



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



**Estudo do Efeito da Dopagem da Alumina
com Cério em Catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃
na Reação de Oxidação Parcial do Metano**

Fabiano de Almeida Silva

Uberlândia - MG

2007



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



**Estudo do Efeito da Dopagem da Alumina
com Cério em Catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃
na Reação de Oxidação Parcial do Metano**

Fabiano de Almeida Silva

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

Uberlândia - MG

2007

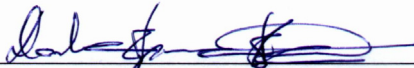
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- S586e Silva, Fabiano de Almeida, 1979-
Estudo do efeito da dopagem da alumina com cério em catalisadores
Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do metano / Fabiano de
Almeida Silva. - 2007.
107 f. : il.
- Orientadora: Carla Eponina Hori.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Catalisadores - Teses. 2. Metano - Oxidação - Teses. 3. Catalisadores de platina - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

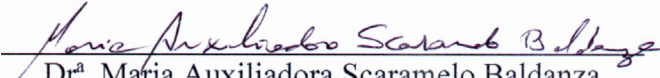
CDU: 544.478

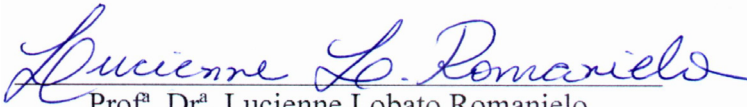
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 27/02/2007

BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª Dr.ª. Carla Eponina Hori
Orientador (PPG-EQ/UFU)


Dr. Fábio Bellot Noronha
Co-orientador (INT)


Dr.ª. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza
(PEQ/COPPE/UFRJ)


Prof.ª. Dr.ª. Lucienne Lobato Romanielo
(PPG-EQ/UFU)

Este trabalho é dedicado ao “tripé” sobre o qual a minha vida tem apoio:

Adélio Pereira de Almeida, meu pai;

Maria Aparecida de Almeida, minha mãe;

Fabiana Vieira Simões, minha namorada.

AGRADECIMENTOS

- * Primeiramente a Deus por ter me concedido a capacidade e a oportunidade de desenvolver este trabalho;
- * Aos meus orientadores Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori e Dr. Fábio Bellot Noronha, pelo apoio, pelo incentivo, pelo respeito, pela confiança e acima de tudo pela amizade durante toda a minha jornada como catalítico;
- * Aos membros da banca Dr^ª. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza e Prof^ª. Dr^ª. Lucienne Lobato Romanielo, pela contribuição no engrandecimento deste trabalho;
- * Aos Doutores Lisiane Veiga Mattos e Juan Alberto Chavez Ruiz pelo apoio e auxílio prestados em todos os momentos;
- * A todos os meus amigos e colegas que iniciaram a vida acadêmica juntamente comigo e nunca deixaram de acompanhar o meu trabalho;
- * Aos companheiros de laboratório Sandra, Janaína, Lucas, Priciane e Fábio pela amizade e companheirismo;
- * Ao Diego pelo apoio, dedicação e amizade;
- * Aos meus pais por sempre estarem do meu lado, apoiando, incentivando e confiando em minhas decisões e no meu trabalho;
- * À minha sogra Nilza, por sempre me incentivar a crescer e a vencer todos os obstáculos presentes na minha vida;
- * À minha namorada Fabiana por fazer parte da minha vida e sempre estar junto comigo em todos os momentos, seja participando, aconselhando ou apoiando;
- * À Capes pelo apoio financeiro;
- * E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento e o desenvolvimento deste trabalho.

MAIS OU MENOS

A gente pode
morar numa casa mais ou menos,
numa rua mais ou menos,
numa cidade mais ou menos,
e até ter um governo mais ou menos.

A gente pode
dormir numa cama mais ou menos,
comer um feijão mais ou menos,
ter um transporte mais ou menos,
e até ser obrigado a acreditar
mais ou menos no futuro.

A gente pode
olhar em volta e sentir que tudo está
mais ou menos.

Tudo bem.
O que a gente não pode
mesmo, nunca, de jeito nenhum,
é amar mais ou menos,
é sonhar mais ou menos,
é ser amigo mais ou menos,
é namorar mais ou menos,
é ter fé mais ou menos,
e acreditar mais ou menos.

Senão a gente corre o risco de se tornar
uma pessoa mais ou menos.

(Francisco Cândido Xavier)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
 CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	 1
 CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 4
2.1- O Gás Natural.....	4
2.2- O Gás de Síntese e suas Rotas de Produção.....	6
2.3- Catalisadores Empregados na Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	7
2.4- Mecanismos da Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	14
2.5- Sistemas Contendo CeO ₂ e CeZrO ₂	18
2.6- Aluminas Dopadas como Suporte.....	49
 CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	 56
3.1- Materiais e Equipamentos.....	56
3.2- Preparação dos Catalisadores.....	57
3.2.1- Preparação dos Suportes.....	57
3.2.2- Impregnação da Platina nos Suportes.....	58
3.3- Caracterização dos Catalisadores.....	58
3.3.1- Área Específica (BET).....	59
3.3.2- Difração de Raios-X (DRX).....	59
3.3.3- Redução à Temperatura Programada (RTP).....	59
3.3.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	60
3.3.5- Infravermelho de CO ₂ Adsorvido (IV de CO ₂).....	61
3.3.6- Desidrogenação do Cicloexano.....	61
3.4- Testes Catalíticos.....	62
3.4.1- Pré-tratamento do Catalisador.....	62
3.4.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano (OPM).....	62

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1- Variação da Velocidade Espacial.....	64
4.1.1- Caracterização dos Catalisadores.....	64
4.1.1.1- Área Específica (BET).....	64
4.1.1.2- Difração de Raios-X (DRX).....	66
4.1.1.3- Redução à Temperatura Programada (RTP).....	70
4.1.1.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	74
4.1.1.5- Infravermelho de CO ₂ Adsorvido (IV de CO ₂).....	75
4.1.1.6- Desidrogenação do Cicloexano.....	76
4.1.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	77
4.2- Variação do Teor de Platina.....	85
4.2.1- Caracterização dos Catalisadores.....	85
4.2.1.1- Área Específica (BET).....	85
4.2.1.2- Difração de Raios-X (DRX).....	86
4.2.1.3- Redução à Temperatura Programada (RTP).....	87
4.2.1.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	89
4.2.1.5- Desidrogenação do Cicloexano.....	89
4.2.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	90
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	93
5.1- Conclusões.....	93
5.2- Sugestões.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
APÊNDICE- METODOLOGIA DOS CÁLCULOS.....	101

Lista de Figuras

Figura 2.1	Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo das amostras Pt/ Al_2O_3 (673 K), Pt/ Al_2O_3 (973 K).....	10
Figura 2.2	Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo das amostras Pt/ ZrO_2 e Pt/Ce ZrO_2	10
Figura 2.3	Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo para as amostras (■) Pt/Ce O_2 , (*) Pt/ ZrO_2 , (▲) Pt/Ce $_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, (▼) Pt/Ce $_{0,50}Zr_{0,50}O_2$, (●) Pt/Ce $_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ e (◆) Pt/Ce $_{0,14}Zr_{0,86}O_2$	11
Figura 2.4	Conversão do metano em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano a 1073 K (CH_4 : O_2 = 2:1). A: Pt/ Al_2O_3 , B: Pt/Ce O_2 / Al_2O_3 , C: Pt/Ce $_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ / Al_2O_3 , D: Pt/Ce $_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ / Al_2O_3 , E: Pt/Ce $_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ / Al_2O_3	12
Figura 2.5	Conversão do metano na reação de oxidação parcial do metano para o catalisador 1,5%Pt/14%Ce $_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ / Al_2O_3 calcinado a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K.....	13
Figura 2.6	Difratograma de raios-X do suporte: Ce $_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ moído por: (a) 0 h, (b) 0,5 h, (c) 2 h, (d) 4 h e (e) 9 h. (▼) Ce O_2 e (*) ZrO_2	22
Figura 2.7	Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/Ce O_2 e Pt/Ce $_xZr_{x-1}O_2$ preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal.....	23
Figura 2.8	Difratograma de raios-X dos catalisadores Pt/Ce O_2 e Pt/Ce $_xZr_{x-1}O_2$ preparados por calcinação dos precursores a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal.....	24
Figura 2.9	Difratograma de raios - X das amostras $ZrO_2(x)$ -Ce $O_2(y)$ / Al_2O_3 : (a) $x=0$, $y=1500 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$; (b) $x=300 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $y=1500 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, (c) $x=1500 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $y=1500 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, (d) $x=1500 \mu\text{mol}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $y=0$	25
Figura 2.10	Difração de raios-X, baseada na linha de difração (111), de amostras com diferentes conteúdos de cério.....	26
Figura 2.11	Difratogramas de raios-X dos catalisadores: (A) Pt/ Al_2O_3 , (B) Pt/Ce O_2 / Al_2O_3 (pp), (C) Pt/Ce O_2 / Al_2O_3 (imp), (D) Pt/Ce $_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ / Al_2O_3 (pp) e (E) Pt/Ce $_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ / Al_2O_3 (imp).....	26
Figura 2.12	Difratogramas de raios-X dos catalisadores: (A) Pt/ Al_2O_3 , (B) Pt/Ce O_2 / Al_2O_3 , (C) Pt/Ce $_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ / Al_2O_3 , (D) Pt/Ce $_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ / Al_2O_3 e (E) Pt/Ce $_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ / Al_2O_3	28
Figura 2.13	Perfis de RTP de amostras de Ce O_2 : (A) Ce O_2 (Área BET: $\sim 1\text{m}^2/\text{g}$); (B) Ce O_2 (Área BET: $\sim 10\text{m}^2/\text{g}$); (C) (amostra (B) reoxidada a 200°C).....	29
Figura 2.14	Perfis de RTP das amostras de Ce O_2 / Al_2O_3 contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83% Ce O_2 / Al_2O_3 ; (B) 2,04% Ce O_2 / Al_2O_3 ; (C) 6,14% Ce O_2 / Al_2O_3 ; (D) 11,7% Ce O_2 / Al_2O_3 ; (E) 21,6% Ce O_2 / Al_2O_3	30
Figura 2.15	Perfis de RTP : (A) 3% Rh/Ce O_2 ; (B) 3% Pt/Ce O_2 ; (C) 2,4% Pt/22,8%Ce O_2 / Al_2O_3	30
Figura 2.16	Perfis de RTP do óxido misto de cério-zircônio. (1) Ce O_2 ; (2) 90Ce O_2 -10 ZrO_2 ; (3) 70Ce O_2 -30 ZrO_2 ; (4) 50Ce O_2 -50 ZrO_2 ; (5) 15Ce O_2 -85 ZrO_2 ; (6) 7Ce O_2 -93 ZrO_2 (mol %).....	31

Figura 2.17	Perfis de RTP dos suportes: (A) Al_2O_3 , (B) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (D) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Zr} = 2,7$	32
Figura 2.18	Perfis de RTP dos catalisadores: (A) $\text{Pt-Rh}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt-Rh}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (C) $\text{Pt-Rh}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Zr} = 2,7$	33
Figura 2.19	Perfis de RTP de amostras de: (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,20}\text{Zr}_{0,80}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e (d) $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ após 9 h de moagem.....	33
Figura 2.20	Perfis de RTP das amostras Rh/CeO_2 com várias composições. O conteúdo molar do CeO_2 é indicado à direita. Para a amostra 50:50 c e t indicam, respectivamente, a fase cúbica e tetragonal.....	34
Figura 2.21	Perfis de RTP dos catalisadores: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	35
Figura 2.22	Perfis de RTP do catalisador 1,5%Pt/14% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.....	36
Figura 2.23	Perfis de RTP do catalisador 1,5%Pt/14% $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K.....	37
Figura 2.24	Mecanismo de OSC em CeZrO_2	42
Figura 2.25	Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra de alumina pura.....	43
Figura 2.26	Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra CeO_2	43
Figura 2.27	Espectro na região do IV após adsorção de CO_2 em amostras de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de CeO_2	44
Figura 2.28	Conceito de barreira de difusão promovida pela alumina.....	50
Figura 2.29	Fases da alumina em função da temperatura de calcinação.....	51
Figura 2.30	Descrição do procedimento de preparação de diferentes amostras.....	53
Figura 2.31	Influência do método de preparação sobre a área superficial para aluminas dopadas com Mg e Ce e não dopadas.....	54
Figura 3.1	Esquema da unidade de testes catalíticos.....	63
Figura 4.1	Difratogramas dos suportes: A: boemita, B: Al_2O_3 -873K, C: Al_2O_3 e D: Al_2O_3 - dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: (■) boemita, (●) γ -alumina, (◇) θ -alumina e (▼) fase cúbica do óxido de cério.....	66
Figura 4.2	Difratograma dos catalisadores: A: 1,5%Pt/ Al_2O_3 -1173K, B: 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, C: 1,5%Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K, D: 1,5%Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, E: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K e F: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: (◇) θ -alumina, (●) γ -alumina, (▼) fase cúbica do óxido de cério e (★) fase cúbica do óxido de cério-zircônio.....	67
Figura 4.3	Difratograma dos catalisadores: A: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e B: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, obtidos em uma varredura lenta ($2\theta = 27$ a 32° , com passo de $0,02^\circ$ com tempo de contagem de 10 segundos por passo).....	68
Figura 4.4	Perfis de RTP para os suportes: A: Al_2O_3 -1173K, B: Al_2O_3 -dopada, C: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K, D: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, E: $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K e F: $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada.....	71
Figura 4.5	Perfis de RTP dos catalisadores: A: 1,5%Pt/ Al_2O_3 -1173K, B: 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, C: 1,5%Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K, D: 1,5%Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, E: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1173K e F: 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada.....	72
Figura 4.6	Conversão de metano em função do tempo na reação de oxidação	

