

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo encontram-se especificados os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores, nos experimentos de caracterização das amostras e nos testes catalíticos, detalhando as condições, os materiais e os equipamentos. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

3.1- Matéria-Prima e Equipamentos

3.1.1 - Reagentes para Preparação dos Catalisadores:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich); PM = 548,23 g/gmol;
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Mel Chemicals); PM=231,22 g/gmol ; d = 1,450 g/cm³ ; solução em ácido nítrico contendo 35 % (pp);
- H_2PtCl_6 (Merck); PM = 410 g/gmol;
- Al_2O_3 (Degussa); PM = 102 g/gmol;
- NH_4OH (Cinética Química Ltda); PM = 35,05 g/gmol.

3.1.2 - Reagentes para o Teste Catalítico:

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

3.1.3 - Gases para Caracterização e Pré-Tratamento dos Catalisadores:

- Ar comprimido;
- Argônio 99,99% - White Martins;
- Hélio 99,99% - White Martins;

- Hidrogênio 99,99% - White Martins;
- Mistura gasosa contendo 2,010% de H₂ em Argônio – White Martins;
- Nitrogênio 99,99% - IBG.

3.1.4 - Equipamentos:

- Banho termostatzado Tecnal, modelo TE-184;
- Bomba de vácuo Marconi;
- Cromatógrafo a gás, Agilent modelo 6890;
- Cromatógrafo a gás, Shimatzu modelo GC-17A;
- Difrátômetro de Raios-X Rigaku, modelo Miniflex;
- Espectrômetro na região do infravermelho Nicolet, modelo Magna 750;
- Espectrômetro de massa tipo quadrupolo - Balzers;
- Estufa;
- Fornos de cerâmica;
- Fornos de vidro;
- Programadores de temperatura Therma;
- Aparelho para medida de área específica Quantachrome, modelo Quantsorb Jr.;
- Reatores de leito fixo em “U” de vidro pirex e quartzo;
- Saturador;
- Termopares tipo K.

3.2- Preparação de Catalisadores

3.2.1- Preparação dos Suportes

Os suportes CeO₂ e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ foram preparados pela técnica de precipitação. Utilizou-se como precursor de cério o NH₄Ce(NO₃)₃ e como precursor de zircônio o ZrO₂(NO₃)₂.

A precipitação do óxido de cério e do óxido misto de cério-zircônio (50:50) foi realizada através da adição de um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio. Durante a etapa de adição do NH₄OH, a solução aquosa dos precursores permaneceu sob agitação constante. Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada, até total eliminação do hidróxido de amônio, e calcinado em mufla nas temperaturas de 1073 K, 1173 K e 1273 K, por 4 horas.

Na preparação dos suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, primeiramente realizou-se a calcinação da alumina nas temperaturas de 1073 K, 1173 K e 1273 K, por 6 horas, com a finalidade de estabilizar as áreas superficiais. Então, utilizou-se a técnica de impregnação seca da alumina com os sais precursores de CeO_2 e de ZrO_2 , $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Os catalisadores suportados foram preparados com teores de aproximadamente 11,5% do óxido a base de cério, valor este calculado para que fosse formada uma monocamada sobre a alumina e 14%, que corresponderia a um excesso de óxido em relação à monocamada de CeO_2 ou $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Este valor foi utilizado para que fosse possível a comparação deste trabalho com o realizado por SILVA et al. (2004).

Para a impregnação seca dos suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparou-se uma solução aquosa do precursor de cério na concentração apropriada para que fosse obtido o valor de 11,5% ou 14% em peso de CeO_2 na superfície da alumina. O mesmo procedimento foi realizado para a preparação dos suportes $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, no entanto, preparou-se uma solução aquosa contendo os sais precursores do CeO_2 e do ZrO_2 (o procedimento de cálculo encontra-se no apêndice). A quantidade de água utilizada era suficiente para preencher os poros da alumina, previamente verificada pela determinação do volume de poros (volume de poro = 1ml/g). Esta solução foi misturada à alumina e homogeneizada. Por fim, os suportes foram calcinados em mufla por 4 horas, nas temperaturas de 1073 K, 1173 K e 1273 K.

3.2.2- Impregnação da Pt nos Suportes

Utilizou-se a técnica de impregnação seca dos suportes com uma solução aquosa contendo o sal precursor H_2PtCl_6 . O teor de platina adicionado nos suportes foi de 1,2% em peso, nas amostras contendo 11,5% de CeO_2 ou $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, e 1,5% em peso, nas demais amostras. O valor de 1,5% foi escolhido para que se tornasse possível a análise do comportamento, frente ao envelhecimento, de catalisadores de Pt/ CeO_2 e Pt/ CeZrO_2 mássicos e catalisadores de Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suportados existentes na literatura (MATTOS et al., 2002; MATTOS et al., 2003; SILVA et al., 2004). Após a impregnação, as amostras foram secas em estufa, a 373 K, e calcinadas sob fluxo de ar, a uma vazão de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 5 K/min até alcançar a temperatura final de 673 K, e mantida por 2 horas.

3.3- Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de caracterização permitem uma melhor compreensão do desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos. Assim, diversas técnicas foram realizadas no decorrer deste trabalho, são elas: medida da área específica (BET), difração de raios-X (DRX), medida da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), redução à temperatura programada (TPR) e reação de desidrogenação do cicloexano.

3.3.1- Área Específica (BET)

As medidas de área específica dos catalisadores foram efetuadas através do método de BET, no Laboratório do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O aparelho utilizado, Quantasorb Jr. da marca Quantachrome dotado com um detector de condutividade térmica, realiza as análises através do sistema dinâmico, que mede a quantidade da espécie adsorvente na entrada e saída, e sistema aberto que mantém o controle das pressões parciais no equilíbrio.

Antes da adsorção do nitrogênio, as amostras foram secas em estufa a 373 K, durante 24 horas. Depois, as amostras foram transferidas ao instrumento de medida e submetidas a uma nova secagem, sob atmosfera de N₂, a 423 K, por 16 h. A adsorção do N₂ no sólido é realizada à temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Foram realizadas medidas em diferentes condições de pressão parcial do nitrogênio, através da variação da concentração do nitrogênio em uma corrente de hélio.

Os cálculos das áreas superficiais dos sólidos analisados foram feitos através de uma planilha, onde se tem como dados de entrada a massa da amostra, os valores dos sinais obtidos, os sinais de calibração do aparelho bem como, a temperatura ambiente e a pressão atmosférica.

3.3.2- Difração de Raios-X (DRX)

Nesta técnica, um feixe de raios-X incide sobre o sólido causando difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. Para um comprimento de onda específico λ , a rede cristalina fornece um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos. Com base nas posições dos picos, torna-se possível a identificação das fases cristalinas

presentes em uma amostra. Além disto, é possível que seja efetuado o cálculo do tamanho dos cristais presentes nos catalisadores através da Lei de Scherrer (Equação 3.1).

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{D\cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Na qual θ é o ângulo de Bragg em graus, λ é o comprimento de onda da radiação, $B(2\theta)$ é a largura na metade da altura da linha de difração, k é uma constante (normalmente 0,94) e D é o tamanho da partícula.

As análises de difração de raios-X dos catalisadores foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia. As análises de difração de raios-X dos catalisadores foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia em um equipamento Philips PW3710, utilizando radiação CuK α (1,540 Å). Os experimentos foram efetuados nas condições com 2θ de 20 a 80°, com passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Os objetivos desta técnica no presente trabalho foram de determinar o tamanho dos cristais das amostras, e com isso analisar se ocorreu uma boa cobertura da alumina, e identificar as fases presentes no óxido misto de cério-zircônio.

3.3.3- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

A técnica de OSC (*oxygen storage capacity*) é utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio de catalisadores contendo óxido de cério. Assim, torna-se possível a análise da quantidade de oxigênio que o catalisador pode armazenar ou doar. No entanto, o grau de dispersão do óxido de cério, a presença de metal e a sua respectiva dispersão, bem como, as pressões parciais dos reagentes e temperatura da medida são fatores que influenciam no resultado desta caracterização.

As medidas de OSC foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar marca Balzers. O reator foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura. Os experimentos foram efetuados no Laboratório do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 300mg. Primeiramente, os catalisadores foram submetidos a uma secagem através do aquecimento,

sob fluxo de He puro (30 mL/min), da temperatura ambiente até 423 K, a uma taxa de 10K/min, ficando nesta temperatura por 30 minutos. Depois, realizou-se a redução sob fluxo de H₂ puro a 773 K, por 1 hora, seguido do aquecimento a 1073 K sob fluxo de He. Então, as amostras foram resfriadas até 723 K e uma mistura contendo 5% O₂/He foi passada através do reator. Este procedimento é o mesmo utilizado por MATTOS et al. (2002). O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não se observe mais nenhum consumo. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto determinado pela mudança do gás novamente para 5% O₂/He. Por fim, injetaram-se pulsos da mistura O₂/He através de um loop de volume conhecido. Possibilitando, desta maneira, a determinação da quantidade de oxigênio consumida pelo catalisador (os cálculos encontram-se no apêndice).

3.3.4- Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada permite determinar as fases óxidas presentes no catalisador, o seu grau de redução e de interação entre elas. Assim, as amostras são submetidas a uma atmosfera redutora, normalmente uma mistura contendo H₂ (1 a 10%) em um gás inerte, He ou Ar (90 a 99%), e sob aquecimento contínuo (5 a 10 K/min). O perfil de TPR de um catalisador é obtido pelo monitoramento do consumo de hidrogênio. A partir da quantificação dos picos de consumo de H₂ o grau de redução da amostra é determinado. A Reação 3.1 apresenta a maneira como pode ocorrer a redução do óxido de cério durante a realização da TPR.



As medidas de TPR foram realizadas no mesmo equipamento descrito nas análises de OSC.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 300 mg. Primeiramente, os catalisadores foram submetidos a uma secagem através do aquecimento, sob fluxo de He puro (30 mL/min), da temperatura ambiente até 423 K, a uma taxa de 10 K/min, ficando nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He puro até a temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas à redução a temperatura programada, utilizando uma mistura contendo 2,010% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir 1273 K, permanecendo constante por 45 min. O consumo de

hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura pelo espectrômetro de massas. Para a determinação da quantidade de H₂ consumida pelo catalisador foram injetados pulsos de hidrogênio através de um loop de volume conhecido após a análise de TPR (os cálculos encontram-se no apêndice).

3.3.5- Desidrogenação do Cicloexano

Diversas técnicas são utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores dentre elas destacam-se: a microscopia eletrônica por transmissão, a difração de raios-X e a quimissorção de gases como H₂ e CO. Entretanto, estas técnicas apresentam algumas limitações para o caso de catalisadores a base de óxido de cério. Na análise de microscopia, não há contraste suficiente para diferenciar a Pt do suporte CeO₂ ou CeZrO₂. Na difração de raios-X, necessita-se de uma quantidade bastante expressiva de metal. A técnica de quimissorção de gases baseia-se na adsorção seletiva de um determinado gás, geralmente H₂ ou CO, na superfície a ser analisada. No entanto, em catalisadores a base de CeO₂ existe a possibilidade destes gases serem adsorvidos também no suporte, através do fenômeno de spillover, tornando a medida super estimada (ROGEMOND et al., 1997).

Desta maneira, reações modelo vêm sendo utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores a base de óxido de cério. A desidrogenação do cicloexano pode ser uma boa alternativa, já que reações insensíveis à estrutura têm sido usadas como técnica de caracterização de catalisadores com baixo teor metálico e, também, para catalisadores que apresentem a interação metal-suporte. Uma reação insensível à estrutura é aquela cuja frequência de rotação (TOF) é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos (ZOTIN, 2001). Portanto, nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos.

A desidrogenação catalítica do cicloexano leva a formação de benzeno e hidrogênio, conforme mostrado na Reação 3.2.



Esta reação é largamente estudada, pois apresenta a vantagem de não gerar reações secundárias, produzindo apenas benzeno e hidrogênio. A reação é normalmente efetuada na faixa de temperatura entre 520 K a 580 K. A temperaturas mais baixas que a faixa utilizada, o equilíbrio termodinâmico é deslocado para a reação reversa, enquanto que a altas

temperaturas a conversão é muito elevada, impedindo que o reator seja considerado diferencial, além de implicar na formação excessiva de coque, causando desativação do catalisador (ARANDA (1993) apud SILVA (2004)).

As análises foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Físico-Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Procedeu-se da seguinte forma: a mistura reacional foi obtida pela passagem de uma corrente de H_2 através de um saturador contendo cicloexano, a 295 K (razão H_2 /Cicloexano=12/1). O hidrogênio, um dos produtos da reação, é usado como gás de arraste a fim de evitar altas conversões, uma vez que esta reação é reversível. A composição desta mistura é determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador, que foi mantida constante pela camisa externa do mesmo, considerando-se o sistema ideal em equilíbrio.

A reação foi realizada em um reator de vidro na forma de U e operada a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de vidro de forma cilíndrica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura. A análise da composição da mistura gasosa efluente do reator foi feita por um cromatógrafo a gás, Shimatzu modelo GC-17A, equipado com um detector de ionização de chama.

A massa de catalisador utilizada em cada teste foi de aproximadamente 50 mg (catalisadores mássicos) e 10 mg (catalisadores suportados). Inicialmente, os catalisadores foram secos pela passagem de hélio, a uma vazão de 30 mL/min, sob uma taxa de aquecimento de 10K/min, até atingir a temperatura final de 423 K, permanecendo durante 30 min. Em seguida, o leito catalítico foi resfriado sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente. Depois, as amostras foram reduzidas com H_2 puro, a uma taxa de 10 K/min até 773 K, sendo mantidos nesta temperatura durante 1 hora. A temperatura utilizada para reduzir o catalisador durante a sua ativação nos testes de desidrogenação de cicloexano foi inferior à utilizada na reação de oxidação parcial do metano (1073 K). Esta diferença de temperatura não interfere nos resultados de dispersão metálica, pois, de acordo com STAGG-WILLIAMS et al. (2000), o uso de diferentes temperaturas (773 e 1073 K) na ativação de catalisadores Pt/CeZrO₂ não afeta significativamente o grau de aglomeração das partículas do metal platina.

Após a redução, o reator foi resfriado até 533 K e a mistura reacional hidrogênio/cicloexano, a uma vazão de 100 mL/min, foi introduzida no reator. Assim, com o conhecimento da composição e da vazão da corrente gasosa de saída do reator, tornou-se possível o cálculo das taxas de reação de desidrogenação do cicloexano nas temperaturas de

533, 543, 553 e 563 K, a partir das quais obtiveram-se os valores de dispersões para as amostras. Os cálculos e as condições cromatográficas utilizadas encontram-se no anexo.

3.4 - Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro, a fim de verificar o desempenho dos catalisadores na reação de oxidação parcial e na reforma autotérmica do metano. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas por MATTOS et al. (2002).

3.4.1- Pré-Tratamento do Catalisador

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

3.4.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano

A reação foi realizada à temperatura de 1073 K, utilizando-se uma velocidade espacial igual a 260 h^{-1} . A massa de catalisador utilizada foi de 20 mg, a qual foi misturada com 30 mg de carvão de silício, para evitar a formação de pontos quentes. A mistura reacional continha uma relação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1, que é a relação estequiométrica para a reação de oxidação parcial do metano (MATTOS et al., 2002). A vazão total utilizada foi de 100mL/min. Os produtos da reação foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo a gás Agilent 6890, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010.

3.4.3- Reforma Autotérmica do Metano

A reação foi realizada na temperatura de 1073 K, utilizando-se uma velocidade espacial igual a 260 h^{-1} . A massa de catalisador utilizada foi de 22 mg, a qual foi misturada com 40mg de carvão de silício, para evitar a formação de pontos quentes. A mistura reagente continha uma relação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1, que é a apropriada para a reação de reforma autotérmica. A água foi adicionada ao processo através da passagem da mistura reagente por um saturador, a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ foi de 0,2. Antes do cromatógrafo havia um condensador para retirada da água. A vazão total utilizada foi de 100 mL/min . Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás Agilent 6890 equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010.

A Figura 3.1 apresenta o esquema da unidade de testes catalíticos.

