In XVII SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 2000, Porto/PO. Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise e no CD-artigos completos. Porto: FEUP Edições;
- 30- STAGG, S. M.; ROMEO, E.; PADRO, C.; RESASCO, D. E. Journal of Catalysis, 1998, v.178, 139;
- 31- STAGG, S. M.; RESASCO, D. E.; Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, v.119, 813;
- 32- FERNANDES, J. D. G.; MELLO, D. M. A.; ZINNER, L. B.; SALUSTIANO, C. M.; SILVA, Z. R.; MARTINELLI, A. E.; CERQUEIRA, M.; ALVES JÚNIOR, C.; LONGO, E. and BERNARDINI, M. I. B. Low-temperature Synthesis of Single-phase Crystalline LaNiO₃ Perovskite via Pechini Method, Materials Letters, 2002, v. 53, 122-125;

- 33- HORI, C. E.; PERMANA, H.; SIMON, K. Y. N.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K. M.; BELTON, D.; Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a Mixed $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ System, *Applied Catalysis B*, 1998, v. 16, 105-117;
- 34- OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Caracterização de Catalisadores Pt/CeZrO_2 , *Anais do 11º CBCat e 1º Mercocat*, vol.I, p.529, setembro 2001;
- 35- HORI, C. E.; Synthesis and characterization of Ceria-zirconia Mixed Oxides Based Catalysts, Tese de Doutorado, 1997, Wayne State University, Detroit-Michigan – USA;
- 36- MATTOS, L. V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Partial Oxidation of Methane on Pt/Ce-ZrO_2 Catalysts, *Catalysis Today*, 2002, v. 77, 245-256;
- 37- SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. and SCHMAL, M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over $\text{Pt/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 2001, v. 204, 498-511;
- 38- SOARES, R. R., Tese de Doutorado, “Estudo do efeito promotor do óxido de nióbio ao catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ em reações com hidrocarbonetos”, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dezembro/1997;
- 39- SIS, L. B.; WIRTZ, G. P. and SORENSEN, S. C. *Journal of Applied Physics*, 1973, v. 44, 5553;
- 40- CRESPIN, M. and HALL, W. K. *Journal of Catalysis*, 1981, v 69, 359;

- 41- SIMONOT, L.; GARIN, F. and MAIRE, G. A Comparative Study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and Catalytic Properties for the Oxidation of CO, *Applied Catalysis B*, 1997, v. 11, 167-179;
- 42- FIERRO, J. L. G. and TEJUCA, L. G.; *Journal of Catalysis*, 1984, v. 87, 126;
- 43- NAGAOKA, K.; SESHAN, K.; AIKA, K.; LERCHER, J. A. Carbon Deposition During Carbon Dioxide Reforming of Methane – Comparison Between $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pt/ZrO_2 , *Journal of Catalysis*, 2001, v.197, 34-42;
- 44- HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. *Journal of catalysis*, 1998, v. 178, 14;
- 45- OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Caracterização de Catalisadores Pt/CeZrO_2 , *Anais do 11º CBCat e 1º Mercocat*, vol.I, p.529, setembro 2001.
- 46- PERRICHON, V.; RETAILLEAU, L.; BAZIN, P.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. Metal Dispersion of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Supported Platinum Catalysts Measure by H_2 or CO Chessorption; *Applied Catalysis A*, 2004, v. 260, 1-8;
- 47- NORONHA, F. B.; FENDLEY, E. G.; SOARES, R. R.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E. *Chemical Engineering Journal*, 2001, v.82, 21;