	parcial do metano para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (△)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (*)1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada.....	78
Figura 4.7	Seletividade para hidrogênio durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (△)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (*)1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada.....	79
Figura 4.8	Seletividade para CO e CO ₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (△)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - 1173K, (*)1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada.....	79
Figura 4.9	Conversão de metano durante 24 horas de reação para o catalisador 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h ⁻¹ , (■) 522 h ⁻¹ e (▲) 1044 h ⁻¹	81
Figura 4.10	Seletividade para H ₂ durante 24 horas de reação para o catalisador 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h ⁻¹ , (■) 522 h ⁻¹ e (▲) 1044 h ⁻¹	81
Figura 4.11	Seletividade para CO e CO ₂ durante 24 horas de reação para o catalisador 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h ⁻¹ , (■) 522 h ⁻¹ e (▲) 1044 h ⁻¹	82
Figura 4.12	Conversão de metano durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -1173K, (●) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (△) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K, (▲) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, (□) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada.....	83
Figura 4.13	Seletividade para H ₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -1173K, (●) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (△) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K, (▲) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, (□) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada.....	84
Figura 4.14	Seletividade para CO e CO ₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -1173K, (●) 1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (△) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K, (▲) 1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, (□) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -1173K e (■) 1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada.....	84
Figura 4.15	Difratogramas dos catalisadores: A: 0,5% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, B: 1,0% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada e C: 1,5% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: (●) γ-alumina e (★) fase cúbica do óxido de cério-zircônio.....	86
Figura 4.16	Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores: A: 0,5% Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, B: 1,0% Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, C: 1,5% Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, D: 0,5% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, E: 1,0% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada e F: 1,5% Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada.....	87
Figura 4.17	Conversão de metano durante 24 horas de reação para os catalisadores: (□)1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (●) 0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, (▲) 1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, e (■)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada na velocidade espacial de 522 h ⁻¹	91
Figura 4.18	Seletividade para H ₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (□)1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (●) 0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, (▲) 1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, e (■)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada na velocidade espacial de 522 h ⁻¹	92
Figura 4.19	Seletividade para CO e CO ₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (□)1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada, (●)0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -	

dopada, (▲)1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada, e (■)1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada na velocidade espacial de 522 h ⁻¹	92
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Composição do gás natural em algumas regiões do mundo e do Brasil....	4
Tabela 2.2	Capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K.....	38
Tabela 2.3	Capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K.....	38
Tabela 2.4	Capacidade de armazenamento de oxigênio a 753K.....	39
Tabela 2.5	Efeito da técnica de preparação na capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K.....	40
Tabela 2.6	Efeito da razão Ce/Zr na capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K.....	40
Tabela 2.7	Efeito da temperatura de calcinação na capacidade de armazenamento de oxigênio ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) a 723K.....	41
Tabela 2.8	Valores de densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2 ...	44
Tabela 2.9	Valores de densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2 ...	45
Tabela 2.10	Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.....	46
Tabela 2.11	Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.....	47
Tabela 2.12	Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.....	47
Tabela 2.13	Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.....	48
Tabela 2.14	Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano.....	49
Tabela 4.1	Valores de área específica BET obtido para os suportes e catalisadores contendo 1,5% em peso de platina.....	65
Tabela 4.2	Diâmetro médio de partículas dos óxidos de cério e cério-zircônio calculados através da equação de Scherrer.....	70
Tabela 4.3	Valores do Consumo de hidrogênio para os suportes.....	73
Tabela 4.4	Valores do consumo de hidrogênio para os catalisadores.....	74
Tabela 4.5	Valores de armazenamento de oxigênio para os catalisadores com 1,5% em peso de Pt.....	74
Tabela 4.6	Valores de densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2 ...	76
Tabela 4.7	Valores de dispersão para os catalisadores com 1,5% em peso de Pt	77
Tabela 4.8	Valores de área específica BET obtido para catalisadores contendo 0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina.....	85
Tabela 4.9	Valores do consumo de H_2 para os catalisadores com diferentes teores de Pt.....	88
Tabela 4.10	Valores de OSC para os catalisadores com diferentes teores de Pt.....	89
Tabela 4.11	Valores de dispersão para os catalisadores com diferentes teores de Pt....	90

RESUMO

Atualmente, a reação de oxidação parcial do metano tem sido extensivamente estudada com o objetivo de produzir gás de síntese e contribuir para a viabilização econômica da tecnologia de conversão do metano, principal constituinte do gás natural, em produtos de maior valor agregado. Essa reação frente às reformas seca e a vapor, apresenta as vantagens de ser moderadamente exotérmica e ocorrer a pressão atmosférica. Catalisadores ativos para a reação de oxidação parcial do metano devem apresentar altas atividade, seletividade e acima de tudo, estabilidade mesmo quando submetidos às altas temperaturas reacionais e velocidades espaciais. Para isso, são necessários uma alta dispersão metálica, uma grande capacidade de regeneração da superfície catalítica e um suporte extremamente estável. Portanto, este trabalho tem como objetivos estudar o efeito da adição de cério como elemento dopante da alumina, cuja função é aumentar a estabilidade térmica e mecânica do suporte e estudar os efeitos da adição de diferentes teores de metal na busca de uma maior dispersão para os catalisadores $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Além disto, a influência do uso de diferentes velocidades espaciais também foi avaliada. As aluminas foram preparadas através da calcinação do precursor boemita a 873 e 1173 K. A alumina calcinada a 873 K foi posteriormente dopada com 1% de Ce e novamente calcinada a 1173 K. Os óxidos de cério e cério-zircônio, com um teor de 19% em peso e uma razão molar Ce/Zr igual a um, foram adicionados à alumina através de impregnação úmida em rota vapor. A platina foi adicionada ao suporte através da técnica de impregnação seca. Os teores adicionados foram de 1,5, 1,0 e 0,5% em peso de platina. As amostras suportadas na alumina dopada apresentaram os maiores valores de área específica, com os catalisadores à base de CeZrO_2 apresentando os maiores valores. Mesmo com diferenças de área, as dispersões metálicas, medidas pela técnica de desidrogenação do cicloexano, foram semelhantes para todas as amostras contendo 1,5% em peso de platina e, como era de se esperar, maiores para as amostras com os menores teores. As análises de difração de raios X mostraram um menor diâmetro médio de partículas de óxido de cério para as amostras contendo zircônio. Além disto, esta técnica também mostrou a formação de uma solução sólida homogênea para os catalisadores à base do óxido de cério-zircônio suportados na alumina dopada. Os consumos de H_2 e O_2 determinados, respectivamente, por redução a temperatura programada e capacidade de armazenamento de oxigênio mostraram que os catalisadores 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada e 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada apresentaram capacidades redox superiores às demais amostras e muito semelhantes entre eles, independentemente da variação do teor platina. Os testes catalíticos mostraram que a velocidade espacial ideal para as amostras preparadas foi de 522 h⁻¹ e que a redução no teor de platina leva os catalisadores à desativação. Portanto, o melhor desempenho foi obtido pelo catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada que possui o maior teor de platina, a formação de uma solução sólida homogênea e uma alta área específica.

Palavras-Chave: Reação de Oxidação Parcial do Metano; Catalisadores de Platina Suportados; Óxidos de Cério e Cério-Zircônio; Aluminas dopadas com cério.

ABSTRACT

The transformation of methane into liquid fuels has drawn a lot of attention in the last years due to both economical and environmental concerns. Currently, the main route to obtain synthesis gas from methane is the steam reforming. The major problems associated with this route are the high temperatures and pressures required. Nowadays, the partial oxidation of methane has been considered as a potential process to generate synthesis gas, because it is slightly exothermic and it can give reasonable conversions at atmospheric pressure. However, it is crucial to have catalysts with high activity, selectivity and above all, stability even when submitted to the high reaction temperatures and space velocities. These characteristics can be obtained with a high metallic dispersion, a continuous regeneration of the catalytic surface and a stable support. Therefore, this work has as objectives to study the effect of cerium addition as a doping element for the alumina, with the purpose of increasing the thermal and mechanical stability of this support, and to study the effects of different noble metal loadings on Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. The influence of different space velocities on the catalytic performance was also evaluated. The aluminas were obtained by the calcination of aluminum hydroxide (bohemite) at 873 and 1173 K. After this, the sample calcined at 873 K was doped with 1 wt% of cerium and calcined at 1173 K. The cerium and cerium-zirconium oxides, with 19 wt % of CeO₂ or CeZrO₂ and Ce/Zr =1, were added to the alumina through wet impregnation in a rotavapor. The platinum loadings added were 1.5, 1.0 and 0.5 wt% by incipient wetness impregnation. The samples supported on the doped alumina presented larger values of BET surface area, with the CeZrO₂ based catalyst presenting the largest value. Even with different BET surface areas, the metallic dispersions, measured by the dehydrogenation of cyclohexane reaction, were similar for all catalysts containing 1.5 wt% of platinum. For the samples with smaller Pt content the metallic dispersions were higher, as expected. The X-ray diffraction analysis showed a smaller average particle size of cerium oxide for the samples containing zirconium. This technique also showed the formation of a homogeneous solid solution for the catalysts based on ceria-zirconia supported on the doped alumina. The H₂ and O₂ consumptions were determined by temperature programmed reduction and by oxygen storage capacity respectively. The results showed that the 0.5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-doped, 1.0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-doped and 1.5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-doped catalysts presented superior redox capacities when compared to the other samples. The catalytic tests showed that the ideal space velocity for the catalysts was 522 h⁻¹. The use of smaller Pt contents lead to deactivation. Therefore, the best performance was obtained for the 1.5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-doped catalyst that has the largest platinum content, the presence of a homogeneous solid solution, good metal dispersion and a high BET surface area.

Keywords: Partial Oxidation of Methane Reaction; Platinum Catalysts Supported; Cerium and Cerium-Zirconium Oxides; Doped aluminas with cerium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A tecnologia de conversão do gás natural em líquidos teve início na década de 1920, quando os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch apresentaram o processo de conversão do gás de síntese (uma mistura de CO e H₂), produzido a partir do carvão, em combustíveis líquidos. Países como Alemanha (durante a Segunda Guerra Mundial), Estados Unidos (década de 1950) e África do Sul (após a década de 1950), utilizaram desta solução tecnológica. Todos buscavam atender a critérios estratégicos, relacionados à segurança do abastecimento de combustíveis, nos quais as considerações sobre a competitividade econômica em relação às tecnologias tradicionais de produção de combustíveis não eram prioritárias.

Atualmente, a tecnologia de conversão química de gás natural em combustíveis líquidos vem atraindo um interesse crescente da indústria de petróleo e gás. Este interesse é alimentado pela crescente disponibilidade de reservas de gás natural, que tem como principal constituinte o metano, que não podem ser aproveitadas devido ao alto custo das tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos e gás natural liquefeito). Junto às reservas irre recuperáveis soma-se o desenvolvimento de setores de mercado com interesse em combustíveis sintéticos (devido à legislação ambiental), o que impulsionou a renovação do interesse das empresas por essa tecnologia. É de grande importância relatar ainda que o processo de liberalização da indústria do gás natural e da eletricidade, nos principais mercados mundiais, tem levado a um aumento da volatilidade nos preços do gás, dificultando assim sua venda em contratos de longo prazo e, por consequência, criando grandes obstáculos ao financiamento de grandes projetos de gasodutos e de gás natural liquefeito (ANDERSON (1989) e DRY (2002)).

Dessa forma, a tecnologia GTL (*gas to liquids*) representa uma opção para se monetizar reservas de gás sem a necessidade de negociações contratuais difíceis e complexas. A idéia é produzir combustíveis e produtos (diesel, nafta, e especialidades) que poderiam ser comercializados no mercado internacional já estabelecido. Porém, o único obstáculo para viabilizar esta estratégia é a viabilidade econômica das plantas GTL.

Atualmente, o gás de síntese é obtido através da reação de reforma a vapor. Os problemas associados a esta rota são a sua alta endotermicidade, que demanda altas temperaturas, além das altas pressões de trabalho requeridas, as quais levam à desativação do

catalisador, devido a formação e deposição de carbono em sua superfície. Outro ponto desfavorável é o de produzir uma razão de $H_2:CO$ de cerca de 3:1, que é muito alta para a síntese de Fischer-Tropsch (DYBKJAER; CHRISTENSEN (2001)).

Visando uma redução desses problemas, a reação de oxidação parcial do metano é apresentada como uma das mais promissoras, pois além de apresentar uma moderada exotermicidade, ela é realizada a pressão atmosférica, reduzindo assim os custos operacionais das plantas GTL (LUNSFORD (2000) e BUKUR et al. (1999)). Catalisadores viáveis para a reação de oxidação parcial do metano, devem apresentar alta atividade, seletividade e acima de tudo estabilidade.

Na busca do catalisador ideal, diversos grupos de pesquisa de todo o mundo vêm investigando diferentes catalisadores a base de metais nobres como Pt, Pd, Rh, Ru dentre outros (TSANG et al. (1995) e AU et al. (1999)). Outros materiais que vêm sendo também bastante estudados são materiais a base de óxido de cério ou óxido misto de cério zircônio. Recentemente, os catalisadores Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/CeZrO₂, mássicos (MATTOS et al. (2002)) e suportados em alumina (SILVA et al. (2005a) e SILVA et al. (2005b)), com teor de 1,5% em peso de platina, foram estudados. Verificou-se que as amostras à base do óxido misto de cério-zircônio obtiveram os melhores resultados. As melhores estabilidades e seletividades destes catalisadores, segundo os autores, podem ser atribuídas à adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, que aumenta a redutibilidade do material e a sua capacidade de transferência de oxigênio, livrando a superfície do catalisador de depósitos de coque. Outra observação importante é que a reação de oxidação parcial do metano é favorecida pelo aumento da dispersão do metal, neste caso, a platina. O uso da alumina como suporte favoreceu a dispersão da platina e conseqüentemente, a atividade e estabilidade dos catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃. No entanto, as altas temperaturas utilizadas na reação de oxidação parcial do metano dificultam a manutenção de altas áreas específicas dos suportes e da dispersão do metal.

Na busca de melhor estabilidade térmica (maior área específica), frente às elevadas temperaturas nas quais as reações acontecem e uma maior dispersão metálica, vários métodos de preparação e estabilização de aluminas foram e estão sendo estudados. ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001), utilizaram baixos teores de elementos dopantes (aproximadamente 1% em peso), como Ba, Mg, Pr, La e Ce, para estabilizar a alumina. A introdução do elemento dopante pode ser realizada através de três métodos: durante a síntese da alumina (método sol-gel), pela impregnação da pseudo-boemita ou pela impregnação da alumina obtida pela calcinação da pseudo-boemita.