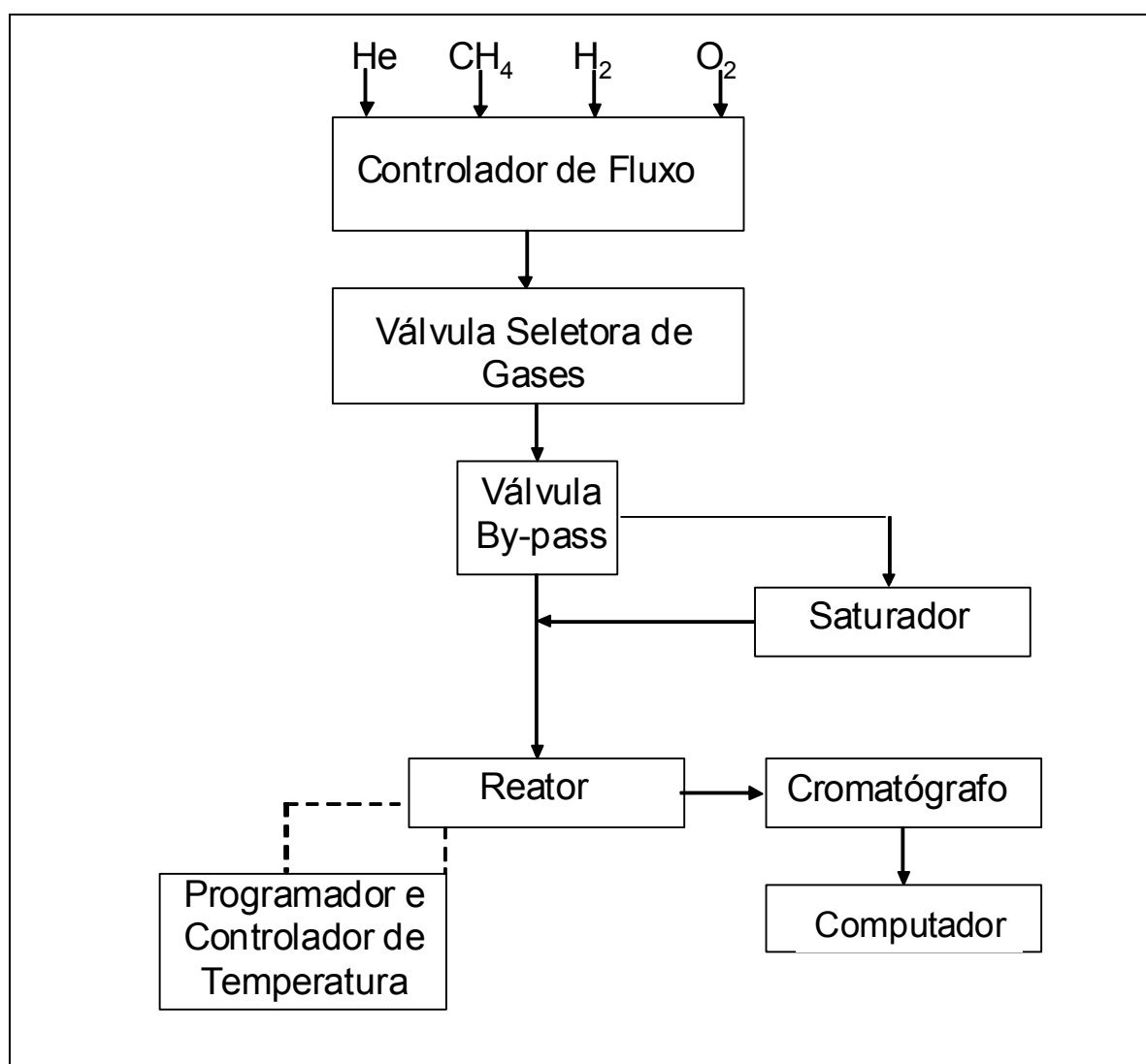


Figura 3.1: Esquema da unidade de testes catalíticos.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

A seguir serão apresentados os resultados dos testes de caracterização e das reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano para a produção de gás de síntese dos catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

4.1 – Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 - Área específica BET

A Tabela 4.1 apresenta a área específica BET dos catalisadores mássicos e suportados.

Tabela 4.1: Valores de área específica obtidos pelo método de BET em m^2/g para catalisadores mássicos e suportados.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
Al_2O_3	96	67	38
1,5%Pt/CeO ₂	0,7	0,2	0,2
1,5%Pt/CeZrO ₂	34	12	5
1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	61	45	24
1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	74	53	26
1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	63	49	24
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	85	70	37

Independente da temperatura de calcinação, as amostras Pt/CeO₂ apresentaram áreas BET extremamente baixas, em torno de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. As amostras suportadas em CeZrO₂ mostraram áreas BET bem maiores do que os catalisadores Pt/CeO₂. Neste caso, o aumento da temperatura de calcinação provocou uma forte queda da área específica. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois quando submetidos a elevadas temperaturas os catalisadores sofrem o processo de sinterização de suas partículas metálicas, bem como do óxido de cério, o que ocasiona perdas em suas áreas superficiais (GRAHAM et al., 1999). HORI et al. (1998) estudando catalisadores automotivos de CeO₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂,

$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$, verificaram que a adição de zircônio aumentou a área específica das amostras. No entanto, com o processo de envelhecimento a 1273 K os autores relataram redução destes valores para todos os catalisadores. Os autores encontraram para os catalisadores $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, calcinados a 1128, 1173 e 1273 K, valores de área BET iguais a, respectivamente, 33, 12 e 6 m^2/g . Além disto, para a amostra a base do CeO_2 envelhecida a 1273 K o resultado foi de 2 m^2/g .

Com relação às amostras suportadas, em geral, os catalisadores a base do óxido misto mostraram maior área BET do que os catalisadores de $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ independente da temperatura de calcinação e do teor do óxido. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da área BET, como observado nos catalisadores mássicos. Estes resultados estão de acordo com os apresentados no trabalho de YAO et al. (1997). Os autores encontraram valores de 59 e 88 m^2/g , respectivamente, para as amostras $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Após, o envelhecimento foi verificada uma queda significativa na área para todas as amostras.

As duas séries das amostras suportadas apresentaram valores de área BET bem superiores ao dos catalisadores mássicos. Por exemplo, após a calcinação a 1073 K, as amostras a base de óxido misto suportadas apresentam valores de áreas superficiais até duas vezes maiores do que o mesmo catalisador mássico. Estas diferenças tornam-se mais acentuadas com o aumento da temperatura de calcinação.

Este resultado é atribuído à utilização da alumina como suporte, e está de acordo com o trabalho de SUZUKI et al. (2002) que compararam catalisadores CeZrO_2 e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e constataram que a Al_2O_3 garantiu uma maior área específica das amostras, mesmo após estas serem submetidas a condições de envelhecimento (10h em fluxo de ar a temperatura entre 1173-1473K). YAO et al. (1997); SOBUKAWA (2002) também verificaram que as amostras suportadas em alumina apresentaram uma maior resistência aos fenômenos de sinterização quando comparadas com amostras sem a presença de Al_2O_3 . A alumina aumenta a dispersão dos óxidos à base de cério e do metal na superfície do catalisador, dificultando desta maneira a aglomeração das partículas quando submetidas a altas temperaturas.

4.1.2- Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada no presente trabalho com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes e a formação de uma solução sólida nas amostras compostas pelo óxido misto de cério-zircônio. Procurou-se, também, determinar o tamanho dos cristais, analisando com isto, se houve uma boa cobertura da alumina nos catalisadores suportados e a avaliar a sinterização.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X para o catalisador mássico de 1,5%Pt/CeO₂ calcinado a 1073 K e para os catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

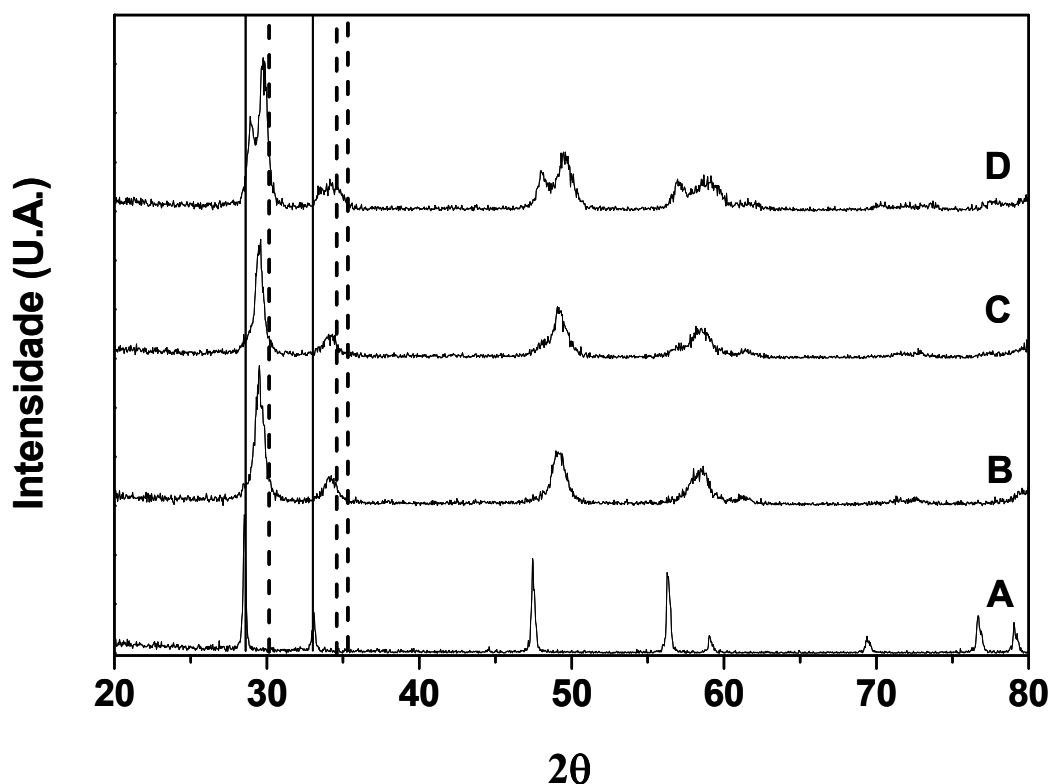


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X dos catalisadores mássicos de: (A) 1,5%Pt/CeO₂ calcinado a 1073K e 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a: (B) 1073 K, (C) 1173 K e (D) 1273 K. As linhas sólidas são referentes à fase cúbica do CeO₂ e as linhas tracejadas à fase tetragonal do ZrO₂.

A partir da análise da Figura 4.1, observa-se que a amostra de 1,5%Pt/CeO₂ (perfil A) apresentou os picos referentes à fase cúbica do óxido de cério (JCPDS – 4 – 0593), sendo o de maior intensidade em $2\theta = 28,6^\circ$. No que se refere às amostras a base do óxido misto de CeZrO₂ calcinadas a 1073 e 1173 K (perfis B e C), não se observa o surgimento de picos

relativos às fases isoladas de óxido de zircônio, e sim um deslocamento nas posições dos picos referentes à fase cúbica do óxido de cério de $2\theta = 28,6^\circ$ para a posição $2\theta = 29,6^\circ$. Desta maneira, levando-se em consideração que na posição $2\theta = 30,2^\circ$ encontra-se a fase tetragonal do ZrO_2 e que houve um deslocamento nas posições dos picos, tem-se um forte indício de que houve a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio nestas amostras. Utilizando o mesmo procedimento de KOSLOV et al. (2002) foram calculadas as composições reais do óxido misto. Para estes catalisadores, encontrou-se 50% de zircônio na rede do óxido de cério.

Estes resultados estão de acordo com os apresentados por HORI et al. (1998), que analisando o efeito da adição de zircônio na rede cristalina do óxido de cério e tomando como base para suas observações os picos de maior intensidade, $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$, correspondentes à fase cúbica do CeO_2 , e $2\theta = 30,2, 34,5$ e $35,3^\circ$ para a fase tetragonal do ZrO_2 , não observaram a presença de fases isoladas de zircônio. No entanto, os autores constataram deslocamentos nos picos de cério para os valores de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29$ e de $2\theta = 33,1^\circ$ para $2\theta = 33,5^\circ$ para a amostra de $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Isto é um forte indício de que houve a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio uma vez que ocorreu a mudança nos parâmetros da rede cristalina destes materiais. Com o envelhecimento nas temperaturas de 1073 e 1273 K, os picos tornaram-se mais agudos, não havendo mudanças nas posições de 2θ , indicando que houve o crescimento do tamanho das partículas porém, não ocorreram alterações nas fases e na composição das amostras. Também, PASSOS et al. (2005) observaram resultados bastante semelhantes para o catalisador a base de óxidos mistos de $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinado a 1073 K, por 1 h. Neste trabalho, mencionou-se que os deslocamentos nas posições dos picos estão relacionados à formação de uma única fase, zircônio inserido na estrutura cúbica do óxido de cério, mas também pode ter havido a formação de uma outra fase, composta por cério inserido na estrutura tetragonal do zircônio.

Já, para o catalisador de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinado a 1273 K (perfil D), nota-se uma separação do pico de maior intensidade ($2\theta = 29^\circ$ e $29,7^\circ$), bem como dos encontrados nas outras posições. Isto é um indicativo da formação de uma solução sólida não homogênea entre os óxidos de cério e zircônio. Calculando-se a composição destas soluções, obtém-se 28% e 50% de incorporação de zircônio ao óxido de cério, respectivamente, para $2\theta = 29^\circ$ e $29,7^\circ$.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das amostras 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinadas a diferentes temperaturas.

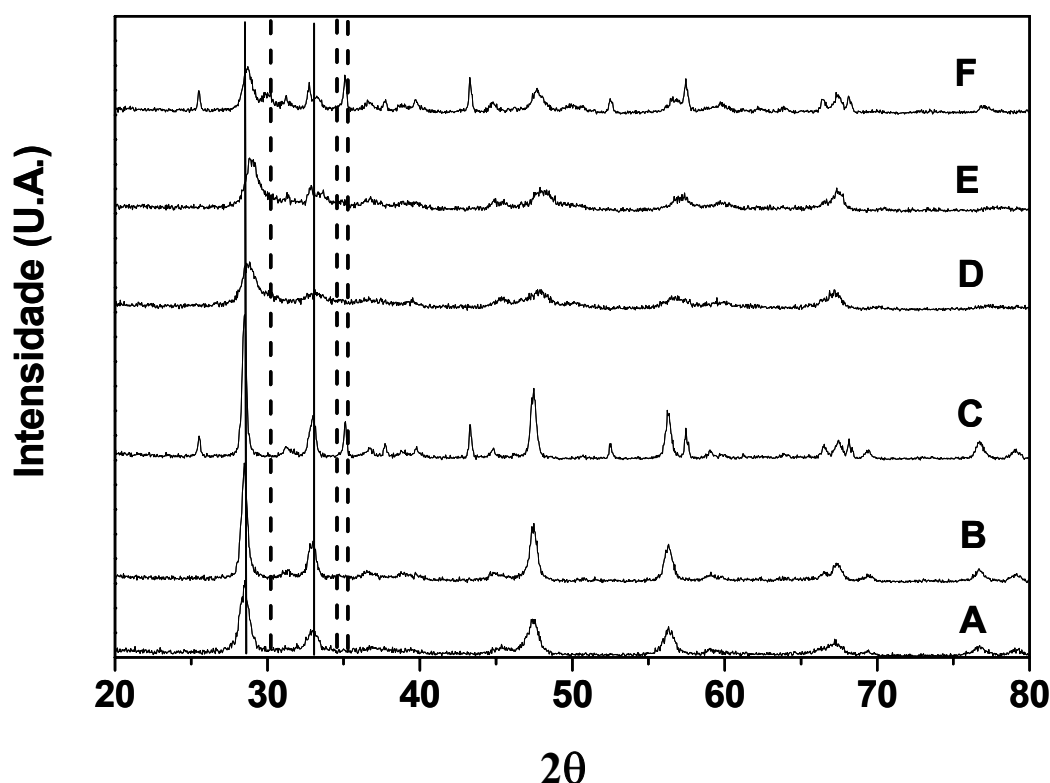


Figura 4.2: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores suportados de 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K, (C) 1273 K e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (D) 1073 K, (E) 1173 K, (F) 1273 K. As linhas sólidas são referentes à fase cúbica do CeO₂ e as linhas tracejadas à fase tetragonal do ZrO₂.

A Figura 4.2 mostra que as amostras de 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinadas nas temperaturas de 1073 e 1173 K (perfis A e B) tiveram comportamentos bastante semelhantes, apresentando os picos característicos da fase cúbica do CeO₂, sendo o de maior intensidade na posição $2\theta = 28,6^\circ$. Para a amostra de 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinada a 1273 K, observa-se a presença de picos adicionais que podem ser atribuídos à α -alumina. Estes picos podem ter aparecido devido à alta temperatura de calcinação destas amostras o que provavelmente ocasionou o crescimento das partículas de alumina. O aumento da temperatura de calcinação tornou os picos mais estreitos, o que pode estar relacionado ao crescimento do tamanho das partículas devido ao fenômeno de sinterização, consequência da elevada temperatura.

No que se refere às amostras de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinadas nas temperaturas de 1073 e 1173 K (perfis D e E) observou-se comportamentos bastante similares, apresentando deslocamentos nos picos referentes ao CeO₂ de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 28,7^\circ$ e $2\theta = 29^\circ$, respectivamente, indicando com isto que, provavelmente, houve a formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. As composições destas soluções foram

calculadas e os resultados foram que 34% do zircônio foi incorporado à rede do óxido de cério. Para a amostra a base do óxido misto calcinada na temperatura de 1273 K, nota-se uma separação do pico de maior intensidade em $2\theta = 28,7^\circ$ e $29,8^\circ$, o que indica a formação de uma solução sólida de composição não homogênea entre os óxidos de cério e zircônio. Para esta amostra calculou-se que as composições da solução sólida para os picos em $2\theta = 28,7^\circ$ e $29,8^\circ$, foram, respectivamente, $\text{Ce}_{0,89}\text{Zr}_{0,11}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$. Resultados semelhantes foram obtidos por YAO et al. (1997) que atribuíram a separação nos picos das amostras envelhecidas a 1000°C , com conteúdos de zircônio acima de 10%, a possibilidade da formação de uma solução sólida não homogênea entre os óxidos de cério e zircônio ou a separação das fases quando estes catalisadores foram submetidos a elevadas temperaturas.

A Tabela 4.2 apresenta os tamanhos de partículas do óxido de cério, calculado através da largura a meia altura do pico de difração (111), obtidos por difração de raios-X.

Tabela 4.2: Tamanho de partícula de CeO_2 (nm) calculado por difração de raios-X.

Amostras	1073K	1173K	1273K
1,5%Pt/CeO₂	41	...	...
1,5%Pt/CeZrO₂	12	15	12
1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃	12	19	23
1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃	8	9	12

De acordo com o exposto na Tabela 4.2 pode-se observar que as amostras contendo o óxido misto apresentaram os menores valores de tamanho de partícula e, mantiveram-se mais resistentes ao aumento da temperatura de calcinação. Isto é um indicio de que a presença de zircônio evitou a sinterização destes catalisadores e está de acordo com o observado anteriormente no difratograma da Figura 4.2 que apresentou menor intensidade dos picos para as amostras contendo o óxido misto. HORI et al. (1998) analisaram, por meio de difração de raios-X, o tamanho de partículas de catalisadores a base de CeO_2 e CeZrO_2 , envelhecidos a 1273 K e, afirmaram que a presença de zircônio ajudou a evitar a sinterização das amostras. O mesmo foi verificado por PASSOS et al. (2005) que afirmaram que adição de zircônio ao óxido de cério diminuiu o tamanho das partículas e melhorou a estabilidade dos catalisadores durante a realização da reação de oxidação parcial do metano.