Apesar de todos os estudos realizados com relação à reação de oxidação parcial do metano e a síntese de suportes (Al_2O_3) estáveis termicamente, dopados ou não, até o momento a literatura não reportou trabalhos que tenham sido realizados aliando-se o uso de catalisadores de $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suportados sobre aluminas estabilizadas.

Uma outra maneira de se buscar uma maior dispersão metálica é utilizar menores teores metálicos, pois quanto menor o teor do metal, maior a probabilidade dos átomos do mesmo se dispersarem na superfície do suporte, além de diminuir os custos dos catalisadores.

Além dessas propriedades (estabilidade térmica, área superficial e dispersão metálica), outro assunto importante que às vezes é negligenciado é a velocidade espacial à qual os reatores operam. HOHN; SCHMIDT (2001) tinham mostrado que o uso de velocidades espaciais muito altas para reação de oxidação parcial do metano poderia conduzir a uma diminuição de conversão de metano e de seletividade para gás de síntese.

Procurando elucidar algumas destas questões, este trabalho tem como objetivo, estudar o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suportado em aluminas, dopadas com baixos teores de CeO_2 (1% em peso), um elemento constituinte do catalisador, a fim de se obter maior estabilidade térmica e conseqüentemente maiores áreas específicas, que favoreceriam a dispersão do metal e do óxido misto. Além disso, o estudo da redução do teor de platina de 1,5 para 1,0 e 0,5% em peso será avaliado com relação à dispersão, atividade, seletividade e estabilidade. Também será avaliada a influência da velocidade espacial no desempenho dos catalisadores frente à reação de oxidação parcial do metano.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil, constituído por uma mistura de hidrocarbonetos leves, que à temperatura ambiente e pressão atmosférica encontra-se no estado gasoso. O gás natural é encontrado em rochas porosas no subsolo podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua composição pode variar bastante, sendo o metano o principal componente e o etano, propano, butano e outros gases em menores proporções. É também bastante freqüente a presença de baixos teores de dióxido de carbono, compostos de enxofre, água e contaminantes, como nitrogênio (AMBIENTE BRASIL, (2006)). A Tabela 2.1 apresenta a composição do gás natural bruto encontrado em algumas partes do mundo e algumas regiões do Brasil (GASNET, (2006)).

Tabela 2.1: Composição do gás natural em algumas regiões do mundo e do Brasil (GASNET, (2006))

País/Campo	CH₄ (%vol.)	C₂H₆ (%vol.)	C₃H₈ (%vol.)	C₄⁺ (%vol.)	CO₂ (%vol.)	N₂ (%vol.)
EUA/Panh	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9
EUA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-
Brasil						
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53

Entre as vantagens da utilização do gás natural com fonte de energia, destacam-se as de ordem econômica como a diversificação da matriz energética, a disponibilidade ampla, crescente e dispersa, a atração de capitais externos, a melhoria do rendimento energético e a facilidade de transporte e manuseio. Além das vantagens de cunho econômico, o gás natural é um gás ecológico pois apresenta baixíssima presença de contaminantes. Sua queima produz uma combustão relativamente limpa melhorando a qualidade do ar e pode substituir formas de energias poluidoras como carvão, lenha e óleo combustível, além de contribuir para a redução do desmatamento.

O gás natural, depois de tratado e processado, é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento. Já no Brasil, seu uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool.

Apesar de ter todas estas aplicações já implementadas, a utilização do gás natural para a obtenção de produtos com maior valor agregado ainda é muito pequena. A síntese desses produtos pode ser efetuada através da conversão do metano, o principal constituinte do gás natural, em hidrocarbonetos de maior peso molecular, como por exemplo, gasolina e diesel. O processo de obtenção desses hidrocarbonetos líquidos se dá através da tecnologia GTL (*gas to liquid*) que envolve, em uma primeira etapa, a produção de gás de síntese. Posteriormente, em uma segunda etapa, o gás de síntese é transformado em hidrocarbonetos pesados via síntese de Fischer-Tropsch, seguida pelo craqueamento desses hidrocarbonetos gerando as frações de gasolina e diesel.

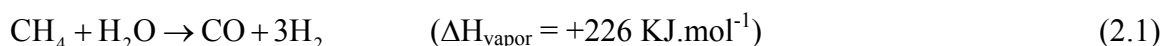
Atualmente, um dos grandes obstáculos desse processo de utilização do gás natural (metano) para sintetizar os combustíveis líquidos é a etapa da produção do gás de síntese. Essa etapa do processo corresponde aos maiores custos da tecnologia GTL. Visando então minimizar os custos da etapa de produção do gás de síntese, grandes esforços de pesquisadores e indústrias de todo o mundo tem sido realizados buscando rotas alternativas de e mais eficientes para a sua produção, de forma a viabilizar a tecnologia GTL.

2.2- O Gás de Síntese e suas Rotas de Produção

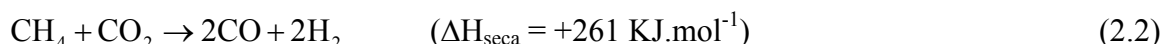
O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), que pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas como, por exemplo, o gás natural, que apresenta o metano como seu principal constituinte. O gás natural apresenta poucos contaminantes quando comparado aos atuais combustíveis líquidos, produzidos a partir do petróleo, o que minimiza os custos dos processos de purificação (WILHELM (2001) e DRY (2002)). Industrialmente, o gás de síntese tem sido bastante utilizado na fabricação de produtos de maior valor agregado como fertilizantes, metanol, álcoois, hidrocarbonetos e compostos oxigenados (SOUZA; SCHMAL (2003)).

As principais rotas para a transformação do metano em gás de síntese são:

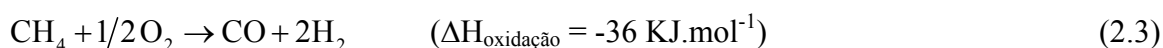
✱ Reforma a vapor



✱ Reforma com CO₂ ou reforma seca



✱ Oxidação parcial do metano



Atualmente, a reforma a vapor (reação 2.1) é a rota de produção de gás de síntese mais utilizada industrialmente. O primeiro estudo sobre essa reação data de 1924, com a primeira planta industrial sendo construída em meados de 1930. Os primeiros relatos sobre catalisadores a serem utilizados para essa reação apresentam o níquel, o cobalto e o ferro como metais ativos (ROSTRUP-NIELSEN et al. (1984)). Mesmo sendo a rota mais utilizada, ela é economicamente dispendiosa. Como essa reação é fortemente endotérmica, altas temperaturas e pressões são requeridas, gerando enormes gastos energéticos. Além disso, o vapor residual produzido durante a reação contém alta concentração de dióxido de carbono e a razão molar H₂/CO formada tem valor igual ou superior a 3. Este valor não é o mais adequado para a produção de hidrocarbonetos mais pesados através da síntese de Fischer-Tropsch, segunda etapa da tecnologia GTL, que requer uma razão H₂/CO próxima a 2.

Já a reforma seca do metano ou reforma com CO₂, reação 2.2, tem a seu favor o lado ambiental, pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa. Mesmo com o apelo ambiental essa reação não é uma rota muito favorável para se produzir o gás de síntese,

pois a razão H_2/CO obtida é menor que 2, sendo adequada para processos industriais como a hidroformilação e síntese de ácido acético (APARICIO (1997)), mas não para a síntese de Fischer-Tropsch. Outros pontos negativos dessa rota são as elevadas pressões empregadas, da ordem de 30 a 40 bar, que impedem uma conversão completa do metano (ROSTRUP-NIELSEN (2000)) e o alto potencial para a formação de coque, e conseqüente desativação dos catalisadores empregados, nas altas temperaturas requeridas para se alcançar elevadas conversões (ROSTRUP-NIELSEN (2002)).

Em relação as reações de reformas a vapor (reação 2.1) e seca (reação 2.2), a reação de oxidação parcial do metano, reação 2.3, apresenta-se como uma alternativa vantajosa. Esta reação, ao contrário das demais, é moderadamente exotérmica e se realiza a pressão atmosférica. Os primeiros estudos sobre essa reação datam da década de 30. Mas, por ser uma reação que gerava grande quantidade de coque na presença de catalisadores metálicos, ela ficou esquecida até os últimos anos, quando os interesses por fontes alternativas de energia vieram à tona.

Buscando então solucionar os problemas da formação de coque e, conseqüente desativação dos catalisadores utilizados na reação de oxidação parcial do metano, diversos trabalhos mostram que o suporte tem papel fundamental na redução da formação de depósitos de carbono sobre os catalisadores (TSANG et al. (1995) e VERNON et al. (1990)). Baseando-se nestes trabalhos, a busca de catalisadores ativos, estáveis e de baixo custo tem se intensificado visando à utilização em escala industrial.

2.3- Catalisadores Empregados na Reação de Oxidação Parcial do Metano

Na literatura, vários metais são descritos como sendo ativos para a reação de oxidação parcial do metano (DISSANAYAKE et al. (1991), HICKMANN; SCHMIDT (1992), HU; RUCKENSTEIN (1996), WITT; SCHMIDT (1996), RUCKENSTEIN; WANG (1999), ZHU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS (2001)). Dentre os principais pode-se citar o níquel (Ni), o cobalto (Co), o ferro (Fe) e os metais nobres (ródio (Rh), rutênio (Ru), paládio (Pd) e platina (Pt)) que apresentam maior atividade e estabilidade quando comparados aos três primeiros (VERNON et al. (1990)). Estudos indicam que a platina e o níquel são os mais indicados para a reação de oxidação parcial do metano, pois eles aumentam a atividade dos catalisadores em temperaturas menores (HOLMGREN; ANDERSSON (1998), FRENI et al. (2000) e DONG et al. (2002)). Contudo, a platina apresenta uma menor taxa de

desativação, pois o coque formado é de remoção mais fácil do que os formados durante a reação de oxidação parcial do metano em catalisadores de níquel.

Baseados nessas observações, vários trabalhos foram realizados utilizando-se catalisadores de platina para a reação de oxidação parcial do metano com a conclusão de que a platina é um bom sítio para a formação de gás de síntese (HOLMGREN; ANDERSSON (1998), MONNET et al. (2000), NORONHA et al. (2001), PANTU; GAVALAS (2002), MATTOS et al. (2002) e SOUZA; SCHMAL (2003)). Em todos estes trabalhos vários materiais diferentes (alumina, sílica, alumino-silicatos, óxidos de cério, zircônio, cério-zircônio entre outros) foram utilizados como suporte para a platina, exercendo papel fundamental no desempenho desses catalisadores frente à reação de oxidação parcial do metano. Esse papel pode ser atribuído às características que alguns desses materiais têm de aumentar a dispersão metálica, diminuir processos de sinterização e principalmente auxiliar na remoção dos depósitos carbonáceos formados na superfície catalítica (OTSUKA et al. (1998), NORONHA et al. (2001), PANTU; GAVALAS (2002), MATTOS et al. (2002), SILVA (2004) e MORTOLA (2006)).

OTSUKA et al. (1998) foram os primeiros a estudar o óxido de cério frente à reação de oxidação parcial do metano. Observou-se que o CeO_2 é um material que possui propriedades óxido-redutoras que auxiliam na remoção de depósitos carbonáceos presentes na superfície do catalisador, ajudando assim na regeneração do mesmo. Ainda de acordo com os autores, o oxigênio da rede cristalina do CeO_2 é utilizado em uma primeira etapa da reação, e em uma segunda etapa o óxido de cério parcialmente reduzido sofre uma re-oxidação utilizando para isso o oxigênio presente nas moléculas de CO_2 ou água formando assim CO e H_2 . As etapas relatadas acima são apresentadas a seguir:

✱ Primeira etapa:



✱ Segunda etapa:



Ao se observar este mecanismo, pode-se inferir que a capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério é muito importante para evitar a formação de depósitos carbonáceos a partir da dissociação do metano.

Outro trabalho que mostra os benefícios da utilização do óxido de cério como suporte foi apresentado por PANTU; GAVALAS (2002). Estes autores compararam os desempenhos dos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂, com dispersões metálicas semelhantes, na reação de oxidação parcial do metano. Observou-se que a amostra suportada no óxido de cério apresentou melhor atividade e estabilidade durante a reação. Estes resultados foram, então, atribuídos a propriedade oxido-redutora do suporte, ou seja, às reações redox que ocorreram na superfície catalítica.

Ainda estudando o efeito do suporte em catalisadores de platina para a reação de oxidação parcial do metano, MATTOS et al. (2002) avaliaram o desempenho de catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/CeZrO₂. Os resultados de conversão e seletividade para H₂ em função do tempo de reação para as amostras Pt/Al₂O₃ calcinadas a 673 e 973 K (Figura 2.1) mostram que a dispersão tem um papel importante na reação. De acordo com os autores, a dissociação do metano e posterior formação de CO e H₂ estão associadas à dispersão metálica. Quanto maior a dispersão de platina melhor é o desempenho do catalisador. Contudo, observa-se que mesmo o catalisador com maior dispersão metálica, sofre forte desativação após as 24 horas de reação. Isso mostra que apenas uma boa dispersão não é garantia de um bom desempenho catalítico, com o catalisador necessitando também das propriedades redox.

A influência do suporte com características redox fica bem evidente quando os resultados dos testes para as amostras Pt/ZrO₂ e Pt/CeZrO₂ (MATTOS et al.(2002)) são apresentados na Figura 2.2. Neste caso, os valores de dispersão são bastante próximos (em torno de 25%), estando de acordo com os valores iniciais de conversão que também são bem próximos. Observa-se que o catalisador Pt/ZrO₂ sofre forte desativação ao longo da reação, podendo o resultado ser explicado pela baixa capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte ZrO₂. O mesmo não ocorre com o catalisador Pt/CeZrO₂ que apresenta bom desempenho durante as 24 horas de reação. Os autores (MATTOS et al. (2002)) atribuem o resultado apresentado por essa amostra ao aumento no número de vacâncias de oxigênio, devido à adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, facilitando a mobilidade de oxigênio para a superfície da amostra. Uma vez na superfície, o oxigênio reage, retirando os depósitos de carbono.

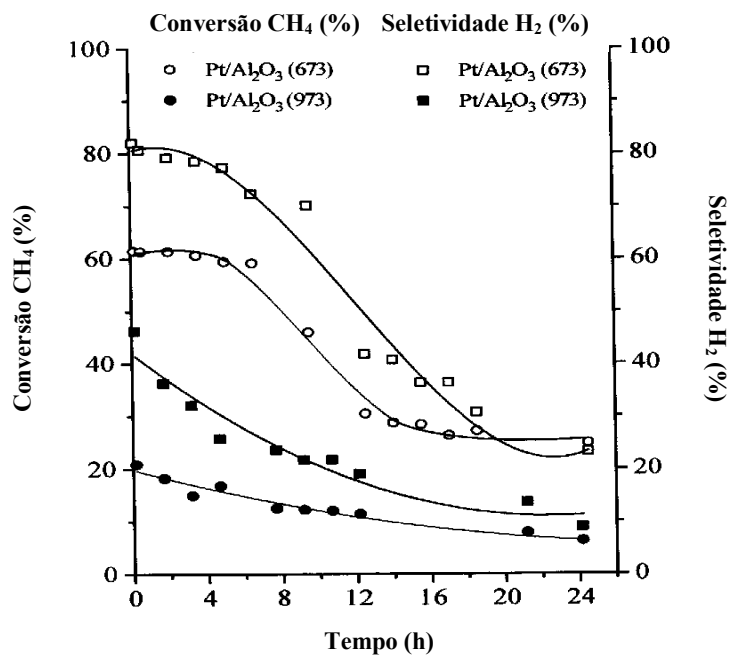


Figura 2.1: Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo das amostras $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (673 K), $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (973 K). (MATTOS et al. (2002)).

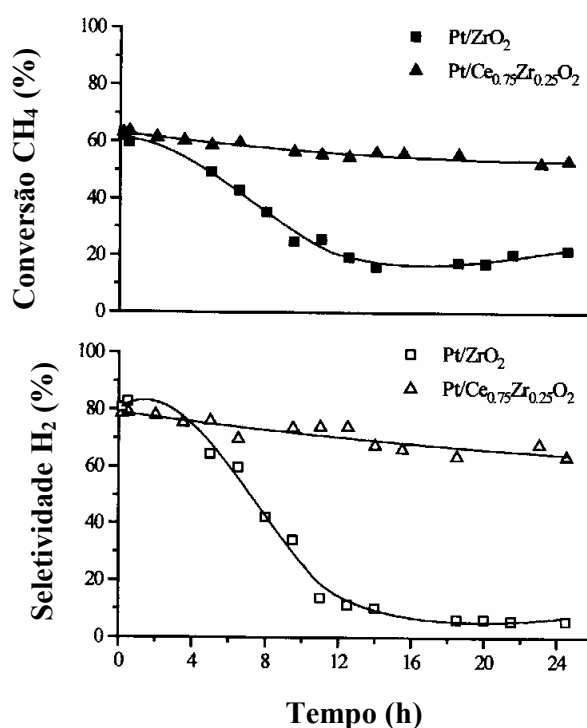


Figura 2.2: Conversão de metano e seletividade para a formação de H_2 em função do tempo das amostras Pt/ZrO_2 e Pt/CeZrO_2 (MATTOS et al. (2002)).

Mais recentemente, PASSOS et al. (2005) estudaram o efeito da adição de diferentes quantidades de zircônio ao óxido de cério e o efeito da dispersão metálica em catalisadores de

platina para a reação de oxidação parcial do metano. As amostras preparadas e testadas foram as seguintes: Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ e Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂. Os resultados obtidos pelos autores (Figura 2.3) mostram a importância da capacidade redox e da dispersão metálica no desempenho catalítico. As amostras Pt/CeO₂ e Pt/ZrO₂ tiveram forte desativação durante o período reacional e a amostra Pt/CeO₂ apresentou a menor conversão inicial. Este resultado está de acordo com a dispersão desta amostra que é de 15% enquanto a do catalisador Pt/ZrO₂ é de 29%. Já os catalisadores à base do óxido misto apresentam-se mais estáveis que as amostras à base do óxido de cério ou óxido de zircônio. Estes resultados confirmam que a adição de zircônio ao óxido de cério melhora a sua capacidade óxido-redutoras, facilitando a mobilidade do oxigênio. A amostra Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ apresentou a maior capacidade redox e só não foi a mais estável, pois a dispersão metálica apresentada pela mesma foi de 14%, valor próximo ao encontrado para a amostra Pt/CeO₂. Os demais catalisadores contendo o óxido misto apresentaram dispersões entre 22 e 34%. Baseados neste trabalho, PASSOS et al. (2005) concluíram que o desempenho catalítico frente à reação de oxidação parcial do metano é função da dispersão metálica bem como da capacidade redox apresentada pelo suporte.

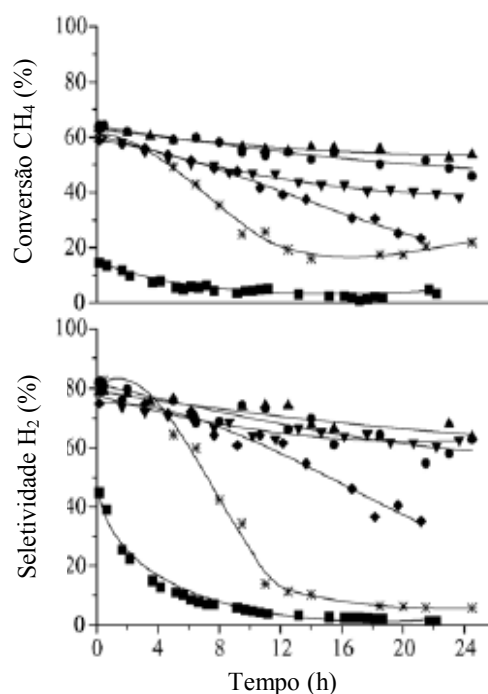


Figura 2.3: Conversão de metano e seletividade para a formação de H₂ em função do tempo para as amostras (■) Pt/CeO₂, (*) Pt/ZrO₂, (▲) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, (▼) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, (●) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ e (◆) Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂. (PASSOS et al. (2005))

Buscando melhorar as características apresentadas no trabalho de PASSOS et al. (2005), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b) estudou o efeito do método de preparação (impregnação e precipitação) e o efeito da razão Ce/Zr no comportamento de catalisadores de platina à base de óxidos de cério e misto de cério-zircônio, suportados em alumina, frente à reação de oxidação parcial do metano. A alumina foi utilizada como suporte na busca de uma maior área superficial, uma maior estabilidade térmica e conseqüentemente uma maior dispersão metálica que são características primordiais para uma boa performance de catalisadores para reação de oxidação parcial do metano. Outro aspecto positivo relativo a utilização da alumina é a redução da quantidade de óxido misto empregada na síntese dos catalisadores e, conseqüentemente, menor custo de produção. Os catalisadores preparados por impregnação possuem melhor capacidade de armazenar oxigênio sendo que a maior pertence ao catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 2.4 apresenta os resultados dos testes catalíticos de todas as amostras preparadas por impregnação. Os testes foram realizados a 1173 K e WHSV (Weight Hourly Space Velocity) = 260 h^{-1} . É possível notar que os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam os maiores valores de conversão além da manutenção da estabilidade durante todo o período de 24 horas de reação. Essas amostras apresentaram alta área de cobertura da alumina pelo óxido de cério e óxido misto de cério-zircônio, além de valores mais elevados de seletividade para CO e H_2 .

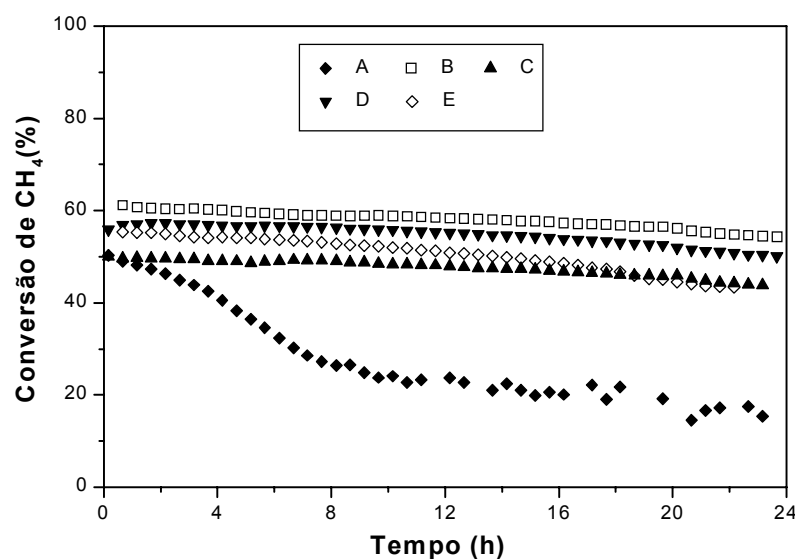


Figura 2.4: Conversão do metano em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano a 1073 K (CH_4 : $\text{O}_2 = 2:1$). A: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, B: $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, C: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, D: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, E: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (SILVA et al. (2005b)).

Um estudo dos efeitos da temperatura de calcinação no desempenho do catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizado por MORTOLA (2006). As amostras foram preparadas pela técnica de impregnação, utilizada anteriormente por SILVA et al. (2005 b), e calcinadas nas temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K por 6 horas. Após preparadas as amostras foram submetidas aos testes catalíticos (Figura 2.5).

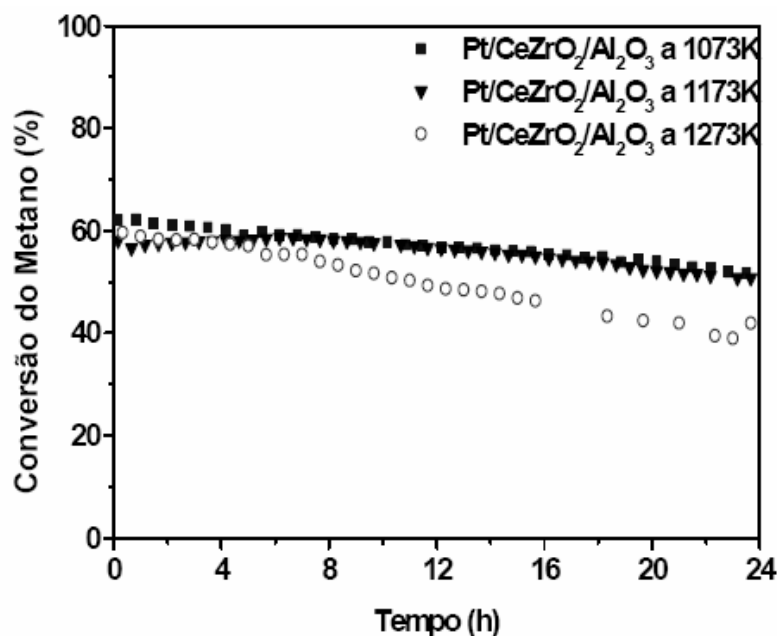


Figura 2.5: Conversão do metano na reação de oxidação parcial do metano para o catalisador $1,5\%\text{Pt}/14\%\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a: (▪) 1073 K, (▼) 1173 K e (○) 1273 K (MORTOLA (2006)).

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%. De acordo com a autora este comportamento concorda com os valores obtidos para 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 obtiveram conversões em torno de 60% para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano.

2.4- Mecanismos da Reação de Oxidação Parcial do Metano

Na literatura, são propostos dois mecanismos distintos para a reação de oxidação parcial do metano: a rota direta e a rota indireta.

Um dos mecanismos via rota direta para a obtenção do gás de síntese foi proposto por HICKMAN; SCHMIDT (1992) que utilizaram monolitos com alto teor de ródio (Rh) e platina (Pt). Segundo esse mecanismo, H₂ e CO são produtos primários. No entanto, para que isso ocorra é necessário o uso de pequenos tempos de residência, na ordem de 10⁻⁴ a 10⁻² milisegundos, e condições adiabáticas. É importante salientar que as condições utilizadas para esse estudo foram muito específicas com tempos de residência muito baixos e condições de altas temperaturas e pressão mais elevada. O mecanismo proposto pelos autores nestas condições específicas é apresentado a seguir:



Nestas condições de altas temperaturas, pressões elevadas e baixos tempos de residência, HICKMAN; SCHMIDT (1992) dizem ser impossível que a reação de oxidação parcial do metano se processe via rota indireta.

Outro mecanismo de oxidação parcial via rota direta foi sugerido por QIN et al. (1996). De acordo com os autores, esse mecanismo é viável quando se trabalha em determinadas condições como, por exemplo, em altas temperaturas de reação e maiores velocidades espaciais. Neste estudo, foi observado que o H₂ é formado pela quimissorção do metano em torno de 473 K. Espécies CH_x (X= 1, 2, 3) também estão presentes na superfície a esta temperatura, indicando que o H se combina e desorve mais facilmente da superfície do catalisador do que o CH_x. Nesta fase de quimissorção, a espécie CH_x adsorvida, se recombina com o H também adsorvido ou com outro grupo de átomos ou moléculas para formar uma nova molécula. Se esta nova molécula for estável, esta reação será termodinamicamente

possível. Como a molécula de CO é bastante estável, não há dúvida em dizer que o oxigênio adsorvido, é a melhor espécie para reagir com o grupo CH_x também adsorvido. E se houver uma quantidade suficiente de oxigênio adsorvido, o gás de síntese será produzido (QIN et al. (1996)).

O mecanismo proposto por QIN et al. (1996) para a reação de oxidação parcial do metano, por via direta, é descrito a seguir (M se refere ao sítio metálico):

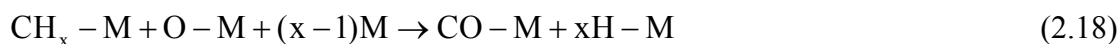
✱ Ativação do metano.



✱ Decomposição de H₂O.



✱ Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H₂.



Outro mecanismo, agora mais completo, foi proposto por WANG et al. (1996) que utilizaram um catalisador de Rh suportado em alumina (Al₂O₃). Neste mecanismo, que mostra as etapas da reação sobre a superfície do catalisador, os sítios do metal (Rh) são representados por M e os sítios referentes ao suporte (Al₂O₃) por A.