Também, nota-se que os catalisadores a base de cério-zircônio suportados em alumina apresentaram menores valores de tamanho de partícula quando comparados com os catalisadores mássicos. Desta maneira, pode-se afirmar que possivelmente estas amostras foram mais resistentes aos fenômenos de sinterização devido à presença do suporte. Quando

se comparam as amostras suportadas em alumina, nota-se que as que contêm zircônio apresentaram menores tamanhos de partícula. Assim, é provável que tenha ocorrido uma melhor cobertura da superfície da alumina nestes catalisadores.

4.1.3- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

Catalisadores a base de óxido de cério têm grande capacidade de “armazenar” e “doar” oxigênio, característica esta, devida à habilidade deste composto em mudar facilmente entre os estados de oxidação Ce^{+3} e Ce^{+4} dependendo da atmosfera em que está presente. Desta maneira, quando a atmosfera é rica em oxigênio (oxidante), ocorre a mudança de Ce^{+3} para Ce^{+4} , enquanto que quando a atmosfera é redutora o contrário acontece. A técnica de OSC avalia a quantidade de oxigênio consumida pelos catalisadores, fornecendo desta maneira, o potencial de armazenamento de oxigênio destas amostras.

A Tabela 4.3 mostra os resultados da capacidade de armazenamento de oxigênio dos catalisadores a base de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina, calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Tabela 4.3: OSC ($\mu\text{molO}_2/\text{g cat.}$) dos catalisadores suportados, calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
1,5%Pt/CeO₂	47	56	34
1,5%Pt/CeZrO₂	557	407	379
1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃	152	104	57
1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃	675	409	300
1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃	212	146	42
1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃	458	237	279

Nota-se que, de uma maneira geral, as amostras a base do óxido misto apresentaram maiores valores de capacidade de armazenamento de oxigênio, para todas as temperaturas de calcinação, do que as amostras compostas apenas pelo óxido de cério, demonstrando maior resistência aos fenômenos de sinterização. Isto pode ser atribuído à presença de zircônio que ajuda a evitar a aglomeração das partículas de CeO₂ com o aumento da temperatura de calcinação. Isto está de acordo com os valores de diâmetro de partícula calculados (Tabela 4.2), os quais apresentaram menores valores para os catalisadores contendo zircônio. Com o aumento da temperatura de calcinação, a diferença tornou-se mais evidente. Estes resultados

concordam com os apresentados por HORI et al. (1998) que comparando amostras a base de CeO_2 e $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ preparadas por precipitação, encontram valores maiores de OSC maiores para estas últimas. Estas diferenças tornaram-se maiores com o envelhecimento das amostras a 1000 °C, por 4 h. Também estão de acordo com os resultados apresentados por CUIF et al. (1996) que comparando amostras de CeO_2 e óxidos mistos de cério e zircônio, submetidos ao envelhecimento a 900 °C, por 6 h, em diferentes composições, encontraram, valores superiores de OSC para as amostras de CeZrO_2 . Além disto, a maior capacidade de armazenamento de oxigênio está relacionada à mobilidade deste átomo na rede cristalina da solução sólida formada entre os óxidos de cério e zircônio. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que mostram que a incorporação do ZrO_2 na rede do CeO_2 aumenta a propriedade redox dos catalisadores, devido ao aumento das vacâncias de oxigênio no suporte, elevando a redutibilidade das amostras (HORI et al., 1998; KASPAR et al., 1999; MATTOS et al., 2003; PASSOS et al., 2005).

Constata-se que os maiores valores de OSC são observados para os catalisadores com o menor teor de CeO_2 e CeZrO_2 (11,5%). Isto pode estar relacionado a uma maior dispersão destes óxidos na superfície da alumina. Comparando-se os resultados dos catalisadores mássicos de Pt/CeO_2 e $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, com os de amostras suportadas em alumina, nota-se que estas últimas, em geral, apresentaram maiores valores de consumo de oxigênio. Assim, levando-se em consideração que as amostras mássicas possuem um teor de CeO_2 ou CeZrO_2 igual a 98,5% e as amostras suportadas igual a 14%, pode-se afirmar que as amostras contendo alumina possuem maior capacidade de utilização do óxido de cério presente. Isto se torna muito evidente quando estas medidas são apresentadas em $\mu\text{mol O}_2/\text{g CeO}_2$, conforme exposto na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: OSC ($\mu\text{molO}_2/\text{g CeO}_2$) dos catalisadores mássicos e suportados, calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
1,5%Pt/CeO₂	48	57	35
1,5%Pt/CeZrO₂	970	709	660
1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃	1322	904	496
1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃	10072	6113	4476
1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃	1514	1043	302
1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃	5613	2905	3420

4.1.4- Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.3 apresenta os perfis de redução a temperatura programada das amostras de 1,5%Pt/CeO₂ calcinadas nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

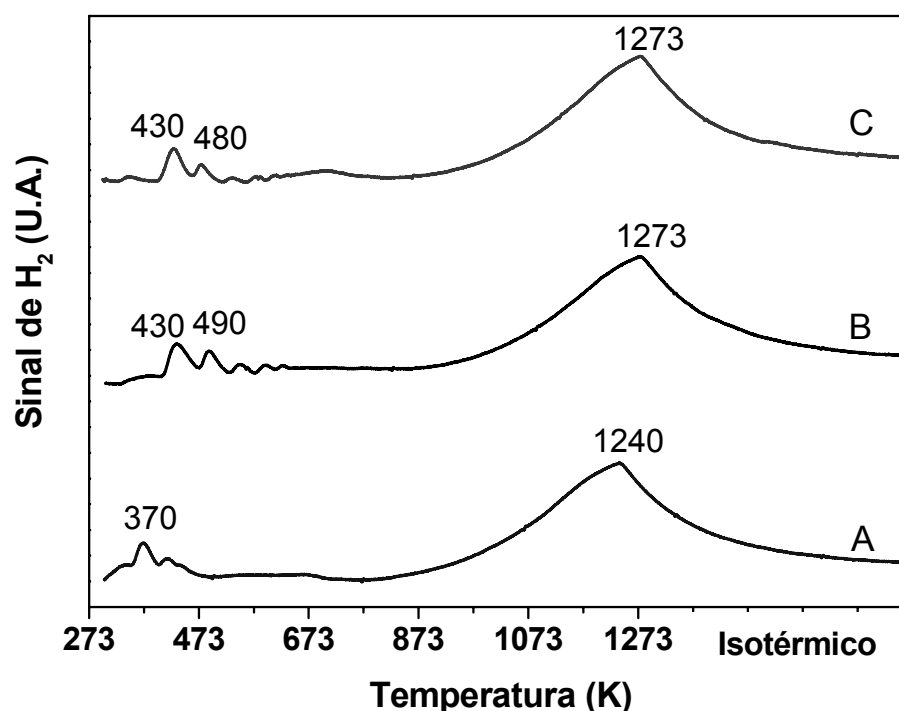


Figura 4.3: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/CeO₂ calcinados a: (A)1073 K, (B)1173 K e (C) 1273 K.

Observa-se que a amostra 1,5%Pt/CeO₂ calcinada na temperatura de 1073 K (perfil A) apresentou um pequeno consumo de H₂ em torno de 370 K e um consumo bastante grande em maiores temperaturas, em torno de 1240 K. As amostras calcinadas nas temperaturas de 1173 e 1273 K mostraram comportamentos bastante semelhantes, apresentando pequenos picos de consumo de H₂ em torno de 430 e 490K e um maior consumo em elevadas temperaturas, em torno de 1273 K. Estes resultados encontram-se de acordo com os baixos valores de área específica BET encontrados para estas amostras, mostrando a grande quantidade de óxido de cério mássico, que é reduzido a mais alta temperatura (YAO; YAO, 1984). Os resultados concordam também com os valores de OSC apresentados anteriormente que mostraram uma baixa capacidade de trocar oxigênio para estas amostras.

A Figura 4.4 apresenta os perfis de redução a temperatura programada das amostras de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinadas nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

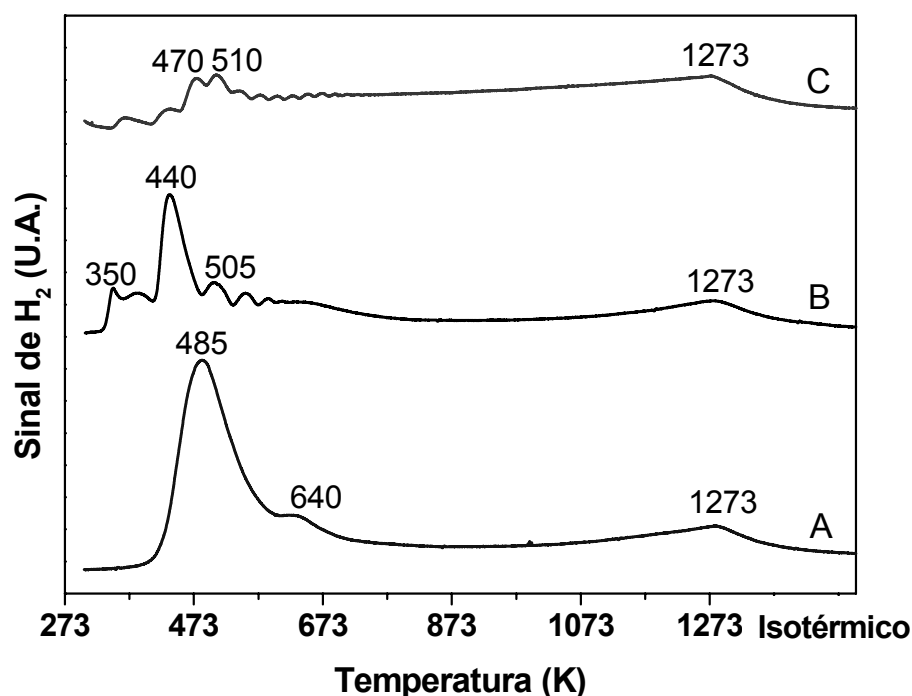


Figura 4.4: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.

De acordo com o apresentado na Figura 4.4, constata-se que a amostra calcinada a 1073 K apresentou quase todo consumo de H₂ em temperatura mais baixa, em torno de 485 K e uma pequena redução em torno de 1273 K. Perfis bastante semelhantes foram encontrados por PASSOS et al. (2005) para catalisadores mássicos de óxidos mistos de cério e zircônio. Os autores atribuíram os picos à redução de PtO₂ e à redução do suporte promovido pelo metal. Nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, os picos de consumo de H₂ sofrem uma diminuição em suas intensidades. Isto pode ser atribuído à ocorrência de sinterização das partículas do suporte.

Comparando-se as Figuras 4.3 e 4.4 percebe-se que a presença de zircônio aumentou a redutibilidade das amostras, fazendo com que a redução ocorra a menores temperaturas. BOARO et al. (2003) estudaram catalisadores automotivos mássicos a base de óxido de cério e óxidos mistos de cério e zircônio e afirmaram que a introdução do ZrO₂ modifica fortemente o comportamento de redução do CeO₂, mudando o principal consumo de H₂ para temperaturas menores. Segundo os autores, este comportamento é consequência da maior mobilidade do oxigênio na solução sólida formada.

A Figura 4.5 apresenta os perfis de redução a temperatura programada das amostras de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ calcinadas nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

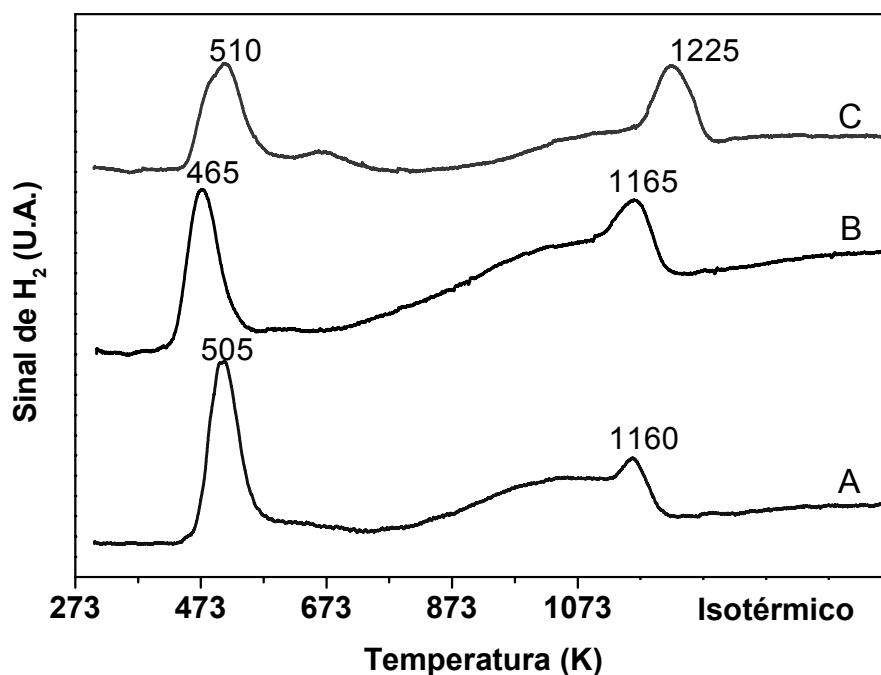


Figura 4.5: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.

Nota-se que em todos os casos, houve a presença de dois grandes picos de consumo de hidrogênio, o primeiro na região de baixa temperatura e, o segundo em temperaturas mais elevadas. Constatase também, que conforme há o aumento na temperatura de calcinação das amostras, menores são os picos de consumo de hidrogênio a mais baixa temperatura, havendo um aumento naqueles encontrados em temperaturas mais elevadas. Isto pode estar relacionado ao aumento da quantidade de óxido de cério bulk (Tabela 4.5). Observa-se que a amostra calcinada a 1073 K apresentou picos próximos às temperaturas de 505 e 1160 K, enquanto que, a amostra calcinada a 1173 K apresentou-os em torno de 465 e 1165 K, e a amostra calcinada a 1273K teve seus picos mais intensos em torno de 510, 600 e 1225 K.

YAO e YAO (1984) estudando catalisadores mássicos e suportados a base de óxido de cério, também verificaram a presença de dois picos de redução e afirmaram que o pico encontrado na menor temperatura está relacionado à redução do óxido de platina e do óxido de cério superficial. Já o pico na temperatura mais elevada corresponde à redução do CeO₂ mássico. Os autores também afirmaram, neste trabalho, que a facilidade de remoção de oxigênio do bulk do CeO₂ suportado é dependente das condições de temperatura, pois a temperaturas elevadas podem acontecer problemas de sinterização das partículas do CeO₂, fato este que dificulta a redução dos catalisadores. Sabe-se ainda, que podem ocorrer picos de

redução relacionados à formação de CeAlO_3 , devido a forte interação do óxido de cério com o suporte, favorecido nas amostras calcinadas a maiores temperaturas.

A Figura 4.6 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores de $1,2\%\text{Pt}/11,5\%\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

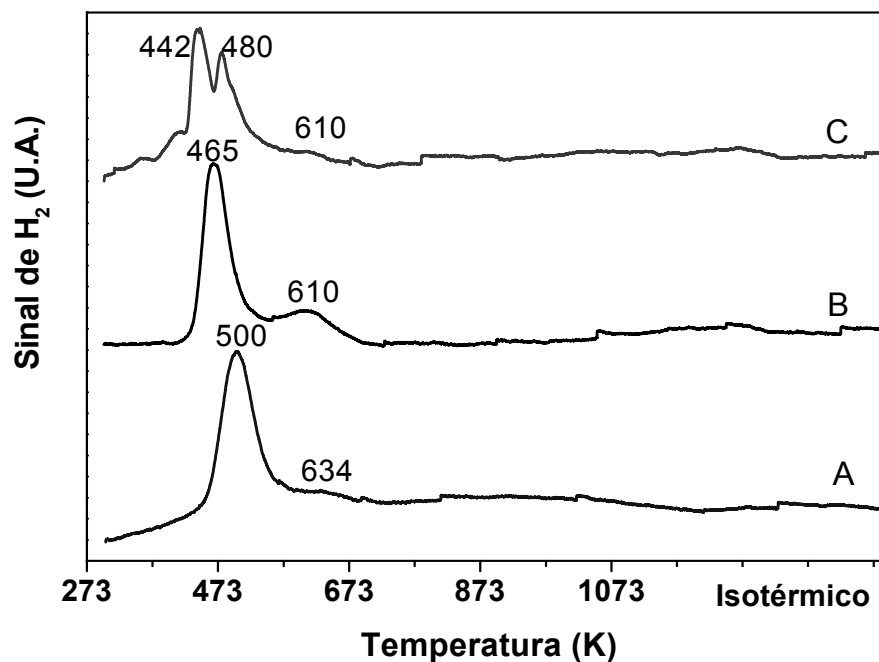


Figura 4.6: Perfis de TPR dos catalisadores de $1,2\%\text{Pt}/11,5\%\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.

Nota-se que todas as amostras apresentaram picos de redução apenas em temperatura baixa, ao contrário das amostras a base de óxido de cério, não sendo verificado consumo significativo a temperaturas elevadas. O catalisador calcinado a 1073 K obteve seu maior consumo de hidrogênio em torno de 500 K, enquanto que a amostra calcinada a 1173 K apresentou o consumo mais expressivo em 465 K, com um pequeno consumo em torno de 610 K. A amostra calcinada a 1273 K apresentou consumos em 442 e 480 K. Para este catalisador observa-se uma separação nos picos de consumo de H_2 . Isto pode estar relacionado com a presença de diferentes tamanhos de partículas e diferentes graus de interação entre o metal platina e o óxido de cério presentes na amostra. Assim como ocorreu para os catalisadores mássicos, verifica-se que a presença de zircônio aumentou a redutibilidade destas amostras, ocasionando uma maior redução em temperaturas menores. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por NUNAM et al. (1996), os quais estudando catalisadores de Pt-Rh suportados em óxidos a base de cério, zircônio e alumina,

afirmaram que a presença do zircônio mudou a redução do óxido de cério bulk para mais baixa temperatura. Além disto, o aumento da redutibilidade das amostras contendo zircônio, verificada através dos perfis de TPR, confirma o que foi verificado através das técnicas de área específica BET e capacidade de armazenamento de oxigênio, as quais apresentaram maiores valores para as amostras compostas pelo CeZrO_2 quando comparadas às amostras a base de CeO_2 na mesma composição.