✱ Reações nos sítios metálicos:

✦ Adsorção e Dissociação do metano:





♦ Reação na Superfície:



♦ Dessorção:



✱ Reações nos sítios do suporte:



✱ Spillover inverso do suporte para a superfície do metal:



De acordo com os autores (WANG et al. (1996)), os produtos e a cinética da oxidação do metano dependem da concentração de oxigênio adsorvido. Em altas concentrações de oxigênio na superfície, a adsorção de CH_4 é inibida e os produtos formados são H_2O e CO_2 . Já para baixas concentrações de oxigênio adsorvido, a adsorção de CH_4 é rápida e ocorre nos sítios metálicos. Neste caso os produtos são CO e H_2 . O CO_2 é formado pela rápida oxidação do CO com oxigênio, ambos adsorvidos, ou pelo ataque nucleofílico do grupo hidroxila também adsorvido. A H_2O é formada através da redução rápida da hidroxila ou do oxigênio adsorvidos pelo hidrogênio. O CO é produzido pela oxidação do grupo CH_x com oxigênio adsorvido ou por ataque nucleofílico do grupo hidroxila, também adsorvido. Outra maneira de se formar CO é pela dissociação do CO_2 . Já o H_2 é gerado pela dissociação do CH_4 e da água. Uma outra etapa possível é a transferência da água adsorvida no suporte para a fase metálica por *spillover*.

VERNON et al. (1990), DISSANAYAKE et al. (1991), e VERMEIREN et al. (1992) observaram que durante a reação de oxidação parcial do metano a temperatura do leito catalítico era muito mais elevada do que a temperatura do forno. Essa constatação levou os autores a concluírem que, inicialmente, ocorre a combustão do metano e somente depois dela acontecem as demais etapas para a produção do gás de síntese. Em outras palavras, a reação acontece em mais de uma etapa. As condições experimentais utilizadas pelos autores foram diferentes das apresentadas por HICKMAN; SCHMIDT (1992), com tempos de residência maiores e temperaturas menores (15 segundos e 1000 K). Foi observado também pelos autores que um aumento na velocidade espacial gera um aumento na seletividade para CO_2 e H_2O . O mecanismo proposto é apresentado a seguir. Observe que esse mecanismo coloca CO e H_2 como produtos secundários.



Um mecanismo semelhante para a rota indireta foi proposto recentemente por MATTOS et al. (2002). A conversão do metano a gás de síntese ocorre em duas etapas. Na primeira, o metano sofre combustão total, produzindo CO₂ e H₂O, e na segunda etapa os produtos da etapa anterior reagem com o metano não convertido, via reações de reforma a vapor e seca, dando origem ao gás de síntese. As etapas do mecanismo da rota indireta proposta por MATTOS et al. (2002) são apresentadas abaixo:

✱ Etapa 1 (combustão total):



✱ Etapa 2: (reações de reforma seca e a vapor)



2.5- Sistemas Contendo CeO₂ e CeZrO₂

A literatura está repleta de trabalhos descrevendo o comportamento dos sistemas CeO₂ e CeZrO₂ mássicos e suportados e, nas últimas décadas, a caracterização desses materiais se tornou bastante comum devido à aplicação destes em catalisadores para sistemas de controle de emissão de gases poluentes em automóveis. As técnicas utilizadas para a caracterização deste material são inúmeras e diversas. Sendo assim, neste trabalho serão revisadas apenas as técnicas de caracterização que foram aplicadas aqui, com uma pequena descrição dos procedimentos e resultados mais comuns.

A análise de área específica permite avaliar qual é a área disponível para dispersar as fases ativas de um catalisador, e de certa forma a área disponível para a reação. De maneira geral, o uso de altas temperaturas de calcinação e/ou de reação acarreta um decréscimo na área específica das amostras.

HORI et al. (1998) estudaram os efeitos de diferentes métodos de preparação e da variação da razão molar Ce/Zr em catalisadores para sistemas de controle de poluição automotivos. Para as amostras preparadas por precipitação e calcinadas a 873 K, uma área de

49 m²/g foi encontrada para o catalisador Pt/CeO₂ enquanto os catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ apresentaram áreas em torno de 80 m²/g. Quando as mesmas amostras foram calcinadas a 1273 K, as áreas sofreram drástica redução. A área da amostra Pt/CeO₂ foi reduzida para 2 m²/g enquanto as amostras Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ apresentaram uma redução para valores em torno de 13 m²/g. Foi possível observar ainda que, tanto para a calcinação a 873 K quanto a 1273 K, as amostras suportadas no óxido misto e com a razão molar Ce/Zr=1 apresentaram os maiores valores de área específica, 87 m²/g para a amostra calcinada a 873 K e 14 m²/g para o catalisador calcinado a 1273 K.

RUCKENSTEIN; WANG (1999) estudaram o efeito de diferentes suportes em catalisadores de Rh na reação de oxidação parcial do metano. Os valores das áreas específicas apresentadas foram obtidos após 6 horas de teste a 1023 K. Após o teste, o catalisador Rh/CeO₂ apresentou uma área específica de 3,2 m²/g, valor este próximo ao obtido por HORI et al. (1998) para o catalisador Pt/CeO₂ preparado por precipitação e calcinado a 1273 K.

PANTU; GAVALAS (2002) também estudaram o catalisador Pt/CeO₂ na reação de oxidação parcial do metano. As amostras foram preparadas pela técnica de complexação de citrato. A amostra fresca, calcinada a 873 K, apresentou uma área específica de 40 m²/g. Já a amostra submetida às condições reacionais (973 K, vazão 120 mL/min e razão de alimentação CH₄/O₂ = 2,0), por duas horas, apresentou uma área específica de 12 m²/g.

Outro trabalho realizado com catalisadores Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂, também com o objetivo de avaliar os efeitos da variação da razão molar Ce/Zr, também na reação de oxidação parcial do metano, foi apresentado por PASSOS et al. (2005). As amostras foram preparadas por precipitação e calcinadas a 1073 K por 1 hora. Para as amostras Pt/CeO₂ e Pt/ZrO₂ as áreas obtidas foram, respectivamente, de 9 e 20 m²/g. Já os catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ apresentaram áreas em torno de 40 m²/g. Com relação ao sistema cério-zircônio, os autores observaram que as amostras com razões molares Ce/Zr iguais a 1,0 e 0,33 apresentaram os maiores valores de área, respectivamente 43 e 47 m²/g. PASSOS et al. (2005) concluíram que a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério promove a manutenção da área específica.

Já MORTOLA (2006) estudou o efeito da temperatura de calcinação nos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ preparados por precipitação e calcinadas a 1073, 1173 e 1273 K por 4 horas. Os catalisadores Pt/CeO₂ calcinados a 1073, 1173 e 1273 K, apresentaram valores de área específica inferiores a 1,0 m²/g. Valores maiores foram obtidos para as amostras à base do óxido misto: 34, 12 e 5 m²/g após calcinação a 1073, 1173 e 1273 K, respectivamente. As diferenças apresentadas entre os catalisadores Pt/CeO₂ e

Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ confirmaram que a adição de zircônio ao óxido de cério promove manutenção da estabilidade térmica do material.

Devido aos problemas de baixa área e sinterização apresentados pelos catalisadores mássicos, a introdução de suportes, com maiores áreas específicas e resistências térmica e mecânica, nas reações pode ser uma alternativa interessante. A alumina é o suporte mais utilizado, pois apresenta todas as características necessárias, além de baixo custo. A utilização de catalisadores de M/CeO₂/Al₂O₃ (onde M é referente a metal nobre) para fins automotivos foi reportada a mais de duas décadas (YAO; YU YAO (1984)).

YAO et al. (1997) realizaram estudos sobre a estrutura dos suportes CeO₂/Al₂O₃ e Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ para avaliar o efeito do envelhecimento térmico em catalisadores automotivos e sua influência na capacidade de armazenamento de oxigênio. Os catalisadores foram preparados através da impregnação úmida dos precursores de cério e zircônio sobre a alumina com posterior calcinação a 673 K por 4 horas. Foi utilizada uma alumina comercial calcinada a 873 K por 6 horas. A área específica da alumina após a calcinação foi de 100 m²/g. Já os suportes após tratamento térmico, a 1273 K por 24 horas, apresentaram áreas específicas variando de 79 m²/g, para o CeO₂/Al₂O₃ até 88 m²/g para o Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃.

KOZLOV et al. (2002) estudaram o efeito do método de preparação (impregnação e sol-gel) nas propriedades texturais dos suportes CeZrO₂/Al₂O₃. A alumina utilizada foi sintetizada e sua área específica foi de 267 m²/g. Após calcinação a 973 K, por duas horas, os suportes à base do óxido de cério-zircônio apresentaram áreas de 124 m²/g (preparação por impregnação) e 169 m²/g (preparação por sol-gel).

O primeiro trabalho de catalisadores de platina à base de óxido de cério e cério-zircônio, suportados em alumina, para a reação de oxidação parcial do metano, foi desenvolvido por SILVA (2004). A autora estudou os efeitos de método de preparação (impregnação e precipitação) e da razão molar Ce/Zr em catalisadores de platina. Neste trabalho, uma alumina comercial foi utilizada. Após calcinação a 1173 K, por 6 horas, a alumina apresentou uma área de 74 m²/g. A autora concluiu que, independentemente do método de preparação empregado, os catalisadores apresentaram áreas específicas em torno de 70 m²/g.

MORTOLA (2006), além dos catalisadores mássicos, realizou um estudo sobre o efeito da temperatura de calcinação em catalisadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do metano. As amostras preparadas por impregnação, utilizando-se uma alumina comercial, foram calcinadas a 1073, 1173 e 1273 K. Os catalisadores à base do óxido misto apresentaram uma razão molar Ce/Zr igual a 1. Os resultados obtidos para as

amostras Pt/CeO₂/Al₂O₃ foram de 63, 49 e 24 m²/g, respectivamente para as temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K. Já as áreas dos catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ para as temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K foram respectivamente 66, 69 e 37 m²/g.

Com o objetivo identificar as fases cristalinas presentes nos óxidos de cério e cério-zircônio, mássicos e suportados em alumina a técnica de difração de raios X foi utilizada. A formação ou não de uma solução sólida por parte desses óxidos é um fator extremamente importante, pois dessa condição dependem as propriedades de armazenamento e liberação de oxigênio (HORI et al. (1998)).

De acordo com vários resultados apresentados na literatura, a formação ou não de uma solução sólida entre CeO₂ e ZrO₂ depende fortemente do método de preparação empregado. Algumas técnicas não levam a formação de uma solução sólida de cério-zircônio, ou a solução sólida formada não é homogênea. Alguns dos métodos de preparação utilizados são: moinhos de bola de alta energia, impregnação, precipitação, calcinação dos sais precursores e micro emulsões (FORNASIERO et al. (1995)), TROVARELLI et al. (1997), HORI et al. (1998), FERNÁNDEZ-GARCIA et al. (2000), FERNÁNDEZ-GARCIA et al. (2001), KOZLOV et al. (2002), MATTOS et al. (2002), PASSOS (2005), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b) e MORTOLA (2006)), sól-gel (KOZLOV et al. (2002)). Porém, algumas dessas técnicas apresentam altos custos e/ou alto grau de dificuldade para a síntese, nem todas sendo capazes de promover a formação de soluções sólidas entre CeO₂ e ZrO₂.

FORNASIERO et al. (1995) estudaram a formação de soluções sólidas em diferentes composições dos óxidos de cério e zircônio. As amostras foram preparadas através da calcinação do CeO₂ e ZrO₂ a 1873 K. Foi observado pelos autores que as amostras contendo concentração de CeO₂ acima de 50 mol% apresentaram soluções sólidas apenas com a fase cúbica. Já nas amostras com concentrações de zircônio acima de 50 mol%, duas fases foram observadas, uma monoclinica e uma tetragonal.

TROVARELLI et al. (1997) estudaram a formação de solução sólida entre o CeO₂ e ZrO₂ através de preparação utilizando moinho de bolas de alta energia. Os autores partiram dos precursores CeO₂ de estrutura cúbica e ZrO₂ de estrutura monoclinica. Difrátogramas foram coletados após diferentes tempos de moagem e são apresentados na Figura 2.6. O perfil de difração antes do início da moagem, perfil (a), apresentou os picos característicos das fases isoladas de CeO₂ e ZrO₂. No período de 0,5 a 4 horas de moagem, perfis (b) a (d) modificações nos difratogramas foram observadas indicando uma mudança no estado sólido. Na medida realizada após 9 horas de moagem, perfil (e), o resultado indicou a formação de uma solução sólida, CeZrO₂, em uma única fase. De acordo com os autores, novas medidas

foram realizadas com tempos de moagem maiores, mas alterações no resultado apresentado pelo difratograma de 9 horas de moagem, não foram observados.

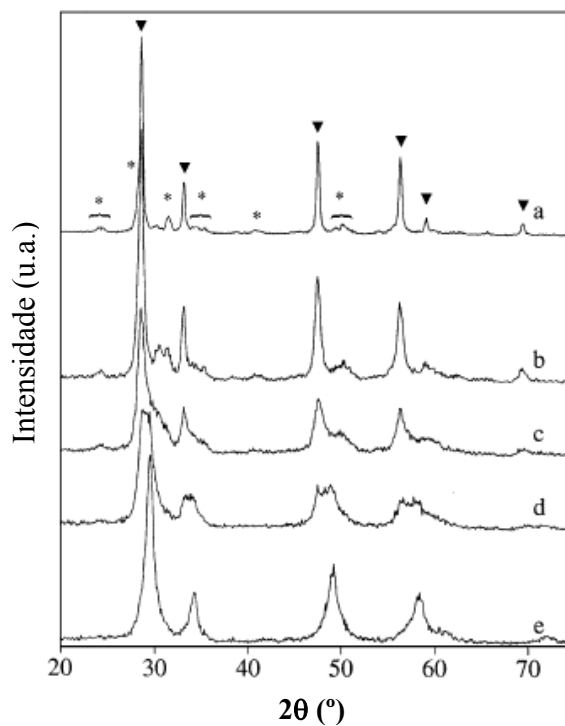


Figura 2.6: Difratogramas de raios X do suporte: $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ moído por: (a) 0 h, (b) 0,5 h, (c) 2 h, (d) 4 h e (e) 9 h. (▼) CeO_2 e (*) ZrO_2 (TROVARELLI et al. (1997)).

HORI et al. (1998) estudaram o efeito da adição de diferentes quantidades de zircônio ao óxido de cério em catalisadores Pt/CeO_2 e $\text{PtCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, preparados através de dois diferentes métodos: a precipitação e a calcinação dos precursores a 773 K. As amostras preparadas foram: Pt/CeO_2 , $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$. A Figura 2.7 apresenta os difratogramas para os catalisadores preparados por precipitação. As linhas tracejadas em $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,1^\circ$, correspondem às posições dos picos característicos de maior intensidade da fase cúbica do óxido de cério. As linhas contínuas em $2\theta = 30,2^\circ$, $34,5^\circ$ e $35,3^\circ$ correspondem à fase tetragonal do óxido de zircônio. De acordo com HORI et al. (1998), o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ não apresentou picos referentes a fases isoladas de ZrO_2 , mas apresentou deslocamentos dos picos do CeO_2 para valores de 2θ mais elevados, $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29^\circ$ e de $2\theta = 33,1^\circ$ para $2\theta = 33,5^\circ$. O mesmo comportamento foi apresentado pelos demais catalisadores ($\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$). Observou-se, ainda, que estes deslocamentos nos valores de 2θ , provocados pelas mudanças nos parâmetros da rede

cristalina desses materiais, são um indicativo da provável formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio.

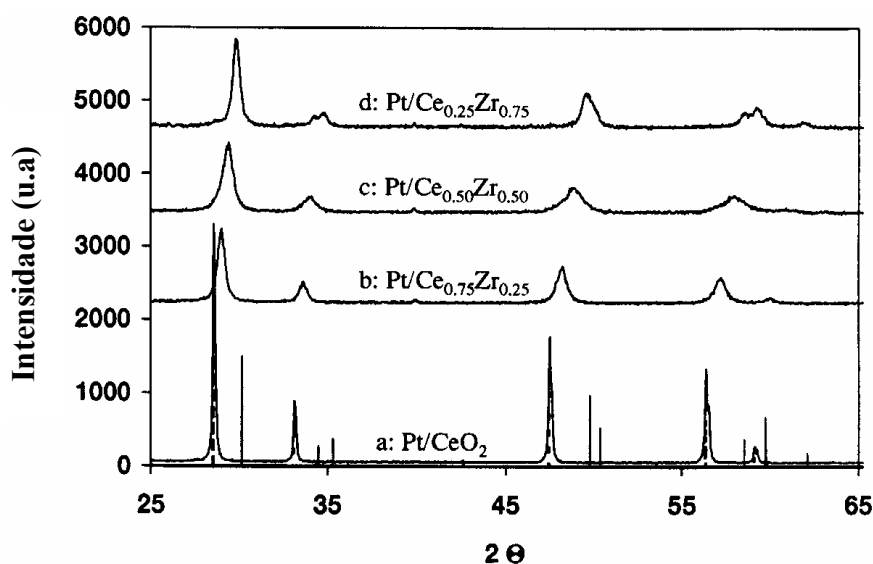


Figura 2.7: Difratoograma de raios X dos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al. (1998)).

Quando os resultados da preparação por precipitação são comparados com os de calcinação (Figura 2.8) fica evidente a formação de fases isoladas dos óxidos de cério e zircônio. Para a amostra Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, fases isoladas de CeO₂ em $2\theta = 28,6^\circ$ e ZrO₂ em $2\theta = 30,2^\circ$ foram observadas. Já para as demais amostras, foi observado um aumento na intensidade dos picos correspondentes a fase tetragonal do ZrO₂ e uma diminuição nos picos característicos da fase cúbica do CeO₂, à medida que a quantidade de zircônio aumentou. Para nenhum dos catalisadores foi observado um deslocamento dos picos do óxido de cério para valores de 2θ mais elevados. Estes resultados indicam que a preparação por calcinação não levou à formação de uma solução sólida.

HORI et al. (1998) utilizando-se ainda dos resultados de DRX, através da equação de Scherrer, calcularam os tamanhos médios das partículas dos óxidos. De acordo com os autores as amostras, que continham zircônio, apresentaram tamanhos médios de partículas de 2 a 4 vezes menores do que as amostras compostas apenas pelo óxido de cério.

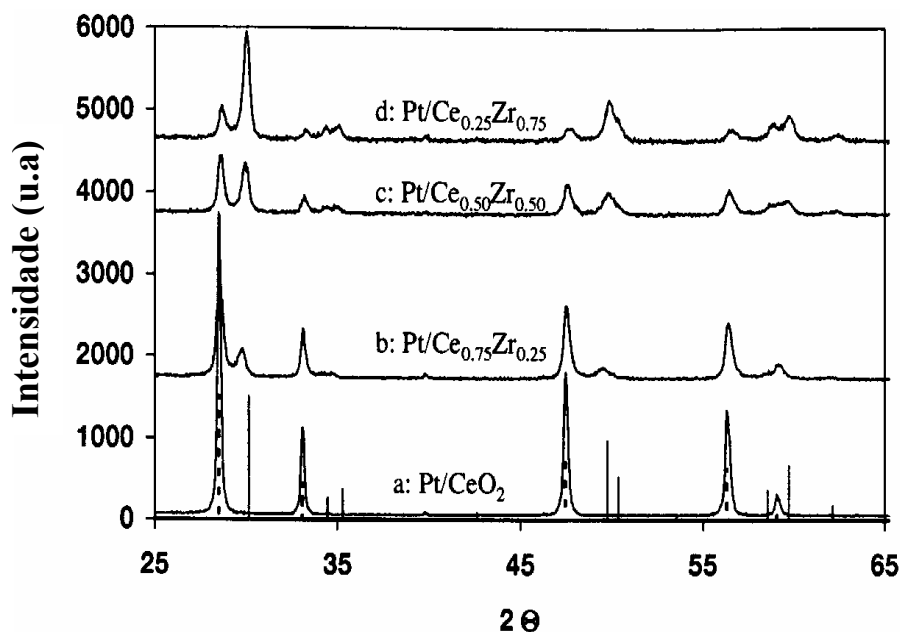


Figura 2.8: Difratoograma de raios X dos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_xZr_{x-1}O₂ preparados por calcinação dos precursores a 723 K. As linhas tracejadas são características de óxido de cério de fase cúbica e as linhas sólidas são características do óxido de zircônio de fase tetragonal. (HORI et al. (1998)).

MATTOS et al. (2002) e PASSOS et al. (2005) utilizando o método de preparação por precipitação desenvolvido por HORI et al. (1998), relataram em seus trabalhos resultados de DRX bastante semelhantes aos apresentados até agora.

YAO et al. (1997) estudaram os sistemas CeO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ para fins automotivos. Amostras com diferentes razões molares Ce/Zr (10, 5, 2 e 1) foram preparadas pela técnica de co-impregnação e calcinadas a 673 K, por 4 horas. A alumina utilizada, de origem comercial, foi primeiramente calcinada a 873 K, por 6 horas. Os perfis de DRX obtidos para as amostras são apresentados na Figura 2.9.

Foi observado que a adição dos óxidos sobre a alumina provocaram uma redução na intensidade dos picos da alumina, que tem seu pico de maior intensidade em $2\theta = 68,0^\circ$, posição característica de γ -alumina (representada na Figura 2.8 pela letra A) essa menor intensidade dos picos da alumina apesar de sua maior quantidade são um indicativo de sua baixa cristalinidade, ou menores tamanhos de partícula. Os autores observaram, também, um deslocamento dos picos de CeO₂, para valores de 2θ mais elevados, indicando a formação de uma solução sólida. Foi observado também que quanto maior a quantidade de zircônio adicionada, maior é o deslocamento de 2θ e menores são as intensidades dos picos característicos. Para a amostra contendo apenas ZrO₂/Al₂O₃, apenas picos de γ -alumina foram detectados, indicando que o ZrO₂ está altamente disperso na forma de pequenos cristais.

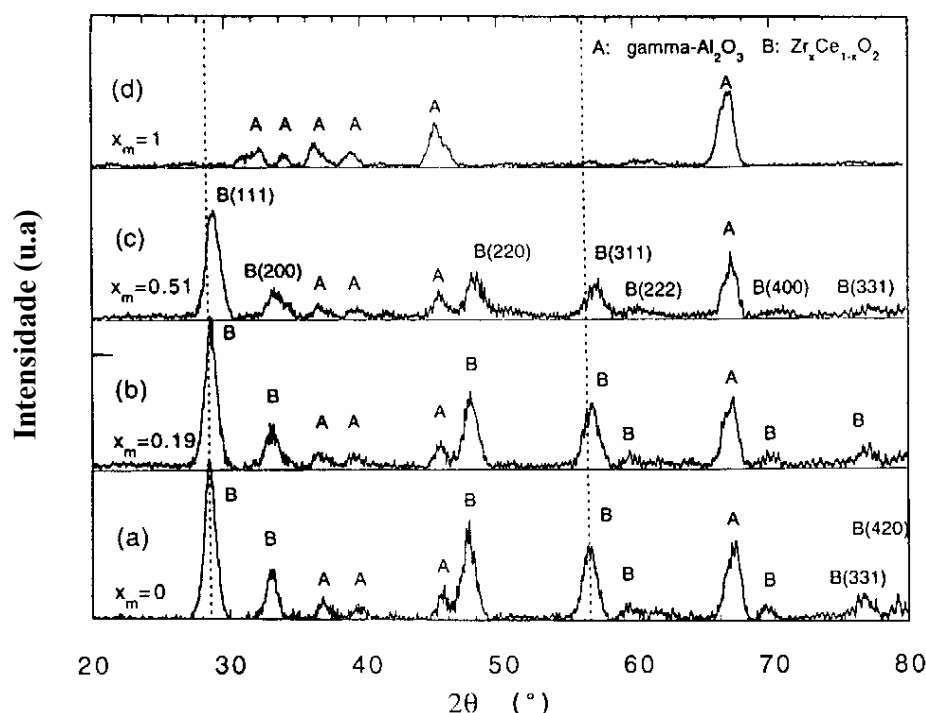


Figura 2.9: Difratoograma de raios X das amostras $\text{ZrO}_2(x)\text{-CeO}_2(y)/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) $x=0$, $y=1500$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $x=300$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $y=1500$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $x=1500$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $y=1500$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (d) $x=1500$ $\mu\text{mol}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $y=0$. (YAO et al. (1997)).

No trabalho de KOZLOV et al. (2002) os suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados por impregnação e sol-gel, apresentaram a formação de uma solução sólida. Uma estimativa da composição real dessas soluções sólidas foi realizada pelos autores a partir dos dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), referentes à difração do Ce (111). O gráfico para a determinação das composições do óxido misto de cério-zircônio é apresentado na Figura 2.10.

Baseado nos dados obtidos através do gráfico da Figura 2.10, concluiu-se que os suportes preparados por sol-gel apresentaram composição nominal e estimada iguais a $\text{Ce}_{0,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_2$. Já os suportes preparados por impregnação, que tinham uma composição nominal de $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, apresentaram uma composição estimada igual a $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$, sugerindo a formação de uma fase isolada de ZrO_2 .

Em seu primeiro trabalho, SILVA et al. (2005 a), estudaram o efeito do método de preparação dos catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano. As amostras foram preparadas por precipitação (pp) e impregnação (imp) com posterior calcinação a 1073 K por 4 horas. A alumina, comercial, utilizada foi primeiramente calcinada a 1173 K, por 6 horas. As análises de DRX das amostras preparadas são apresentadas na Figura 2.11.

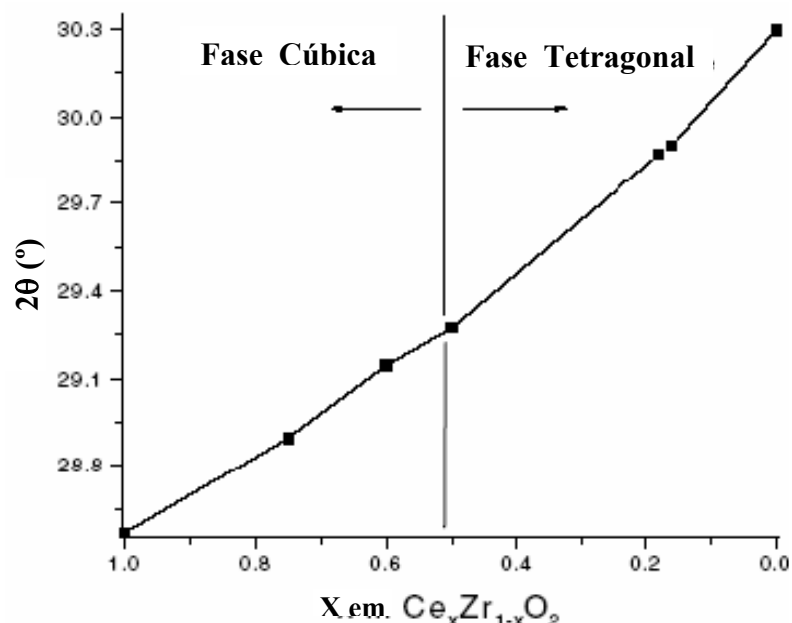


Figura 2.10: Difração de raios X, baseada na linha de difração (111), de amostras com diferentes conteúdos de cério (KOSLOV et al., 2002).

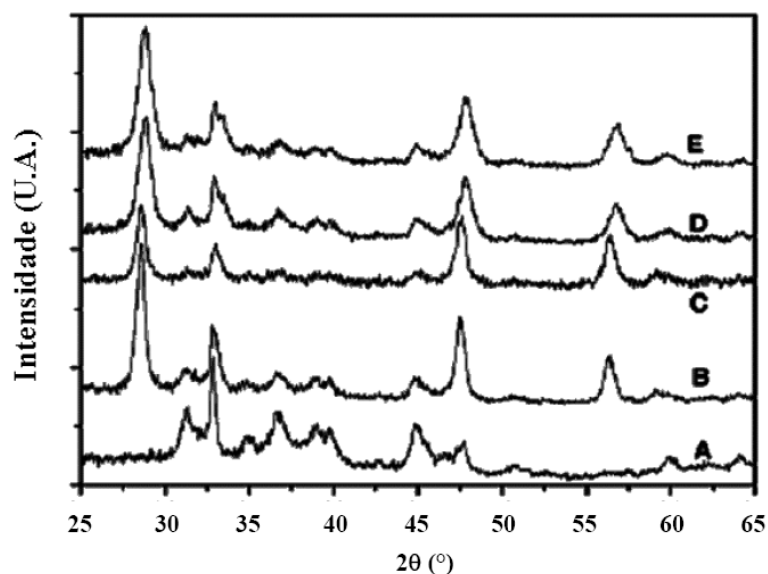


Figura 2.11: Difratogramas de raios X dos catalisadores: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp), (C) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp), (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) e (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) (SILVA et al., 2005a).