A Figura 4.7 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores de $1,5\%\text{Pt}/14\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

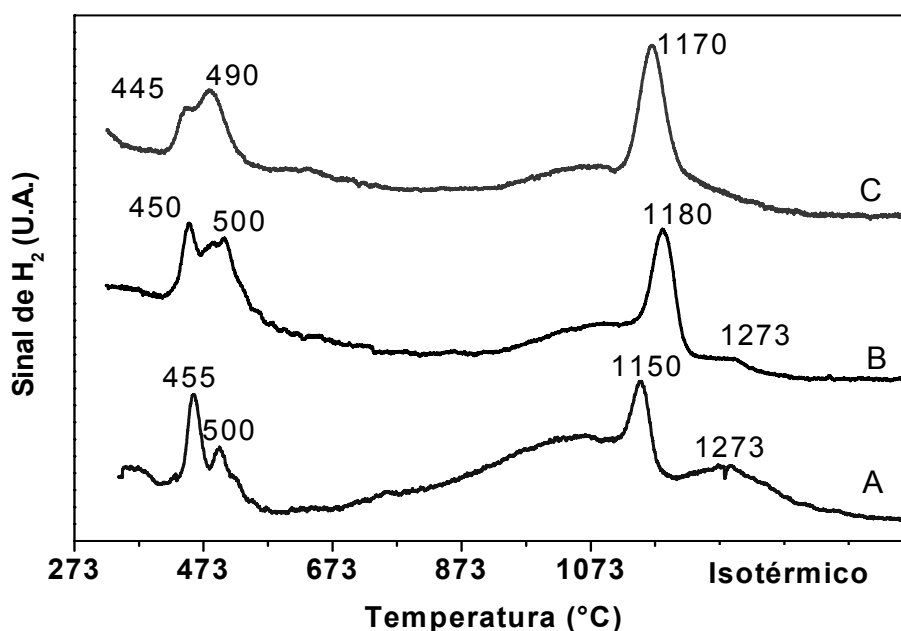


Figura 4.7: Perfis de TPR dos catalisadores de $1,5\%\text{Pt}/14\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.

Na Figura 4.7, observa-se a presença de duas regiões onde ocorre um grande consumo de hidrogênio. A amostra calcinada a 1073 K apresentou picos em 450, 500, 1150 e 1273 K. Já a amostra calcinada a 1173 K apresentou redução em torno de 450, 500, 1180 e 1273 K e para o catalisador submetido à temperatura de 1273K os picos ficaram em torno de 445, 490 e 1170 K. Segundo SILVA et al. (2005b), os picos a baixa temperatura são atribuídos à redução do óxido de platina e ao óxido promovido pelo metal, enquanto que a redução à temperatura mais elevada relaciona-se com o óxido de cério não promovido pelo metal.

Nota-se que a intensidade dos picos de redução a mais alta temperatura para a amostra calcinada a 1273 K é maior (Tabela 4.5). Isto pode estar relacionado ao maior processo de sinterização sofrido por esta amostra, tornando desta forma, o óxido de cério superficial em óxido de cério bulk, com maior dificuldade de redução (YAO; YAO, 1984). Além disto, quando se compara esta amostra com aquela contendo 11% de CeO_2 (Figura 4.4 (C)) verifica-se que o acréscimo no teor deste óxido ocasionou um maior consumo de hidrogênio. No entanto, observa-se uma maior quantidade de CeO_2 bulk para as amostra com 14% de óxido misto (Tabela 4.6).

A Figura 4.8 apresenta os perfis de TPR obtidos para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K.

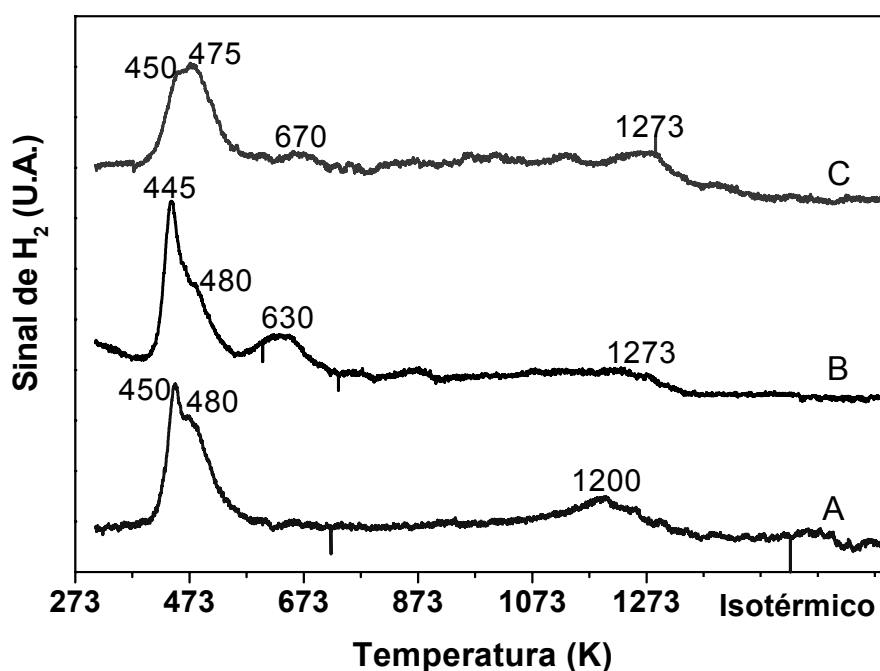


Figura 4.8: Perfis de TPR dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.

Constata-se que todas as amostras apresentaram maior redução na região de baixa temperatura quando comparadas com os catalisadores a base de óxido de cério. Os catalisadores calcinados a 1073, 1173 e 1273 K apresentaram seus maiores picos de redução em torno de, respectivamente, 450, 445 e 475 K. Estes picos podem ser atribuídos à redução do PtO₂ e ao óxido misto promovido pelo metal. Estes resultados encontram-se de acordo com SILVA et al. (2005) que afirmaram que a presença de zircônio aumentou a redutibilidade devido à alta mobilidade de oxigênio na solução sólida formada entre os óxidos de cério. Os dados experimentais também concordam com os resultados de área específica BET que

apresentaram maiores valores para os catalisadores a base do óxido misto quando comparadas aos catalisadores a base de cério na mesma composição e temperatura de calcinação. Nota-se também, que a amostra calcinada a 1073K apresenta uma quantidade maior de redução na faixa de temperatura mais alta, em torno de 1200K, quando comparada com a amostra com 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada na mesma temperatura. Esta redução, provavelmente, está relacionada a maior quantidade de CeO₂ mássico presente neste catalisador devido ao maior teor do óxido misto (quantidade acima do valor necessário para formar a monocamada) (Tabela 4.6).

Muitos autores (BOZO et al., 2000; FALLY et al., 2000; VIDAL et al., 2000), afirmam que a quantidade de H₂ consumida nas amostras compostas pelo CeZrO₂ é muito maior do que a necessária para reduzir o óxido de cério superficial. Isto implica dizer que várias camadas deste óxido contribuem para a redução, sugerindo que a adição de ZrO₂ à rede do CeO₂ promove a redução do Ce bulk, ou seja do cério do interior das amostras.

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, o consumo total de H₂ e o percentual de H₂ consumido até 873K para os catalisadores.

Tabela 4.5: Consumo total de H₂ (μmolH₂/g cat.) dos catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
1,5%Pt/CeO ₂	782	658	657
1,5%Pt/CeZrO ₂	847	679	405
1,2%Pt/11,5%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	424	373	279
1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	418	329	297
1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	503	466	403
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	700	564	421

Tabela 4.6: Percentual de H₂ consumido até 873K dos catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
1,5%Pt/CeO ₂	9	4	7
1,5%Pt/CeZrO ₂	89	69	29
1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	53	60	52
1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ / Al ₂ O ₃	85	58	58
1,5%Pt/14%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	22	60	40
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ / Al ₂ O ₃	54	76	55

Nota-se que as amostras apresentaram quedas no consumo de H_2 com o aumento da temperatura de calcinação. Este fato pode ser atribuído à sinterização das partículas quando submetidas a temperaturas elevadas. Estes resultados estão de acordo com os apresentados para capacidade de armazenamento de oxigênio destes catalisadores. Também se observa que os catalisadores 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃, 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados 1073 K apresentaram baixos valores de redução, quando comparados com as amostras de mesma composição calcinadas a mais elevada temperatura. Este fato pode estar relacionado a uma baixa cobertura da alumina pelo óxido a base de cério nestas amostras.

Quando se comparam catalisadores mássicos de 1,5%Pt/CeO₂ e 1,5%Pt/CeZrO₂ com amostras suportadas em alumina com o mesmo percentual de platina nota-se que estas últimas apresentaram maiores consumos de H_2 por grama de CeO₂, conforme apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Comparação do consumo total de H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{g CeO}_2$) para catalisadores mássicos e suportados calcinados a 1073, 1173 e 1273 K.

Amostras	1073 K	1173 K	1273 K
1,5%Pt/CeO₂	794	668	667
1,5%Pt/CeZrO₂	1475	1183	706
1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃	3687	3243	2426
1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/ Al₂O₃	6237	4909	4431
1,5%Pt/14%CeO₂/ Al₂O₃	3593	3329	2879
1,5%Pt/14%CeZrO₂/ Al₂O₃	8579	6913	5160

Assim, pode-se afirmar que a presença da alumina favoreceu a redutibilidade das amostras. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por SUZUKI et al. (2002) que estudando catalisadores a base de cério-zircônio com e sem a presença da alumina, verificaram que as amostras que continham alumina tiveram suas propriedades redox favorecidas. Este fato pode estar relacionado a maior área específica destas amostras o que ocasiona uma maior dispersão dos óxidos a base de cério e da Pt.

4.1.5- Desidrogenação do Cicloexano

A desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura, onde todos os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos. Nesta reação, a dispersão metálica aparente de catalisadores a base de óxido de cério pode ser avaliada. Os resultados de taxa de reação e dispersão aparente de platina obtidos por esta técnica para os catalisadores mássicos e suportados estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores de taxa de reação e dispersão metálica aparente obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 543 K para os catalisadores mássicos e suportados.

Amostras		Taxa de reação (mol/g.h)	Dispersão aparente (%)
1,5%Pt/CeO ₂	1073 K	0,0111	1
	1173 K	0,0055	0,5
	1273 K	0,0054	0,5
1,5%Pt/CeZrO ₂	1073 K	0,0665	16
	1173 K	0,0672	16
	1273 K	0,0547	13
1,2%Pt/11,5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1073 K	0,1632	41
	1173 K	0,1347	34
	1273 K	0,1294	32
1,2%Pt/11,5%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	1073 K	0,1937	49
	1173 K	0,1859	47
	1273 K	0,1826	46
1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1073 K	0,1729	44
	1173 K	0,1363	34
	1273 K	0,1214	30
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	1073 K	0,1849	47
	1173 K	0,1624	41
	1273 K	0,1534	39

Observa-se que os catalisadores suportados mostraram valores de dispersão metálica aparente bem maiores do que os mássicos, o que pode ser atribuído à presença da alumina que proporcionou maiores valores de área específica. As amostras a base do óxido misto de cério-zircônio mostraram os maiores valores de dispersão metálica, tanto para os catalisadores mássicos, quanto para as amostras suportadas. Isto pode ser atribuído ao fato destes catalisadores terem maior área específica quando comparados com as amostras a base de cério. Também, estas amostras mantiveram-se mais estáveis em relação à variação da

temperatura de calcinação, não demonstrando uma grande diminuição nos valores de dispersão metálica com o aumento da temperatura.

Estes resultados estão de acordo com os apresentados SILVA et al. (2005b). Segundo os autores, a alta área específica fornecida pela presença da alumina nos catalisadores suportados levou a um aumento da dispersão metálica destas amostras. Também, foi observado que a presença de zircônio na rede do óxido de cério aumentou levemente a dispersão da platina destes catalisadores.

4.2 – Testes Catalíticos

4.2.1- Reação de Oxidação Parcial do Metano

A Figura 4.9 apresenta a conversão de metano para os catalisadores mássicos 1,5%Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ calcinados a 1073 e 1173 K, na reação de oxidação parcial do metano.

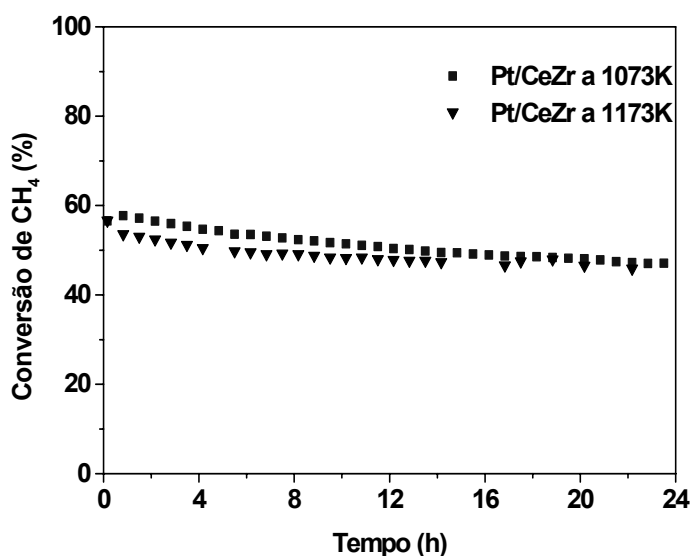


Figura 4.9: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼) 1173 K.

Observa-se que os catalisadores tiveram comportamentos similares durante o decorrer do período reacional. A amostra calcinada a 1073 K apresentou inicialmente valores de conversão em torno de 60%, enquanto que a amostra calcinada a 1173 K apresentou conversões próximas a 50% no início do teste. No final do tempo de reação, ambos os catalisadores atingiram valores em torno de 45% de conversão.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam, respectivamente, a conversão do metano dos catalisadores $1,2\%Pt/11,5\%CeO_2/Al_2O_3$ e $1,2\%Pt/11\%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

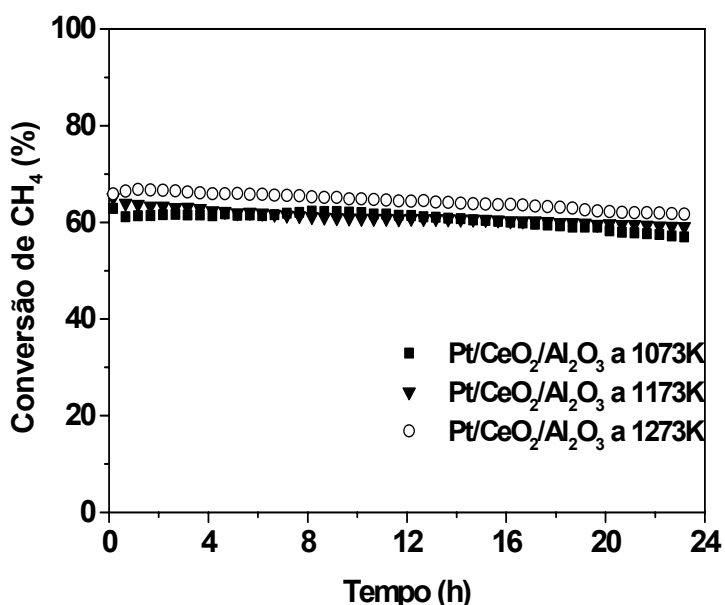


Figura 4.10: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de $1,2\%Pt/11,5\%CeO_2/Al_2O_3$ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K.

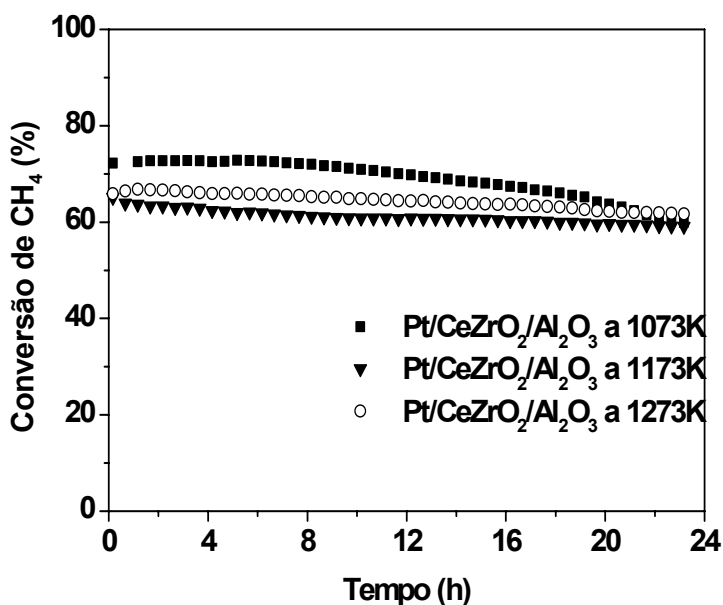


Figura 4.11: Conversão do metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de $1,2\%Pt/11,5\%CeZrO_2/Al_2O_3$ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K.

A partir da análise das Figuras 4.10 e 4.11, pode-se afirmar que a amostra a base de óxido misto calcinada a 1073 K, apresentou, inicialmente, maior atividade para a produção de metano, quando comparado com as demais amostras, apresentando valores de conversão um

pouco acima de 70%. No entanto, para maiores temperaturas de calcinação e maiores tempos de reação, todos os catalisadores apresentaram comportamentos bastante semelhantes e valores de conversão de metano próximos a 60%. Todas as amostras demonstraram-se estáveis durante as 24 horas de reação.