O perfil A, referente a amostra $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentou somente picos de difração referentes à γ -alumina. Nos demais difratogramas, referentes as amostras à base dos óxidos de cério e cério-zircônio, notou-se o surgimento de novos picos de difração. Nos perfis B e C, que representam respectivamente as amostras $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp) e $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp), o pico surgido em $2\theta = 28,6^\circ$ é referente a reflexão característica de maior intensidade da fase

cúbica do CeO_2 . Para os catalisadores à base do óxido de cério-zircônio, perfis D e E, observou-se uma redução na intensidade e um deslocamento nos picos, característicos do óxido de cério, para valores de 2θ mais elevados. De acordo com os autores, esses resultados são um indicativo da formação de uma solução sólida entre CeO_2 e ZrO_2 .

Para as amostras suportadas no óxido misto, fases isoladas de ZrO_2 não foram encontradas. Segundo os autores, mesmo não havendo fases isoladas de zircônio, nem todo esse material foi incorporado à rede cristalina do óxido de cério. Utilizando o procedimento desenvolvido por KOZLOV et al. (2002), os autores encontraram, para ambos os métodos de preparação, soluções sólidas de composição $\text{Pt/Ce}_{0,82}\text{Zr}_{0,18}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ enquanto os valores nominais correspondiam a $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os tamanhos médios de partícula dos óxidos foram obtidos pela equação de Scherrer, sendo possível observar que a adição de zircônio ao retículo cristalina do óxido de cério promoveu uma redução do tamanho médio das partículas.

No seu segundo trabalho, SILVA et al. (2005 b) estudaram a influência da variação da razão molar Ce/Zr em catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial do metano. As amostras utilizadas no trabalho, $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, foram todas preparadas pela técnica de impregnação. Os difratogramas dessas amostras são apresentados na Figura 2.12.

Deslocamentos dos picos característicos do óxido de cério, para 2θ mais elevados, também foram observados pelos autores neste trabalho, para as amostras contendo zircônio. Estes deslocamentos são um indicativo da formação de uma solução sólida. Para a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi observado um deslocamento menor do que aquele referente a solução sólida de composição nominal $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ($2\theta = 29,0^\circ$). Como fases isoladas de zircônio não foram observadas, os autores concluíram que, o zircônio não incorporado à rede cristalina do óxido de cério, pode estar presente em uma fase altamente dispersa.

Para os catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, deslocamentos do pico característico, de maior intensidade, do óxido de cério de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 30,0^\circ$ e $30,1^\circ$, foram respectivamente observados, podendo estes valores serem atribuídos à fase tetragonal do ZrO_2 . Para a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a posição do pico indica a presença de fases isoladas de ZrO_2 , enquanto que para a amostra $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a presença de um ombro em $2\theta = 29,0^\circ$, sugere a presença de solução sólida com diferentes composições.

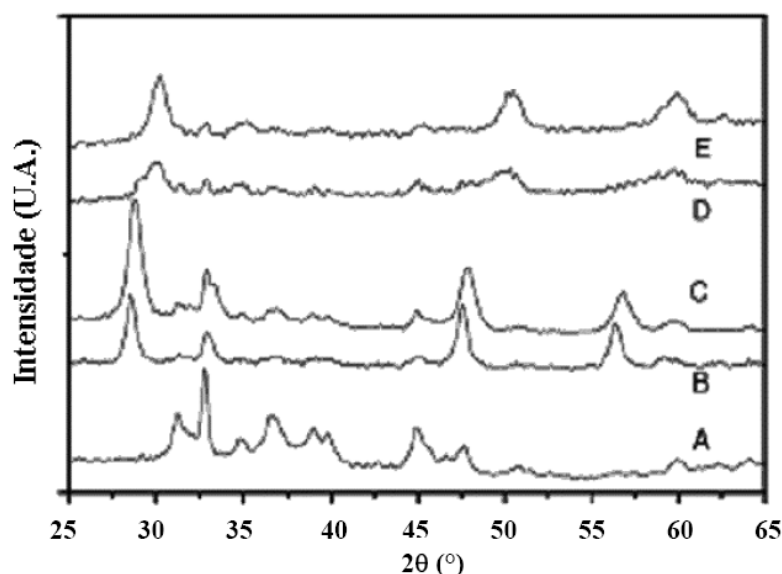


Figura 2.12: Difrátogramas de raios X dos catalisadores: (A) Pt/Al₂O₃, (B) Pt/CeO₂/Al₂O₃, (C) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, (D) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e (E) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ (SILVA et al., 2005b).

Lançando mão mais uma vez da metodologia desenvolvida por KOZLOV et al. (2002), os autores calcularam as composições reais dos óxidos mistos. Para a amostra Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃, a composição real da solução sólida foi Ce_{0,82}Zr_{0,18}O₂. Para o catalisador Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ a solução sólida formada apresentou composição Ce_{0,61}Zr_{0,39}O₂. Já para a amostra Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ apenas a fase tetragonal referente ao ZrO₂ foi observada.

A formação ou não de soluções sólidas entre os óxidos de cério e zircônio, analisadas pela técnica de difração de raios X, influenciam diretamente as propriedades redox do material. Pela técnica de redução à temperatura programada (RTP), é possível conhecer a natureza das fases óxidas, os graus de interação e de redução, tanto para os suportes quanto para os catalisadores.

YAO; YU YAO (1984) prepararam várias amostras CeO₂ e CeO₂/Al₂O₃ com e sem a presença de metais nobres. As propriedades redox dessas amostras foram avaliadas pela técnica de RTP. Três amostras de CeO₂ com diferentes áreas específicas foram preparadas e os seus perfis de RTP estão apresentados na Figura 2.13.

Todos os perfis apresentam dois picos de redução, um a aproximadamente 773 K e outro por volta de 1023 K. É possível observar que o aumento da área específica favorece o aumento do consumo de hidrogênio na região de mais baixa temperatura. Esse consumo a mais baixa temperatura é atribuído à redução do CeO₂ superficial. Portanto, quanto maior a

área específica maior a quantidade de CeO_2 na superfície do suporte. Já o pico de consumo de H_2 a mais alta temperatura é referente à redução do CeO_2 mássico.

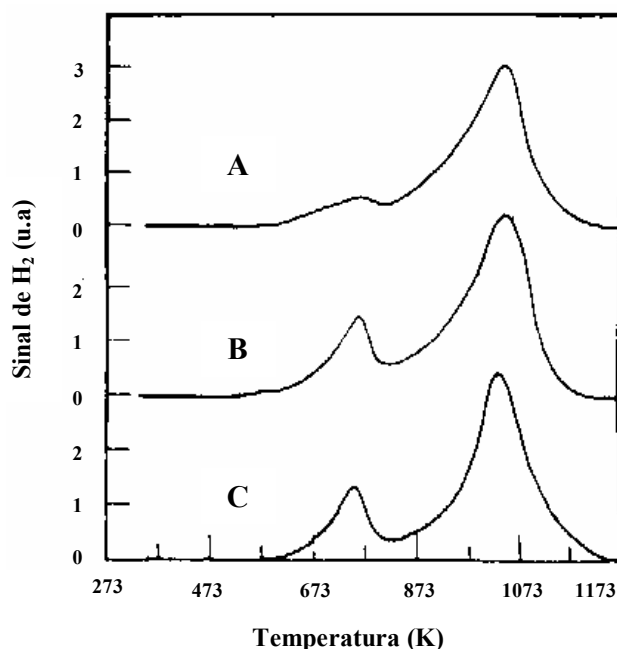


Figura 2.13: Perfis de RTP de amostras de CeO_2 : (A) CeO_2 (Área BET: $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$); (B) CeO_2 (Área BET: $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$); (C) (amostra (B) re-oxidada a 200°C). (YAO; YU YAO (1984)).

Os perfis de RPT das amostras $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de CeO_2 são apresentados na Figura 2.14. Nota-se que a variação no teor do óxido de cério afeta principalmente o consumo de H_2 na região de alta temperatura, pois à medida que o teor de CeO_2 aumenta, o pico de redução nessa região torna-se mais intenso.

YAO; YU YAO (1984) analisaram ainda o efeito da adição de metais nobres nos suportes CeO_2 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os perfis de consumo de H_2 para esses catalisadores são apresentados na Figura 2.15. Tanto as amostras contendo Rh quanto Pt apresentam vários picos de consumo de H_2 entre 373 e 573 K. Esses resultados são diferentes dos obtidos para as amostras de óxido de cério não suportados, que apresentaram apenas um pico de redução. De acordo com os autores, esses múltiplos picos são devido à promoção da redução do óxido de cério pelo metal nobre. Esse fato indica uma efetiva interação metal-suporte. Ao se avaliar o perfil C, referente ao catalisador $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, frente aos demais perfis (A e B), nota-se uma maior quantidade de picos de redução com menor intensidade à baixa temperatura e uma divisão do pico de consumo de H_2 à alta temperatura em dois picos de menor intensidade, sendo um a mais baixa e outro a mais alta temperaturas.

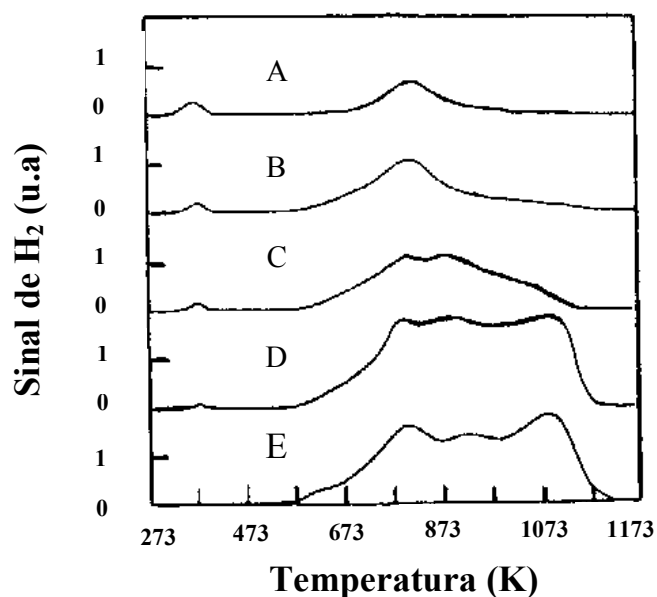


Figura 2.14: Perfis de RTP das amostras de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de óxido de cério: (A) 0,83% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (B) 2,04% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (C) 6,14% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (D) 11,7% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (E) 21,6% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (YAO; YU YAO (1984))

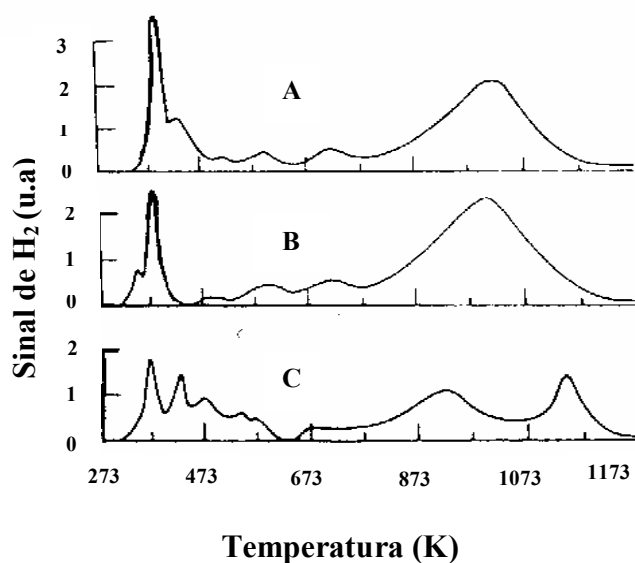


Figura 2.15: Perfis de RTP: (A) 3% Rh/CeO_2 ; (B) 3% Pt/CeO_2 ; (C) 2,4% $\text{Pt}/22,8\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAO; YU YAO (1984))

MUROTA et al. (1993) utilizaram a RTP para caracterizar amostras de CeZrO_2 preparadas por precipitação. Os autores variaram a composição do óxido de cério-zircônio de 10 a 90 mol% de ZrO_2 . Os perfis da RTP podem ser visualizados na Figura 2.16. De acordo com os resultados, um aumento no consumo de H_2 a mais baixa temperatura é observado à medida que uma maior quantidade de zircônio é introduzida nas amostras. Pela Figura 2.16, observa-se um único pico de redução a 1073 K para o perfil 1, amostra CeO_2 . Quando

zircônio é adicionado e sua concentração aumentada, perfis 2 a 5, um novo pico de redução surge por volta de 773 K. Baseado nesses resultados pode-se observar que a adição de zircônio ao retículo cristalino do óxido de cério promove a redução deste material a mais baixas temperaturas.