Este comportamento bastante similar encontrado para estas amostras nos testes catalíticos de oxidação parcial do metano pode ser atribuído aos valores próximos de dispersões metálicas destes catalisadores. Nota-se que a amostra de 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada a 1073 K que apresentou, inicialmente, a maior conversão para formação de metano, obteve os mais altos valores dispersão e OSC. No entanto, sua leve desativação pode ter ocorrido devido à sinterização de partículas no decorrer da reação e a possível formação de coque.

Comparando-se os catalisadores a base do óxido misto mássicos com as amostras suportadas em alumina, percebe-se que estes últimos apresentaram maiores valores de conversão para metano e mantiveram-se mais estáveis no decorrer da reação. Este comportamento encontra-se de acordo com os resultados obtidos de área BET, redutibilidade e dispersão metálica obtidos para estas amostras.

A Figura 4.12 apresenta os resultados de conversão do metano obtidos pelos catalisadores de 1,5%Pt/14%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

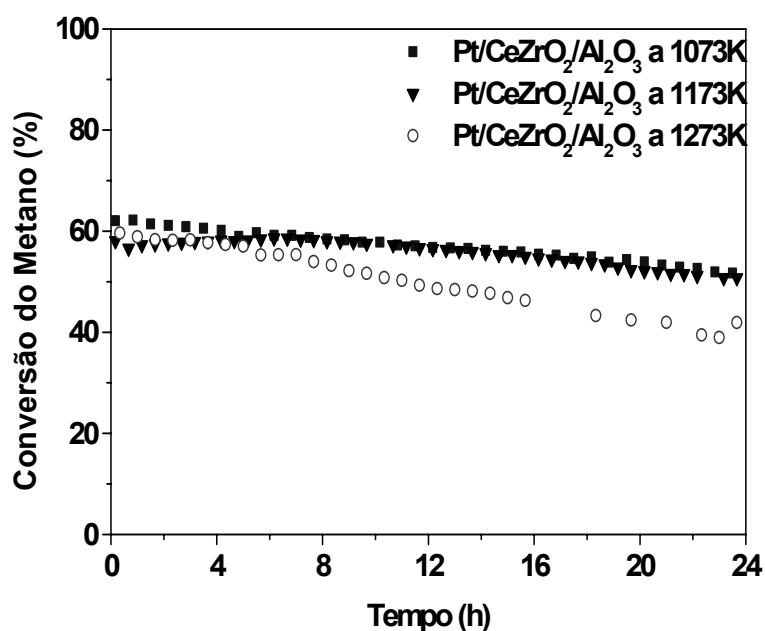


Figura 4.12: Conversão de metano na reação de oxidação parcial dos catalisadores de 1,5%Pt/14%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K.

Analisando-se a Figura 4.12, observa-se que as amostras calcinadas nas temperaturas de 1073 e 1173 K mostraram comportamentos bastante semelhantes, apresentando inicialmente valores de conversão em torno de 60%, chegando ao final do período reacional com valores próximos a 50%. O catalisador calcinado a 1273 K apresentou inicialmente o mesmo valor de conversão das demais amostras, em torno de 60%. No entanto, sofreu uma grande desativação após 5 horas de reação, chegando ao final das 24 horas com valores de conversão próximos a 45%. Este comportamento concorda com os valores de área BET, capacidade de armazenamento de oxigênio e dispersão metálica que apresentaram decréscimos com o aumento da temperatura de calcinação. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por SILVA et al. (2005b) que obteve conversões em torno de 60% para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano.

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os resultados de seletividade para formação de CO e CO_2 dos catalisadores mássicos $1,5\%\text{Pt/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ calcinados a 1073 e 1173 K, na reação de oxidação parcial do metano.

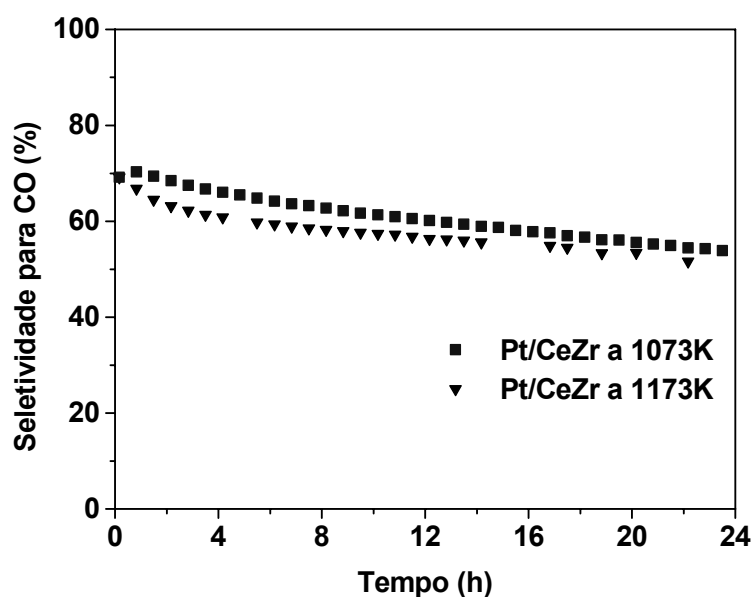


Figura 4.13: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de $1,5\%\text{Pt/CeZrO}_2$ calcinados a: (■) 1073 K e (▼) 1173 K na reação de oxidação parcial do metano.

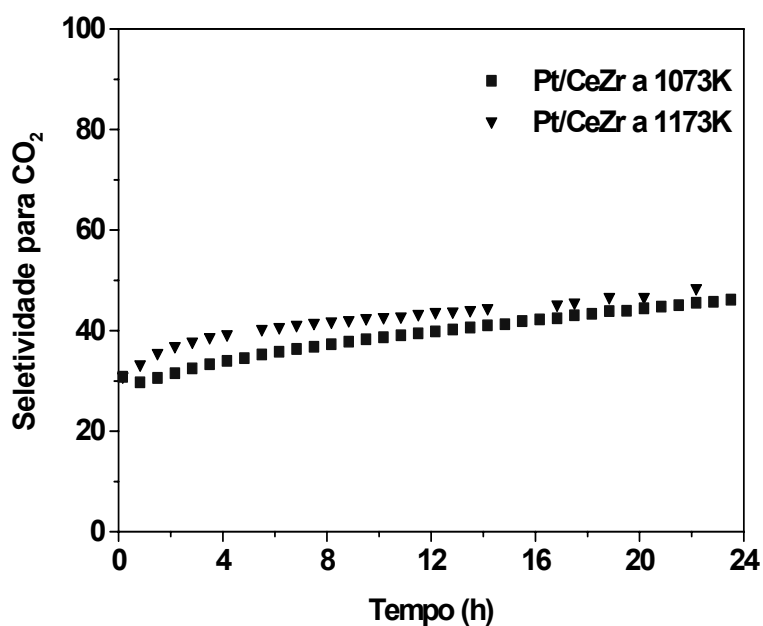


Figura 4.14: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼) 1173 K na reação de oxidação parcial do metano.

Observa-se que os catalisadores apresentaram, inicialmente, valores de seletividade para formação de CO próximos a 70%. No entanto, no final das 24 h de reação estes valores aproximaram-se de 55% para ambas as amostras. No que se refere seletividade para a formação de CO₂, observa-se comportamento inverso. Inicialmente as amostras apresentaram valores em torno de 30% de seletividade para CO₂. Porém, no final do período reacional estes valores aproximaram-se de 45%.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam os resultados de seletividade para CO e CO₂, respectivamente, dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

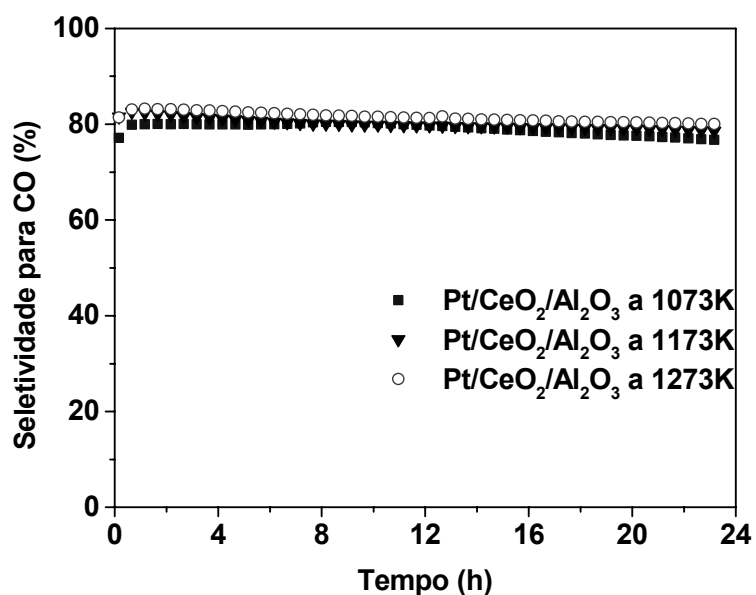


Figura 4.15: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

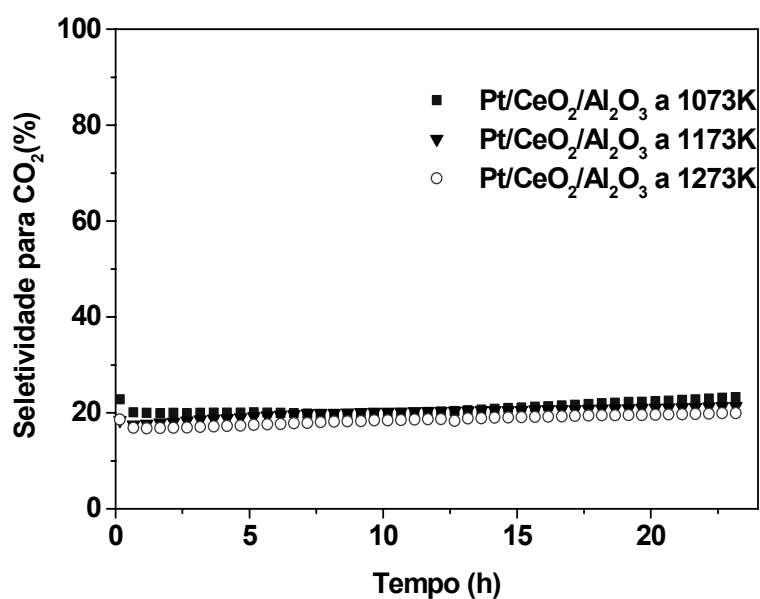


Figura 4.16: Seletividade para a formação de CO₂ dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

Nota-se que para os catalisadores a base de cério, todas as amostras apresentaram valores de seletividade para CO (Figura 4.15) e CO₂ (Figura 4.16) em torno de 80% e 20%, respectivamente, durante todo período reacional.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados de seletividade para a formação de CO e CO₂, respectivamente, dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

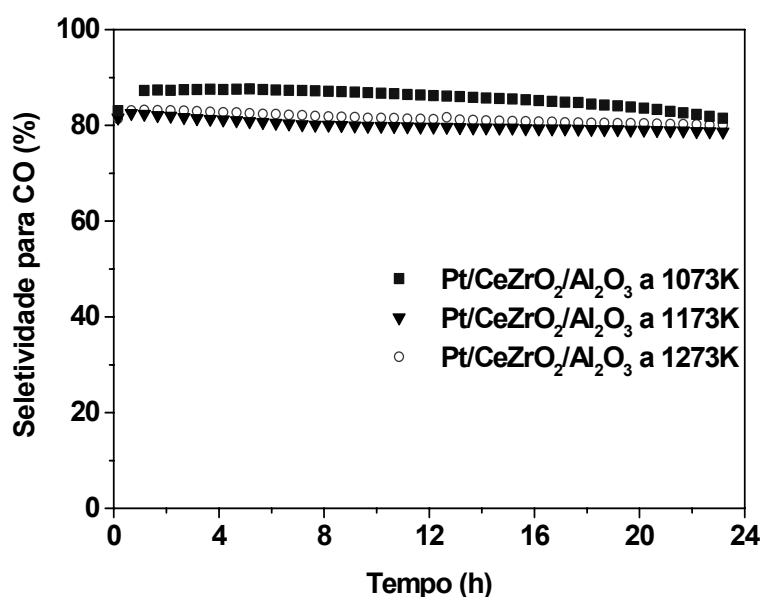


Figura 4.17: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

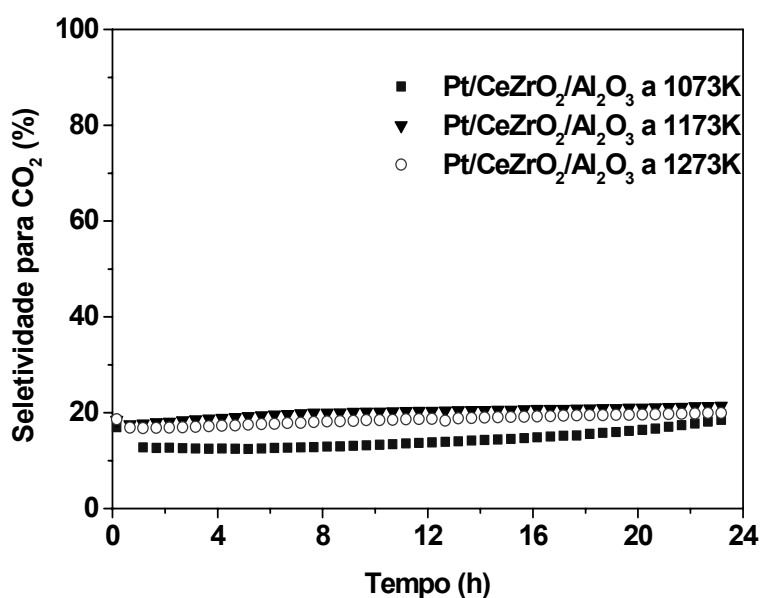


Figura 4.18: Seletividade para a formação de CO₂ dos catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

No que se refere às amostras a base de óxido misto de cério-zircônio, observa-se, que a amostra calcinada a 1073 K apresentou inicialmente valores superiores de seletividade para CO (Figura 4.18), em torno de 85%, porém, no final do período reacional esta amostra demonstrou comportamento bastante semelhante as demais, calcinadas nas temperaturas de 1173 e 1273 K, apresentando valores de seletividade próximos a 80%. Comportamento inverso observa-se para estas amostras quando são analisados os valores de seletividade para

formação de CO_2 (Figura 4.18). A amostra calcinada a 1073 K demonstra inicialmente menores valores de seletividade, quando comparada com os demais catalisadores, ao redor de 15%, ocorrendo um leve aumento durante o decorrer da reação e chegando ao final das 24 horas com valores próximos a 20%. Os outros dois catalisadores, calcinados a 1173 e 1273 K, apresentaram valores constantes e próximos a 20% durante todo período reacional.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os resultados de seletividade para a formação de CO e CO_2 , respectivamente, dos catalisadores $1,5\%\text{Pt}/14\%\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

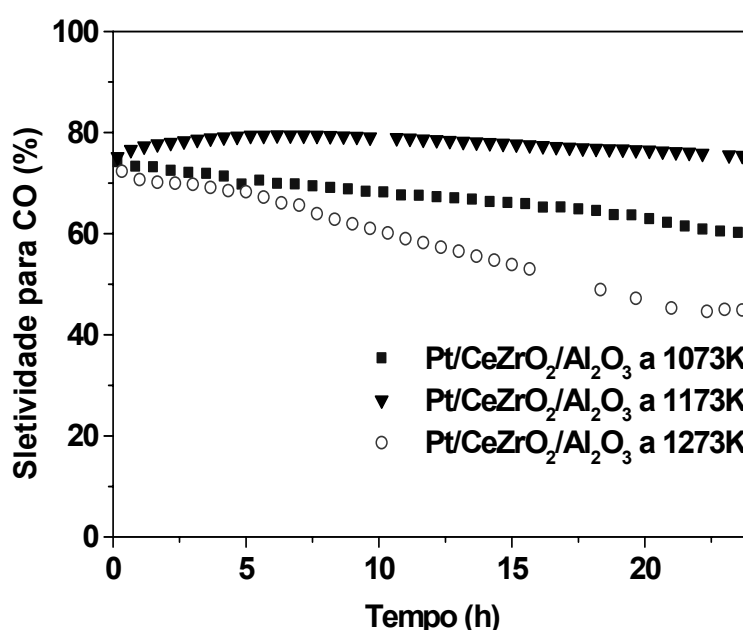


Figura 4.19: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores de $1,5\%\text{Pt}/14\%\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

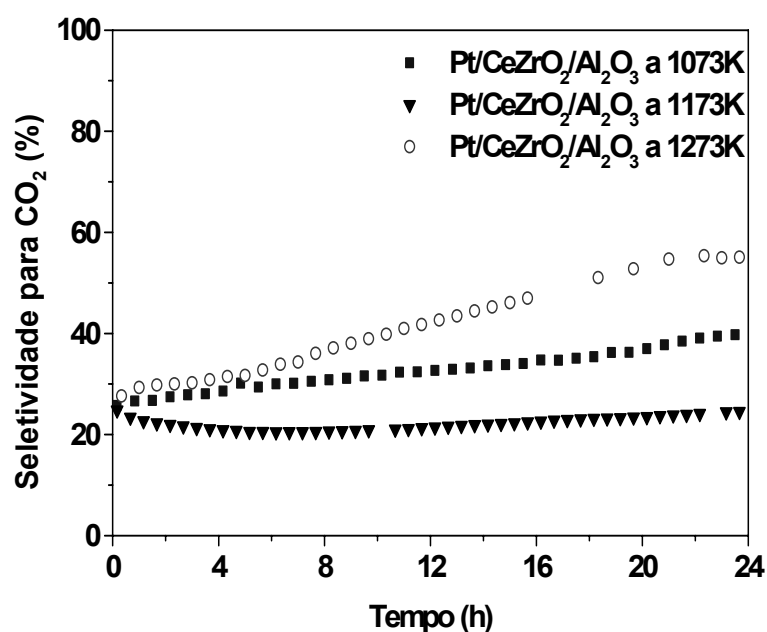


Figura 4.20: Seletividade para a formação de CO₂ dos catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

Observa-se na Figura 4.19 que a amostra 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada na temperatura de 1173 K mostrou um comportamento mais estável frente às outras amostras para seletividade de formação de CO, apresentando valores próximos a 75% durante toda a reação. O catalisador calcinado a 1073 K demonstrou uma queda nestes valores, apresentando inicialmente cerca de 70% de seletividade para CO. No entanto, após as 24 horas de reação estes valores aproximaram-se de 60%. A amostra calcinada a 1273 K apresentou a maior diminuição na seletividade para CO no decorrer da reação, mostrando inicialmente resultados em torno de 70%. Porém, após 5 horas de reação estes valores decaíram bastante se aproximando de 45% de seletividade para CO no final do teste catalítico.

Em relação à seletividade para a formação de CO₂ (Figura 4.20) comportamento inverso foi observado. Assim, a amostra calcinada a 1173 K mostrou valores em torno de 25% no decorrer da reação. Já, o catalisador calcinado a 1073 K apresentou um aumento na seletividade de 30 para 40% ao final do período reacional. Para a amostra submetida a 1273 K, ocorreu um grande aumento na seletividade para CO₂ após 5 horas de teste catalítico. Inicialmente este catalisador obteve valores de seletividade próximos a 30%. No entanto, após 24 horas de reação a seletividade para a formação de CO₂ ficou em torno de 55%.

A Figura 4.21 apresenta, respectivamente, a relação H_2/CO dos catalisadores 1,5%Pt/CeZrO₂, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

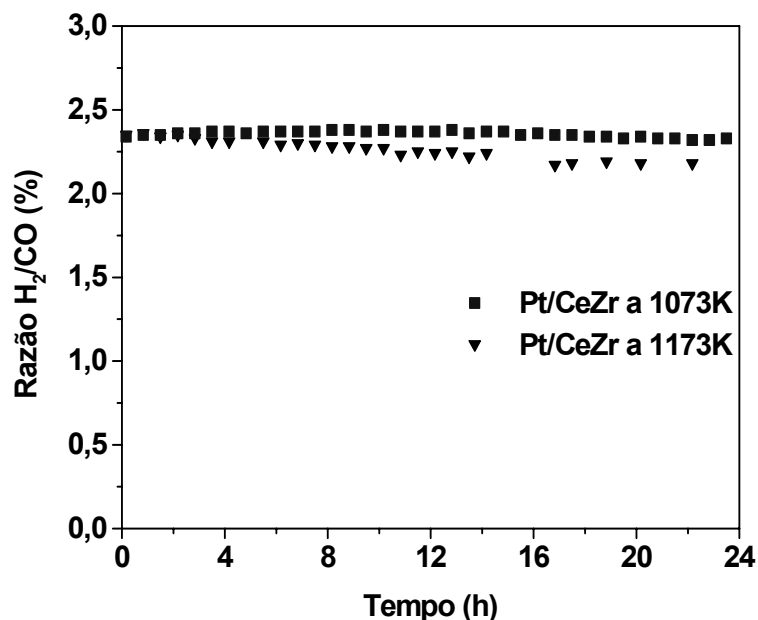


Figura 4.21: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinados a: (▪) 1073 K e (▼) 1173 K na reação de oxidação parcial do metano.

Nota-se que o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinado a 1073 K apresentou uma razão H_2/CO constante e próxima a 2,3 durante toda reação. Já, para a amostra 1,5%Pt/CeZrO₂ calcinada a 1173 K, percebe-se que houve uma queda nos valores desta razão com o decorrer da reação. Inicialmente, este catalisador apresentou valores em torno de 2,3. Porém ao final da 24h de reação a razão H_2/CO aproximou-se de 2,1.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam, respectivamente, a relação H_2/CO dos catalisadores 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ e 1,2%Pt/11,5%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

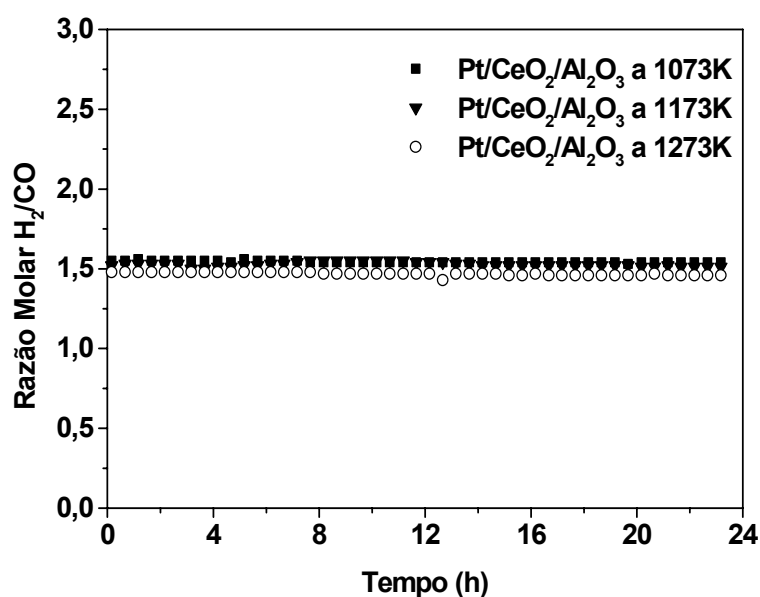


Figura 4.22: Relação H_2/CO para os catalisadores 1,2%Pt/11,5% CeO_2/Al_2O_3 calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

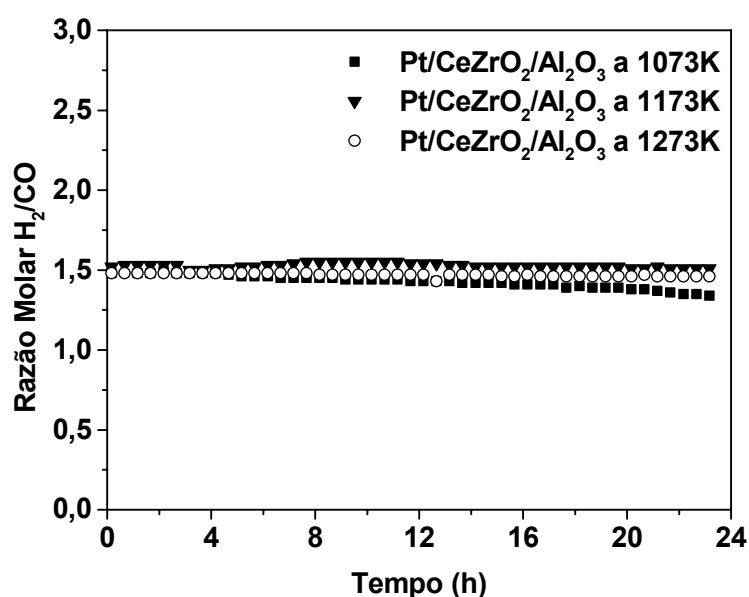


Figura 4.23: Relação H_2/CO para os catalisadores 1,2%Pt/11,5% $CeZrO_2/Al_2O_3$ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

Observando-se as Figuras 4.22 e 4.23 pode-se afirmar que todas as amostras demonstraram uma razão H_2/CO constante e próxima a 1,5, com exceção do catalisador de 1,2%Pt/11% $CeZrO_2/Al_2O_3$ calcinado a 1073 K que apresentou um pequeno decréscimo neste valor no decorrer do tempo de reação.

A Figura 4.24 apresenta a razão H_2/CO para os catalisadores 1,5%Pt/14% $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de oxidação parcial do metano.

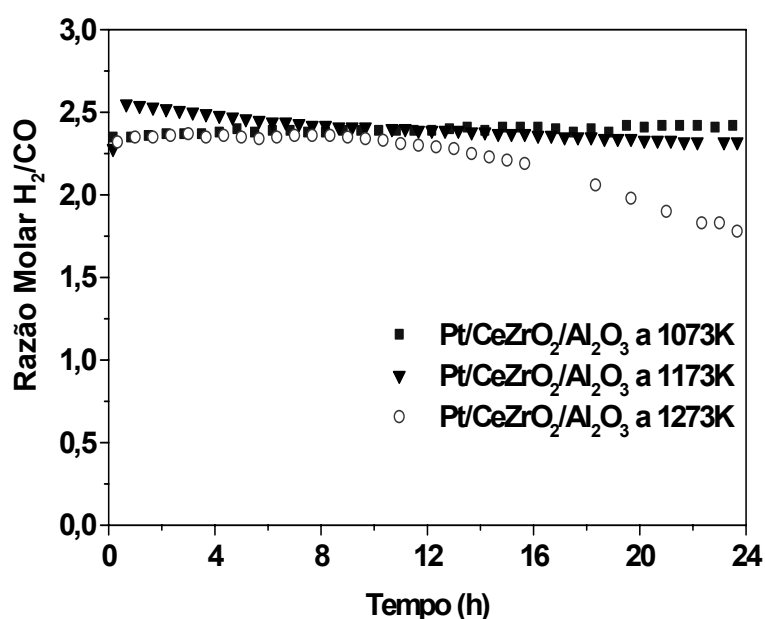


Figura 4.24: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de oxidação parcial do metano.

Analisando-se a Figura 4.24 pode-se observar que a razão H_2/CO da amostra calcinada na temperatura de 1073 K foi em torno de 2,3, chegando ao fim do período de reação com uma razão próxima a 2,5. O catalisador calcinado a 1173 K obteve valores de 2,5 no início do teste catalítico, demonstrando um pequeno decréscimo nestes valores e alcançando uma razão em torno de 2,3. A amostra submetida à calcinação em 1273 K apresentou inicialmente valores próximos a 2,3. No entanto, nota-se um grande decréscimo nesta razão após 5 horas de reação, alcançando valores em torno de 1,8 ao final do tempo de reação.

Os resultados de seletividade para a formação de CO, CO₂ e a razão H_2/CO podem ser explicados pelo mecanismo da reação de oxidação parcial do metano, conforme sugerido por MATTOS et al. (2002) e apresentado nas reações de 4.1 a 4.3. Em um primeiro momento, ocorre a combustão completa do metano com formação de H₂ e CO. Já em uma segunda etapa, há a formação do gás de síntese (mistura de H₂ e CO) a partir das reações de reforma com CO₂ e reforma a vapor do metano não reagido na primeira etapa do processo.

- Primeiro Etapa:



- Segunda Etapa:



Caso ocorra a formação excessiva de coque, a segunda etapa do processo é inibida, havendo assim, somente a formação de dióxido de carbono e H_2O . Desta maneira, quando altos valores de seletividade para a formação de CO_2 são obtidos, significa que a segunda etapa da reação está sendo prejudicada. Para os catalisadores de 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ e 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a 1073, 1173 e 1273 K e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinado a 1173 K isto não foi observado, pelo contrário, houve uma grande seletividade para a formação de CO e baixos valores foram encontrados para a formação de CO_2 , indicando que, provavelmente, não ocorreu desativação por formação de coque nas amostras. Entretanto para as amostras de 1,5%Pt/14%CeZrO₂ calcinadas a 1073 e 1173 K e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinadas a 1073 e 1273 K observou-se diminuição na seletividade para a formação de CO no decorrer da reação e um aumento na seletividade para CO_2 . Isto está indicando que provavelmente ocorreu desativação por formação de coque nestas amostras. Estes resultados mostraram-se de acordo com a variação nos valores de conversão destes catalisadores.

No que se refere à razão H_2/CO , esta apresentou valores um pouco abaixo do ideal para a realização da síntese de Fischer-Tropsch nos testes das amostras 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ e 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a 1073, 1173 e 1273 K. Isto pode ser atribuído à reação reversa de deslocamento de água, a qual converte CO_2 e H_2 em CO e água, conforme apresentado na reação 4.4.



Já para os catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂ calcinados a 1073 e 1173 K e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a 1073, 1173 e 1273 K a razão H_2/CO apresentou valores acima do ideal para a realização da síntese de Fischer-Tropsch, conforme constatado nas Figuras 4.21 e 4.24. Isto pode estar relacionado à ocorrência das reações de deslocamento de água e Boudouard, conforme apresentado nas reações 4.5 e 4.6 respectivamente.



Para a amostra 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada a 1273 K nota-se uma grande queda na razão H₂/CO com o decorrer da reação quando comparada com as demais amostras. Isto pode ter ocorrido devido a maior deposição de coque neste catalisador, o que provavelmente favoreceu a reação reversa de Boudouard (reação 4.7).



4.2.2- Reforma Autotérmica do Metano

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam, respectivamente, os desempenhos dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/14%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de reforma autotérmica do metano.

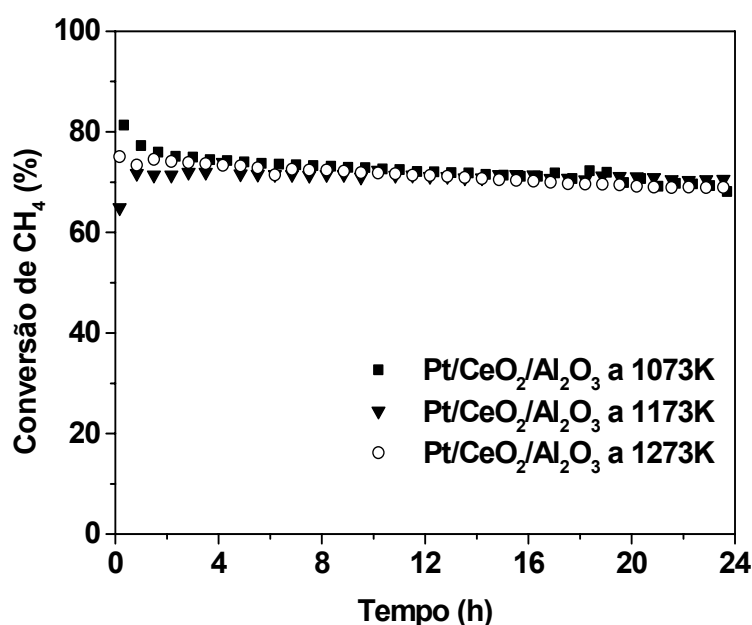


Figura 4.25: Conversão do metano na reação da reforma autotérmica do metano dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K.

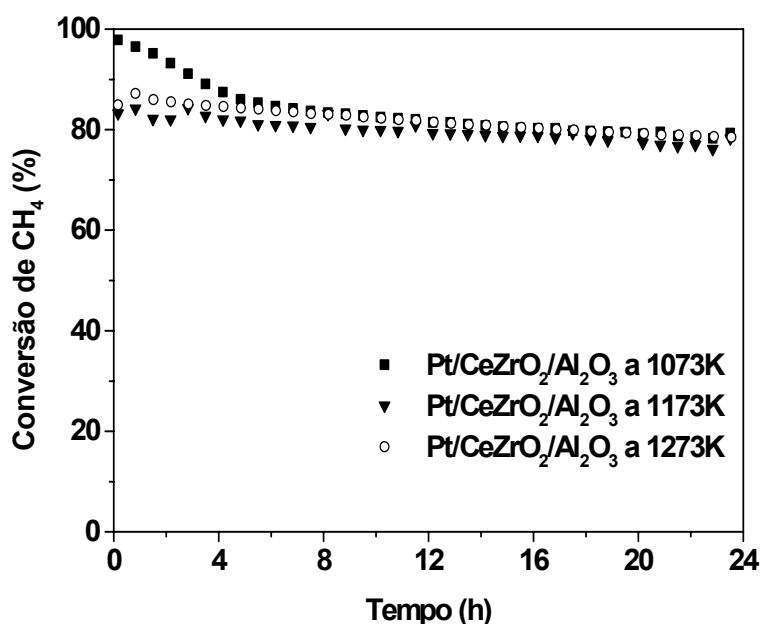


Figura 4.26: Conversão do metano na reação de reforma autotérmica do metano dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: ($\blacksquare$) 1073 K, ($\blacktriangledown$) 1173 K e ($\circ$) 1273 K.

A partir da Figura 4.25, verifica-se que embora inicialmente, nas duas primeiras horas de reação, as amostras a base de CeO₂, com diferentes temperaturas de calcinação, tenham demonstrado valores um pouco distintos para a conversão de metano, todas apresentaram conversões em torno de 70% para maiores tempos reacionais. Já, no que se refere aos catalisadores à base do óxido misto de cério-zircônio (Figura 4.26), observa-se que, inicialmente, até 4 horas de reação, o catalisador calcinado na temperatura de 1073 K foi o que apresentou os maiores valores de conversão de metano, aproximando-se de 100% de conversão. O comportamento das outras duas amostras, calcinadas a 1173 e 1273 K, permaneceram bastante semelhantes neste período. Para maiores tempos de reação, acima de 4 horas, todos os catalisadores apresentaram comportamento similar e conversões próximas a 80%.

Comparando-se as Figuras 4.25 e 4.26, nota-se que os maiores valores de conversão de metano na reação de reforma autotérmica foram obtidos pelas amostras compostas pelo óxido misto de cério-zircônio. Todos os catalisadores testados demonstraram-se bastante estáveis durante as 24 horas de reação. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos de área específica BET, capacidade de armazenamento de oxigênio e dispersão metálica que apresentaram os maiores valores para as amostras a base do óxido misto de cério-zircônio. Estas amostras demonstraram também, maior resistência aos efeitos da

temperatura de calcinação, fato este atribuído à presença de zircônio que ajudou a evitar a aglomeração das partículas.

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram os resultados de seletividade para CO e CO₂, respectivamente, dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de reforma autotérmica do metano.

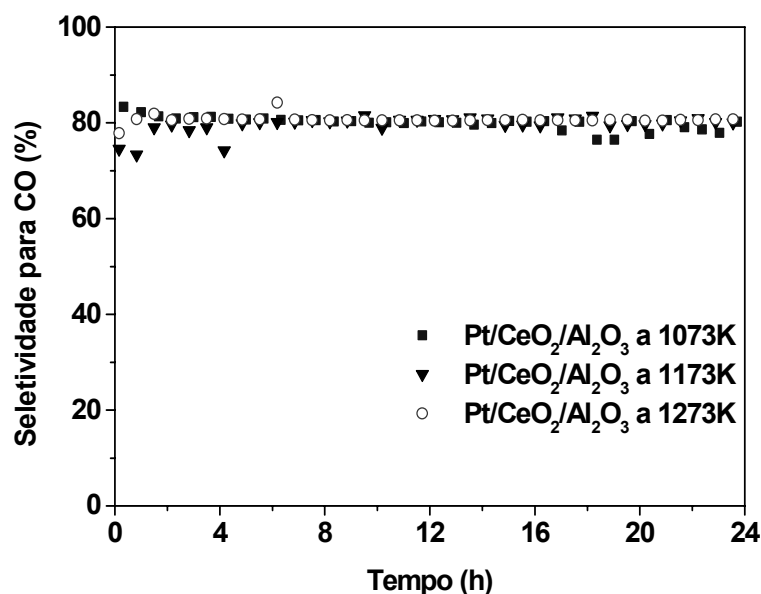


Figura 4.27: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

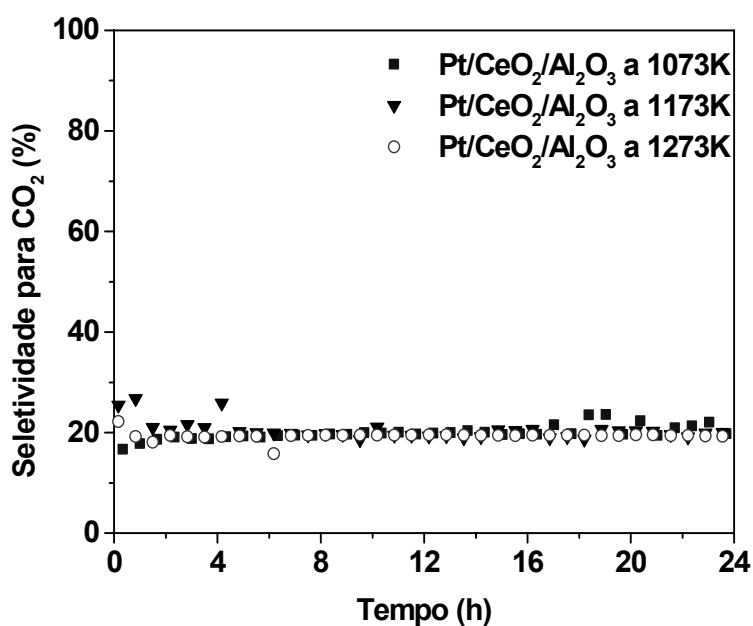


Figura 4.28: Seletividade para a formação de CO₂ dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

Observando-se a Figura 4.27, que mostra o comportamento das amostras à base do óxido de cério, constata-se que todas apresentaram seletividade para CO em torno de 80%, bem como, os valores de seletividade para CO₂ (Figura 4.28) de todos os catalisadores ficaram próximos a 20% durante todo período reacional.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram os resultados de seletividade para CO e CO₂, respectivamente, dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de reforma autotérmica do metano.

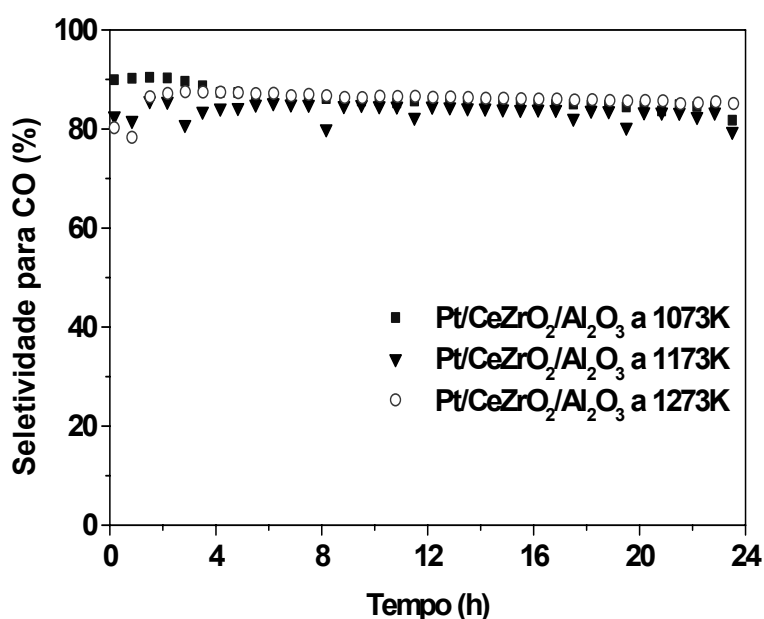


Figura 4.29: Seletividade para a formação de CO dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

Analisando-se a Figura 4.29, que apresenta o comportamento das amostras a base do óxido misto de cério-zircônio, verifica-se que, inicialmente, a amostra 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada a 1073 K obteve os maiores valores de seletividade para formação de CO, em torno de 90%. No entanto, após um período de 4 horas de reação, esta amostra demonstrou comportamento bastante semelhante às demais, apresentando valores de seletividade próximos a 85%. No que se refere à seletividade para a formação de CO₂ (Figura 4.30), comportamento inverso foi observado. Nas primeiras 4 horas de reação, a amostra 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinada a 1073 K obteve valores de seletividade próximos a 10%, entretanto para tempos superiores, estes valores aproximaram-se bastante dos encontrados para os outros catalisadores, em torno de 15% de seletividade. Considerando-se que a reação de reforma autotérmica ocorra segundo um mecanismo de duas etapas, conforme

proposto por SOUZA e SCHMAL (2005) e baseado nos comportamentos estáveis apresentados, provavelmente não formação de coque nestes catalisadores.

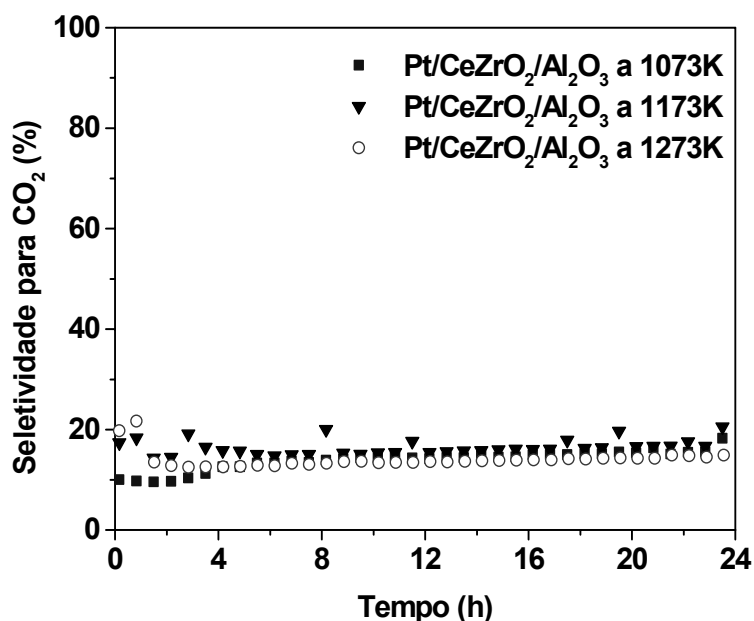


Figura 4.30: Seletividade para a formação de CO₂ dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam, respectivamente, a relação H₂/CO dos catalisadores 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/14%Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃, calcinados nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K, na reação de reforma autotérmica do metano.

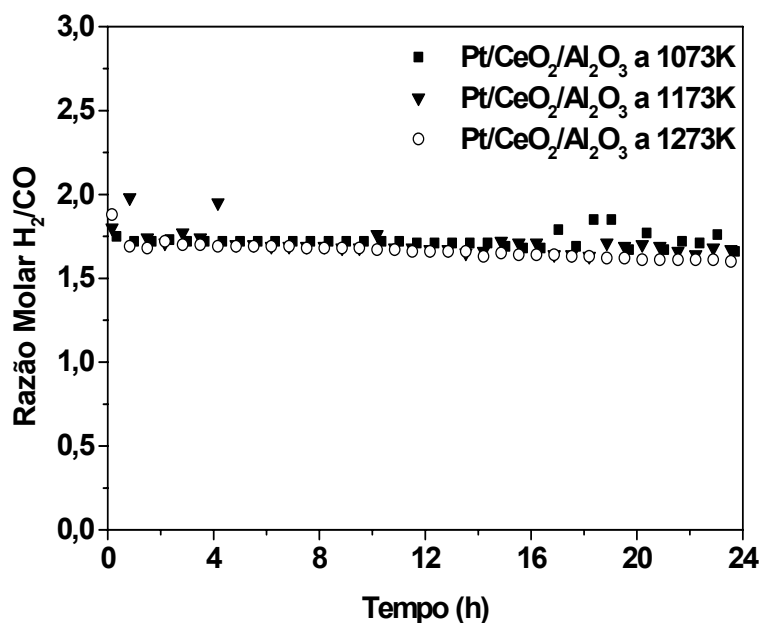


Figura 4.31: Relação H₂/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinados a: (■) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

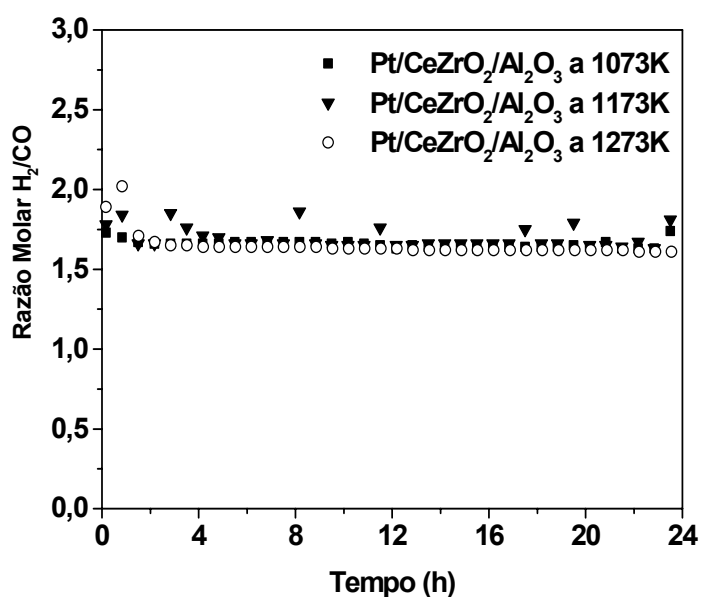


Figura 4.32: Relação H_2/CO para os catalisadores de 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: ($\blacksquare$) 1073 K, ($\blacktriangledown$) 1173 K e ($\circ$) 1273 K na reação de reforma autotérmica do metano.

Analisando a Figura 4.31 verifica-se que a razão H_2/CO apresenta uma pequena queda no decorrer da reação de reforma do metano, iniciando com valores próximos a 1,7 e chegando ao final das 24 horas com valores próximos a 1,6. O mesmo comportamento foi observado para as amostras expostas na Figura 4.32.

Comparando-se os resultados obtidos a partir da reação de oxidação parcial, com os de reforma autotérmica para os catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃, nota-se que estes últimos obtiveram valores maiores para conversão de metano. Este fato pode ser atribuído à presença de água como reagente.

SCHMAL et al. (2004) utilizaram catalisadores a base de Pt suportados em Al₂O₃, ZrO₂, 10%ZrO₂/Al₂O₃ na reação de reforma autotérmica do metano. O melhor catalisador da série foi o Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃. De acordo com os autores, sua melhor estabilidade foi relacionada à sua resistência a formação de coque, a qual foi atribuída às interações Pt-Zr na interface metal-suporte. Em um outro trabalho, SCHMAL et al. (2004) estudaram catalisadores de platina suportados em CeO₂, ZrO₂ e Ce_{0,18}Zr_{0,82}O₂ também na reação de reforma autotérmica de metano. Os autores afirmaram que a adição de CeO₂ ao ZrO₂ aumentou a mobilidade do O₂, devido à formação de uma solução sólida de Ce-ZrO₂ o que forneceu ao suporte um mecanismo de remoção do coque formado, favorecendo a estabilidade das amostras durante a reação.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 - Conclusões

- Todas as amostras apresentaram diminuição nos valores de área específica BET com o aumento da temperatura de calcinação. De uma maneira geral, as amostras contendo zircônio em sua composição apresentaram maiores áreas e demonstraram-se mais resistentes à temperatura de calcinação.
- Nas análises de difração de raios-X (DRX) observou-se que nos catalisadores mássicos compostos pelo CeZrO_2 foi constatada a formação de uma solução sólida. O mesmo comportamento foi verificado para os catalisadores suportados em alumina. Também se constata, que para as amostras contendo zircônio não há um grande aumento na intensidade dos picos com a elevação da temperatura de calcinação. Isto é um indicativo de que o zircônio ajudou a evitar a sinterização dos catalisadores. Observou-se também, no difratograma das amostras mássicas envelhecidas a 1273 K, que houve a separação de picos de difração referentes a uma fase rica em óxido de cério e outra rica em óxido de zircônio. Isto provavelmente está relacionado à formação de uma solução sólida heterogênea nestas amostras.
- Os catalisadores contendo o óxido misto de cério-zircônio apresentaram maiores valores de capacidade de armazenamento de oxigênio quando comparados as amostras à base de óxido de cério puro. Além disto, estas amostras apresentaram uma menor redução desta propriedade com a elevação da temperatura de calcinação. Isto está relacionado à maior mobilidade do oxigênio na solução sólida de CeZrO_2 e também, ao fato da presença de zircônio diminuir a aglomeração das partículas de CeO_2 quando as amostras foram submetidas a altas temperaturas. Estes resultados apresentam-se de acordo com o exposto na literatura.

- Os resultados de redução a temperatura programada mostram que os catalisadores a base do óxido misto de cério-zircônio apresentaram maior redutibilidade em temperaturas menores. Também se observa, que o aumento na temperatura de calcinação não ocasiona mudanças relevantes nos perfis destas amostras. Estes resultados estão de acordo com a técnica de capacidade de armazenamento de oxigênio, mostrando que a introdução de zircônio à rede cristalina do óxido de cério aumentou a sua redutibilidade devido à alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada.
- A dispersão metálica analisada pela reação de desidrogenação do cicloexano mostrou que todos os catalisadores apresentaram decréscimo nos valores de dispersão metálica com o aumento da temperatura de calcinação. Porém os catalisadores contendo zircônio apresentaram-se mais resistentes.
- Nos testes de oxidação parcial do metano, as amostras 1,5%Pt/CeZrO₂ apresentaram desempenhos semelhantes, havendo desativação durante o decorrer da reação. Todas apresentaram conversões em torno de 45% no final das 24h de teste catalítico. Para os catalisadores 1,2%Pt/11,5%CeO₂/Al₂O₃ e 1,2%Pt/11,5%CeZrO₂/Al₂O₃, todas as amostras mostraram boa atividade e estabilidade no decorrer da reação, mesmo aquelas submetidas a elevadas temperaturas de calcinação. Entre os catalisadores 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃, a amostra calcinada a 1273 K apresentou uma forte desativação no decorrer da reação, provavelmente devido à diminuição da dispersão metálica e redutibilidade observados.
- Comparando-se catalisadores mássicos e suportados em alumina, na reação de oxidação parcial do metano, percebe-se que estes últimos apresentaram melhores desempenhos, mostrando maiores atividades e seletividade para formação de H₂ e CO. Estes resultados encontram-se de acordo com os valores de OSC, tamanho de partícula e dispersão metálica obtidos por estas amostras.

- Os testes de reforma autotérmica do metano revelaram que os catalisadores a base de CeZrO_2 suportados em alumina apresentaram maiores atividades. Estes resultados encontram-se de acordo com a literatura. Todas as amostras demonstraram-se estáveis no decorrer da reação. Em comparação com o teste de oxidação parcial, nota-se que a reforma autotérmica leva a maiores valores para a conversão de metano, o que pode ser atribuído à presença de água como reagente.

5.2 – Sugestões

- Realizar análises de infravermelho de CO_2 nas amostras de catalisadores suportados para verificação da cobertura da alumina pelos óxidos de cério e cério-zircônio.
- Analisar a composição das fases das amostras contendo o óxido misto de cério-zircônio para um melhor entendimento do comportamento destes catalisadores.
- Realizar análises de oxidação a temperatura programada (TPO) para verificação da formação de coque nos catalisadores.
- Estudar diferentes teores de platina. Neste trabalho utilizaram-se dois teores distintos deste metal, 1,2 e 1,5%. Talvez menores quantidades de platina garantam uma melhor dispersão metálica, dificultando o processo de sinterização.
- Avaliar a utilização de uma alumina com maior área específica. Desta maneira, poderiam ser obtidas maiores dispersões metálicas, melhorando a performance destes catalisadores durante os testes catalíticos de oxidação parcial e reforma autotérmica.

Anexos

Preparação dos catalisadores

Cálculo dos precursores

Considerações:

- Percentual de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 = 14\%$
- Massa de alumina = 3,5 g
- Massa Molar do $NH_4Ce(NO_3)_3 = 548,23$ g/gmol
- Massa Molar do $ZrO_2(NO_3)_2 = 231,22$ g/gmol
- Pureza do $NH_4Ce(NO_3)_3 = 98,5\%$
- Solução de $ZrO_2(NO_3)_2$ com 35% em peso

$$0,14 = \frac{m_{Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2}}{m_{Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2} + m_{Alumina}}$$

$$m_{Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2} = 0,57g$$

$$1 \text{ mol de Ce: } 140,12 \text{ g} \cdot 0,50 = 70,06 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de Zr: } 91,22 \text{ g} \cdot 0,50 = 45,61 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de } O_2: 32 \text{ g} \cdot 1 = \underline{32 \text{ g}}$$

147,67g

Percentual em peso:

$$\%Ce = \frac{70,06}{147,56} = 0,47$$

$$\%Zr = \frac{45,61}{147,56} = 0,31$$

$$\%O_2 = \frac{32}{147,56} = 0,22$$

Cálculo da massa de Ce e de Zr na amostra:

$$m_{Ce} = 0,57 * 0,47 = 0,27 g$$

$$m_{Zr} = 0,57 * 0,31 = 0,18 g$$

$$m_{O_2} = 0,57 * 0,22 = 0,12 g$$

Reagentes:

$$548,23 \text{ g/gmol de } NH_4Ce(NO_3)_3 \longrightarrow 140,12 \text{ g/gmol de Ce}$$

$$m \text{ de } NH_4Ce(NO_3)_3 \longrightarrow 0,27 \text{ g de Ce}$$

$$m \text{ de } NH_4Ce(NO_3)_3 = 1,06 \text{ g} \div 0,985 \text{ (pureza)}$$

$$m \text{ de } NH_4Ce(NO_3)_3 = 1,076 \text{ g}$$

$$231,22 \text{ g/gmol de } ZrO_2(NO_3)_2 \longrightarrow 91,22 \text{ g/gmol de Zr}$$

$$m \text{ de } ZrO_2(NO_3)_2 \longrightarrow 0,18 \text{ g de Zr}$$

$$m \text{ de } ZrO_2(NO_3)_2 = 0,46 \text{ g} \div 0,35 \text{ (\% em peso)}$$

$$m \text{ de } ZrO_2(NO_3)_2 = 1,31 \text{ g}$$

Cálculos efetuados na caracterização dos catalisadores

Redução à temperatura programada (TPR)

Calibração

Volume do Loop: 2216 μ L de H_2

$$PV_{Loop} = N_{H_2} RT$$

$$N_{H_2} = 82 \mu\text{mols}$$

Como, $H_2/Ar = 2,01$

Assim, N_{H_2} em um loop:

$$N_{H_2} = 1,64 \mu L$$

Assim, através da injeção de pulsos de calibração de H_2/Ar , obteve-se a área dos picos de hidrogênio.

Com perfil de TPR do catalisador tornou-se possível o cálculo da área de consumo de H_2 . Então com esta área:

$$\begin{array}{ll} \text{Área de calibração} \longrightarrow & 1,64 \mu L \\ \text{Área da TPR} \longrightarrow & N_{H_2} \text{ consumido} \end{array}$$

Desta forma, levando-se em consideração a massa de catalisador obteve-se N_{H_2} consumido por grama de catalisador.

Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

Área da OSC = Área do primeiro pico de OSC (Área total) – Área do segundo pico de OSC (Volume morto)

Assim, através da injeção de pulsos de calibração de O_2/He , obteve-se a área dos picos de oxigênio.

$$\begin{array}{ll} \text{Área de calibração} \longrightarrow & 4,1 \mu L \\ \text{Área da OSC} \longrightarrow & N_{O_2} \text{ consumido} \end{array}$$

Desta forma, levando-se em consideração a massa de catalisador obteve-se N_{O_2} consumido por grama de catalisador.

Desidrogenação do ciclohexano

Para o cálculo da dispersão da platina foram previamente determinadas as taxas de reação de amostras de Pt/Al₂O₃, com dispersões conhecidas, calculadas por quimissorção de hidrogênio. Assim, foi estabelecida uma relação entre dispersão e a taxa de reação:

$$\%Dispersao = \frac{r - 0,00363}{0,00388}$$

Condições experimentais

Temperatura da coluna: 343K

Temperatura do detector de condutividade térmica: 493K

Tipo de coluna: Chrompack, CP-WAX 57 CB, comprimento 25m

Vazão do gás de arraste: 6mL/min

Vazão de H₂ no saturador: 100 mL/min

Cálculo da dispersão

Catalisador: Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ calcinado a 1073 K.

Área do C₆H₁₂ = 2675674,33

Área do C₆H₆ = 355603,67

Fatores de resposta:

C₆H₁₂ = 1,01

C₆H₆ = 1,12

Áreas corrigidas:

$$\text{Área do C}_6\text{H}_{12} \text{ corr.} = \frac{2675674,33}{1,01} = 26499182,51$$

$$\text{Área do C}_6\text{H}_6 \text{ corr.} = \frac{355603,67}{1,12} = 317503,28$$

$$\text{Área Total} = \text{Área do C}_6\text{H}_{12} \text{ corr.} + \text{Área do C}_6\text{H}_6 \text{ corr.} = 2966685,782$$

$$\% \text{C}_6\text{H}_{12} = 89,29$$

$$\% \text{C}_6\text{H}_6 = 10,70 \text{ (conversão do ciclohexano)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{P_{H_2}}{P_{C_6H_{12}}} = 13,2 \\ P_{H_2} + P_{C_6H_{12}} = 1 \text{ atm} \end{array} \right\} P_{C_6H_{12}} = 0,0704 \text{ atm}$$

$$C_{A_0} = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{0,0704}{82,05 \cdot 273} = 3,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

$$F_{A_0} = C_{A_0} \cdot V_0 = 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 3,14 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_B = X_{C_6H_{12}} \cdot F_{A_0} = 0,1070 \cdot 3,14 \cdot 10^{-4} = 3,36 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_{B_0} - F_B + r_B \cdot w = 0$$

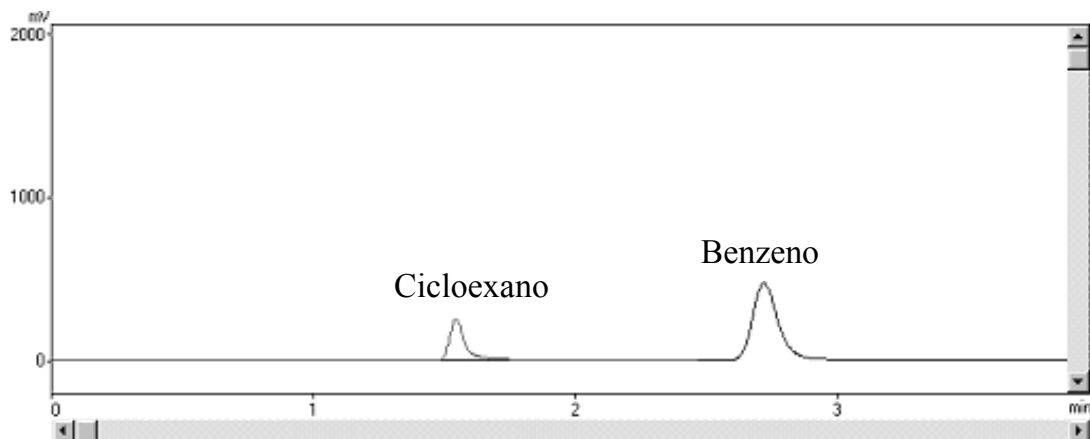
$$F_B = r_B \cdot w$$

$$r_B = \frac{F_B}{w} = \frac{3,36 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 3,36 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot g_{cat}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot g_{cat}}$$

Assim,

$$\% \text{Dispersao} = \frac{0,20 - 0,00363}{0,00388} = 50,61\%$$

Cromatograma Típico:



Testes Catalíticos

Condições Cromatográficas

Temperatura do detetor de condutividade térmica: 523 K

Temperatura do injetor: 503 K

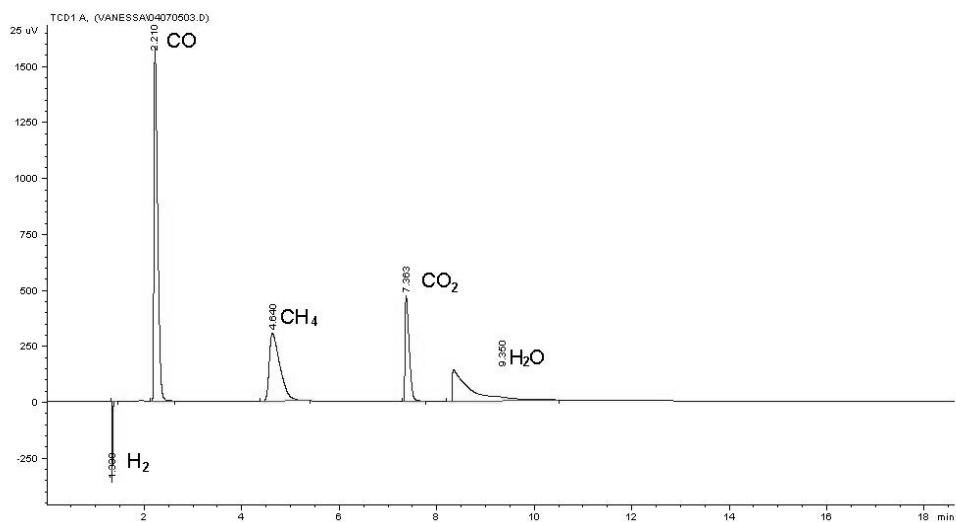
Tipo de coluna: Carboxen 1010, comprimento 30 m

Programação da temperatura da coluna:

- 308 K durante 5 min;
- Aquecimento a 373 K (40K/min);
- 373 K durante 3 min;
- Aquecimento a 493 K (40K/min);
- 493 durante 6 min.

Gás de Arraste: He (100mL/min)

Cromatograma Típico:



Referências Bibliográficas

- AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T.S. ; NIELSEN, C.S. ; DBKJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. Fuel Processing Technology, v.83, p.253-261, 2003.
- PROGRAMA NACIONAL DA RACIONALIZAÇÃO DO USO DOS DERIVADOS DE PETRÓLEO E DO GÁS NATURAL – CONPET. Gás Natural. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2004.
- ANDERSON, J.R. Methano to higher hydrocarbons. Applied Catalysis, v.47, p.177-196, 1989.
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCH, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. Applied Catalysis A: General, v.241, p.261-269, 2003.
- BOARO, M.; VICARIO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, J.; TROVARELLI, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. Catalysis Today, v.77, p.407-417, 2003.
- BOZO, C.; GUILHAUME, N.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. Catalysis Today, v.59, p.33-45, 2000.
- CARNEVILLIER, C.; EPRON, F.; MARECOT, P. Controlled preparation and characterization of plurimetallic Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ reforming catalysts. Applied Catalysis A: General, Article in press, 2004.
- BARTHOLOMEW, C. Catalyst Deactivation. Chemical Engineering, McGraw-Hill Publication, v. 91, p. 96-112, 1984.
- CUIF, J.P., BLANCHARD, G.; TOURET, O.; SEIGNEURIN, A.; MARCZI, M.; QUÉMÉRÉ, E. (Ce, Zr)O₂ solid solutions for three-way catalysts. SAE, paper #970463, 1996.
- DRY, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis Today, v.71, p.227-247, 2002.
- FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J.M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALEY, J.C. Modification of oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂. Catalysis Today, v.59, p.373-386, 2000.

- FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; MONTINI, T.; GRAZIANI, M.; SANTO, V.D.; PSARO, R.; RECCHIA, S. Interaction of molecular hydrogen with three-way catalyst model of Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ type. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.204-205, p. 683-691, 2003.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic oxidation reactions. Journal of Power Sources, v.87, p. 168-177, 2000.
- GÁS ENERGIA. Disponível em: <<http://www.gasenergia.com.br>>. Acesso em 02 de novembro de 2005.
- GÁS NET. **O Gás**. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acesso em 15 de dezembro de 2004.
- GRAHAM, G.W.; JEN, H.W.; CHUN, W.; McCABE R. High-temperature-aging-induced encapsulation of metal particles by support materials: comparative results for Pt, Pd and Rh on cerium-zirconium mixed oxides. Journal of Catalysis, v. 182, p. 228-233, 1999.
- HICKMAN, D.A.; SCHIMIDT, L.D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. Journal of Catalysis, v. 138, p. 267-282, 1992.
- HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B., Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts. Journal of Catalysis, v.178, p.14-25, 1998.
- HORI, C. E. Synthesis and characterization of ceria-zirconia mixed oxides based catalysts. Tese de doutorado, Wayne State University. Detroit- Michigan-USA, 1997.
- HORI, C.E.; PERMANA, H.; NG, K.Y. S.; BRENER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. Applied Catalysis B: Environmental, v. 16, p. 105-117, 1998.
- JONES, J.M.; DUPONT, V.A.; BRYDSON, R.; FULERTON, D. J.; NASRI, N.S.; ROSS, A.B.; WESTWOOD, A.V.K. Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion. Catalysis Today, v. 81, p. 589-601, 2003.
- KAKUTA, N. ; MORISHIMA, N.; KOTOBUKI, M.; IWASE, T.; MIZUSHIMA, T.; SATO, Y.; MATSUURA, S. Oxygen storage capacity (OSC) of aged Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts: roles of Pt and CeO₂ supported on Al₂O₃. Applied Surface Science, v. 121-122, p. 408-412, 1997.

- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today, v. 50, p. 285-298, 1999.
- KOSLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. Journal of Catalysis, v. 209, p. 417-426, 2002.
- MATTOS, L.V.; OLIVEIRA, E.R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysis. Catalysis Today, v.77, p.245-256, 2002.
- 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, v.83, p.147-161, 2003.
- MONNET, F.; SCHUURMAN, Y.; AIRES, F.C.S.; BERTOLINI, J.C.; MIRODATOS, C. Toward new Pt- and Rh-based catalysts for methane partial oxidation at high temperatures and short contact times. Surfaces Chemistry and Catalysis, v.3, p. 577-581, 2000.
- NAGAI, Y.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, S.; NONAKA, T.; OKAMOTO, T.; SUDA, A.; SUGIURA, M. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr = 1). Catalysis Today, v. 74, p. 225-234, 2002.
- NUNAM, J.G. Physico-chemical and catalytic properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions supported and dispersed on γ -Al₂O₃. SAE Paper (970467), 1996.
- OTSUKA, K., WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. Journal of Catalysis, v.175, p.152-160, 1998.
- PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. Catalysis Today, v.101, p.23-30, 2005.
- PENGPANICH, S.; MEEYOO V.; RIRKSOMBOON, T.; BUNYAKIAT, K. Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis. Applied Catalysis A: General, v.234, p.221-233, 2002.
- ROGEMOND, E.; ESSAYEM, N.; FRET, R.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; MATHIS, F. Characterization of model three-way catalysts: 1.Determination of accessible metallic area by cyclohexane aromatization activity measurements. Journal of Catalysis, v.166, p.229-235, 1997.

- ROSSIGNOL, S.; KAPPENSTEIN, C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. International Journal of Inorganic Materials, v.3, p.51-58, 2001.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. Catalysis Today, v.63, p.159-164, 2000.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Syngas in perspective. Catalysis Today, v.71, p.243-247, 2002.
- SILVA, P. P. Estudo de catalisadores Pt/CeZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2004. 85p.
- SILVA, P.P.; SILVA, F.A.; SOUZA, H.P.; LOBO, A.G.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; HORI, C.E. Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts – effect of preparation methods. Catalysis Today, v.101, p.31-37, 2005a.
- SILVA, P.P.; SILVA, F.A.; PORTELA, L.S.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; HORI, C.E. Effect of Ce/Zr ratio on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts for methane partial oxidation. Catalysis Today, v.107-108, p.234-240, 2005b.
- SOBUKAWA, H. Development of ceria-zirconia solid solutions and future trends. Review of Toyota, v.37, n 4, p. 01-05, 2002.
- SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Conversão do metano a gás de síntese por oxidação parcial e reforma com CO₂ em catalisadores suportados de platina. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, p.533-538, 2003.
- SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysis. Applied Catalysis A: General, v. 255, p.83-92, 2003.
- SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 147, p.133, 2004.
- SOUZA, M.M.V.M.; SABINO, S.; PASSOS, F.B.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M.. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 147, p.253, 2004.
- SOUZA, M. M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 281, p.19-24, 2005.
- STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO D.E. CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides. Journal of Catalysis, v. 194, p. 240-249, 2000.

- SUZUKI, T.; MORIKAWA, A.; SUDA, A.; SOBUKAWA, H.; SUGIURA, M.; KANAZAWA, T.; SUZUKI, J.; TAKADA, T. Alumina-ceria-zirconia composite oxide for three-way-catalyst. Research Report, v.37, n. 4, p. 28-33, 2002.
- TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, N.S.; INOUE, M.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution. Applied Catalysis A: General, v. 240, p. 223-233, 2003.
- ULLA LASSI. Effect of ageing atmosphere, temperature and time . Disponível em: <<http://hercules.oulu.fi>>. Acesso em 14 de outubro de 2005.
- WANG, D.; DEWAELE O.; GROOTE, A. M. D.; FROMENT, G. F. Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/Al₂O₃. Journal of Catalysis, v. 159, p. 418-426, 1996.
- WANG, W.; STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; MATTOS, L.V.; PASSOS, F.B. Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts. Catalysis Today, v.98, p.553-563, 2004.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion on supported Pt clusters and turnover rates comparisons among noble metals. Journal Physical Chemistry: B, v. 108, p. 4094-4103, 2004.
- WILHELM, D.J.; SIMBECK, D.R.; KARP, A.D.; DICKENSON, R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. Fuel processing Technology, v.71, p.139-148, 2001.
- VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. Journal of Molecular Catalysis, v. 167, p. 91-99, 2001.
- VIDAL, H.; KASPAR, J.; PIJOLAR, M.; COLON, G.; BERNAL, S.; CORDÓN, A.; PERRICHON, V.; FALLY, F. Redox behavior CeO₂–ZrO₂ mixed oxides I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 27, p. 49-63, 2000.
- YAO, H. C.; YAO, Y. F. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. Journal of Catalysis, v.86, p.256-265, 1984.
- YAO, M.H., BAIRD, R.J.; KUNZ, F.W.; HOOST, T.E. An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia. Journal of Catalysis, v. 166, p.67-74, 1997.
- ZOTIN, J. L. Caracterização de catalisadores por reações modelo. Anais do 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores, Editor Professor Dílson Cardoso, p. 370-401, 2001.