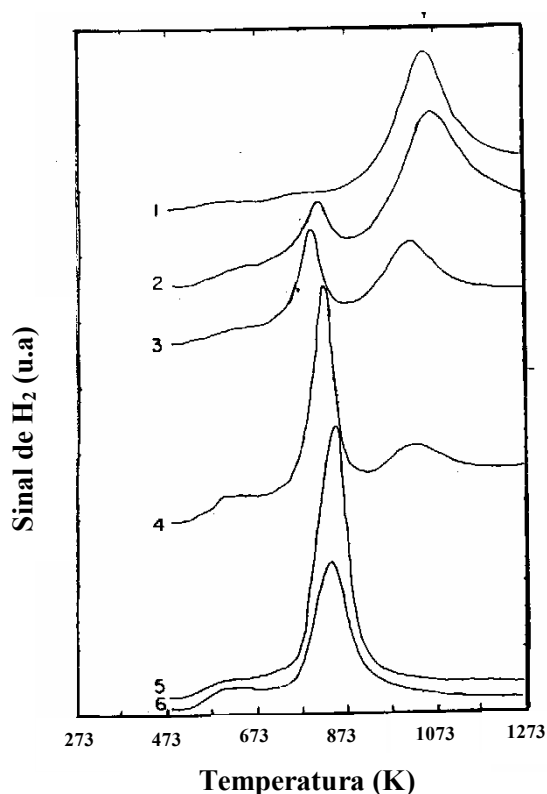


Figura 2.16: Perfis de RTP do óxido misto de cério-zircônio. (1) CeO_2 ; (2) $90\text{CeO}_2\text{-}10\text{ZrO}_2$; (3) $70\text{CeO}_2\text{-}30\text{ZrO}_2$; (4) $50\text{CeO}_2\text{-}50\text{ZrO}_2$; (5) $15\text{CeO}_2\text{-}85\text{ZrO}_2$; (6) $7\text{CeO}_2\text{-}93\text{ZrO}_2$ (mol %) (MUROTA et al. (1993))

FORNASIERO et al. (1995) estudaram catalisadores de Rh suportados em diferentes composições de óxido misto de cério-zircônio. As amostras foram preparadas por calcinação a 1873 K. Os resultados obtidos pelos autores confirmam aqueles obtidos por MUTOTA et al. (1993). Observou-se que a baixa concentração de zircônio é responsável pela modificação dos perfis, já que, esse material possui a propriedade de modificar o retículo cristalino do óxido de cério, facilitando assim a mobilidade do oxigênio e a redução do suporte a uma menor temperatura.

NUNAM (1996) estudou os catalisadores $\text{Pt-Rh/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Rh/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt-Rh/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão molar $\text{Ce/Zr} = 2,7$, e seus suportes para fins automotivos. Os estudos foram realizados nas amostras frescas e envelhecidas. A Figura 2.17 apresenta os perfis de consumo de hidrogênio para os suportes. Para os perfis C e D, referentes às amostras

$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a maior parte da redução aconteceu numa faixa de temperatura que vai de aproximadamente de 523 a 973K. Esse consumo está associado à redução do óxido de cério superficial. Também não foram evidenciados picos de redução a mais alta temperatura, referente ao óxido de cério mássico, indicando que as partículas desse material se encontram altamente dispersas.

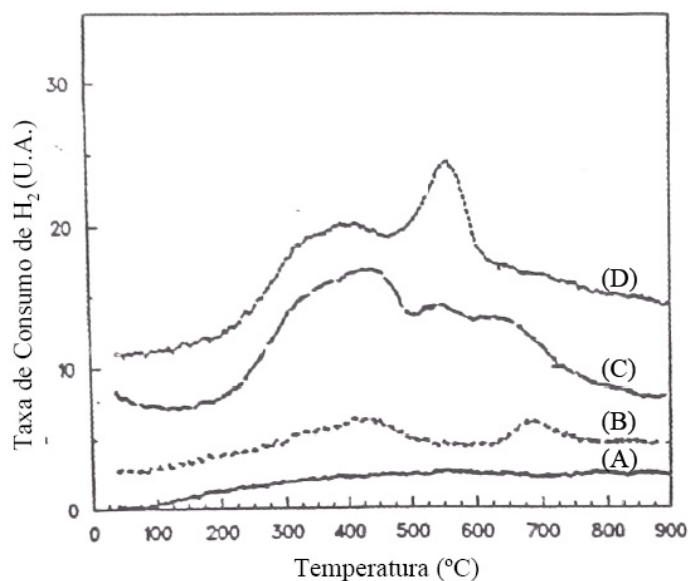


Figura 2.17: Perfis de RTP dos suportes: (A) Al_2O_3 , (B) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (D) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Zr} = 2,7$ (NUNAM (1996)).

Na Figura 2.18 podem ser vistos os perfis de RTP dos catalisadores. A adição do metal nobre ao suporte, fez com que a maior parte do consumo de H_2 ocorresse entre 393 e 623K. Para o perfil A, catalisador $\text{Pt-Rh}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, um único e pequeno pico de redução foi observado. Esse pico próximo a 543 K foi atribuído a redução metálica. Para o perfil B, catalisador $\text{Pt-Rh}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, três picos de redução foram observados. Os picos a mais baixa temperatura são atribuídos à redução do metal nobre e do CeO_2 em contato com esse metal (pico a 473 K), e à redução do metal que não se encontra em contato com o óxido de cério (pico a 563 K). Já o pico a mais alta temperatura é atribuído à redução do CeO_2 mássico. Para a amostra $\text{Pt-Rh}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, perfil C, foi observado a quase extinção do pico de redução a alta temperatura, e uma maior intensidade dos picos de redução a baixa temperatura. Segundo o autor, este perfil sugere que a adição de zircônio ao óxido de cério, facilita a redução do óxido de cério mássico para valores de temperatura mais baixos.

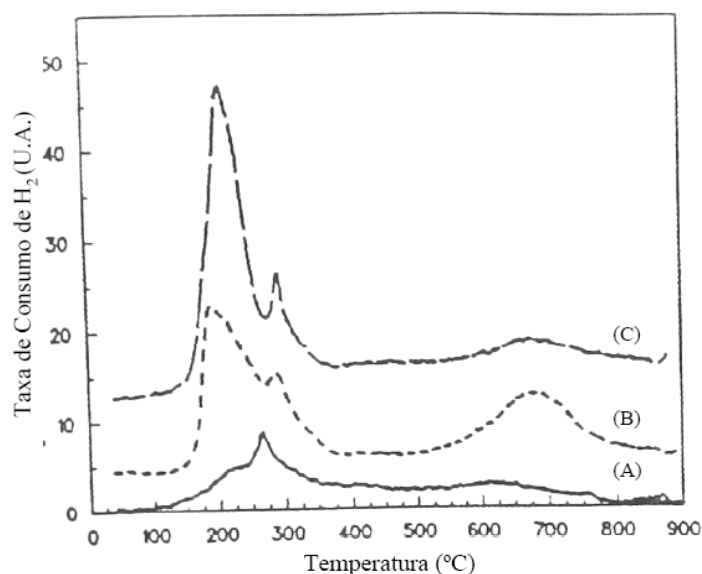


Figura 2.18: Perfis de RTP dos catalisadores: (A) Pt-Rh/ZrO₂/Al₂O₃, (B) Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ e (C) Pt-Rh/CeZrO₂/Al₂O₃, Ce/Zr = 2,7 (NUNAM (1996)).

TROVARELLI et al. (1997) realizaram análises de RTP dos suportes CeO₂, Ce_{0,20}Zr_{0,80}O₂, Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ e Ce_{0,80}Zr_{0,20}O₂, preparados através da técnica de moinho de bolas de alta energia, após 9 horas de moagem. Os resultados são apresentados na Figura 2.19.

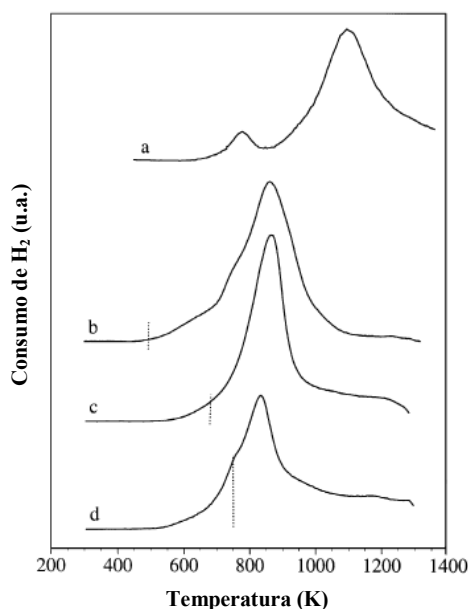


Figura 2.19: Perfis de RTP de amostras de: (a) CeO₂, (b) Ce_{0,20}Zr_{0,80}O₂, (c) Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ e (d) Ce_{0,80}Zr_{0,20}O₂ após 9 h de moagem. (TROVARELLI et al. (1997)).

Observa-se que o perfil (a), de redução do CeO₂, apresenta dois picos de redução, um de menor intensidade, a mais baixa temperatura, e outro de maior intensidade, a mais alta temperatura. O pico de consumo de hidrogênio a mais baixa temperatura é atribuído à redução

do óxido de cério superficial, enquanto o consumo a mais alta temperatura é atribuído à redução do CeO_2 mássico. Para os perfis de (b) a (d), foi observado um único pico de redução a temperatura mais baixa. De acordo com os autores, essa mudança nos perfis (b) a (d), se deve a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério. A presença de zircônio na rede cristalina do óxido de cério afeta fortemente este material, pois causa defeitos em sua estrutura, os quais favorecem a mobilidade do oxigênio afetando, assim, suas características redox.

BOARO et al. (2003) também estudaram catalisadores de Rh suportados em CeZrO_2 . Nesse trabalho, os autores analisaram a influência da adição de diferentes quantidades de ZrO_2 ao óxido de cério. Essa adição foi feita baseada na formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio introduzida pelas formulações TWC (Three-Way Catalysts). Os perfis de RTP dos catalisadores com as diferentes concentrações de ZrO_2 no CeZrO_2 podem ser visualizadas na Figura 2.20.

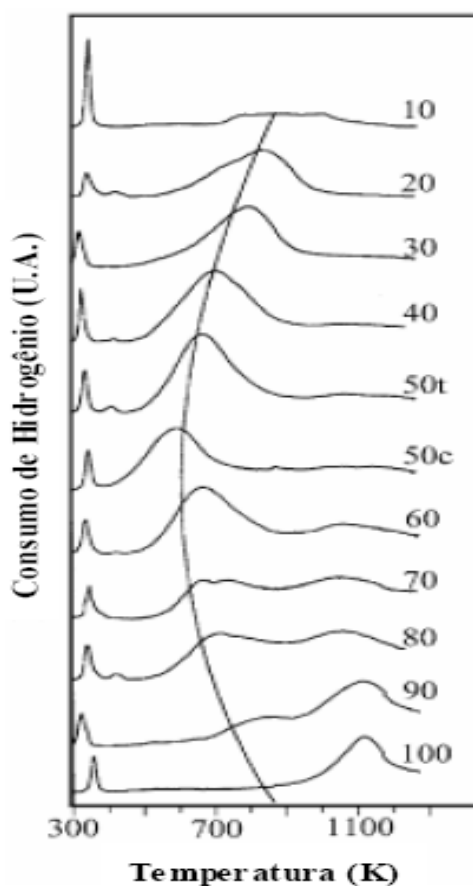
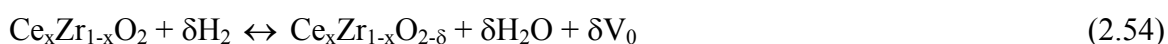


Figura 2.20: Perfis de RTP das amostras Rh/CeZrO_2 com várias composições. O conteúdo molar do CeO_2 é indicado à direita. Para a amostra 50:50 c e t indicam, respectivamente, a fase cúbica e tetragonal (BOARO et al. (2003)).

Pode-se observar que a introdução de zircônio ao óxido de cério acarreta uma modificação bastante significativa nos perfis de redução. Essa modificação pode ser vista através do deslocamento do pico de redução para temperaturas mais baixas, que é atribuída a maior mobilidade do oxigênio existente nas amostras compostas pela solução sólida CeZrO_2 .

Como pode ser notado na Figura 2.20, os autores realizaram ainda, a quantificação do consumo de hidrogênio para as amostras. Essa quantificação é representada pela equação 2.54. Observa-se que o valor de δ varia com a composição alcançando seu máximo em 50 mol% para os dois óxidos. Na equação 2.54, V_0 representa o número de vacâncias.



Análises de RTP também foram utilizadas por SILVA et al. (2005 b) para avaliar a influência da variação da razão molar Ce/Zr nos catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no perfil de redução. Todas as amostras foram preparadas pelo método de impregnação. Os consumos de H_2 dessas amostras podem ser observados na Figura 2.21. Para o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (perfil A) apenas um pico de consumo de hidrogênio a 503 K foi observado. Os autores atribuem esse pico à redução do PtCl_xO_y . No perfil da amostra $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B), são observados três picos de consumo de H_2 a 383, 433 e 1063 K. De acordo com os autores, os picos de redução a mais baixa temperatura são referentes à redução da platina e do óxido de cério promovido pela platina. Já o consumo a mais alta temperatura é atribuído à redução do óxido de cério mássico.

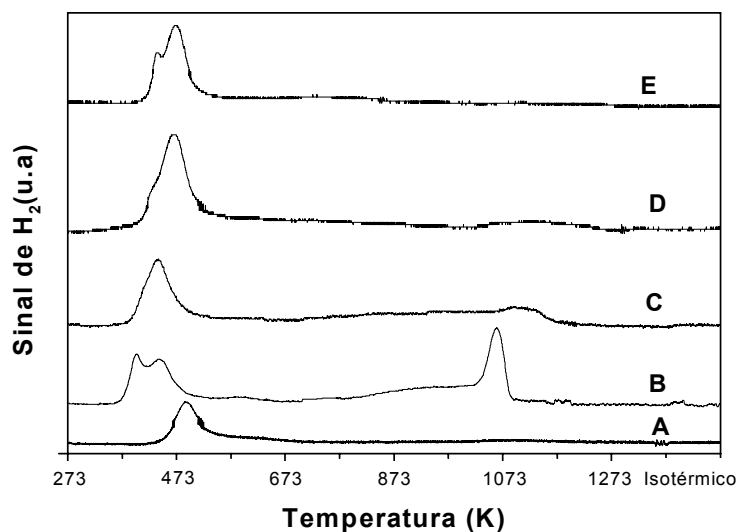


Figura 2.21: Perfis de RTP dos catalisadores: (A) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (D) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (E) $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SILVA et al. (2005 b)).

Com relação aos catalisadores à base do óxido misto de cério-zircônio, nota-se que a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério favorece a redutibilidade do material a mais baixas temperaturas. As amostras $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam um único pico de redução a mais baixa temperatura, 473 e 463 K, respectivamente, que são atribuídos a redução do metal e do óxido misto promovido pelo metal. Estas amostras apresentam ainda um pequeno consumo de H_2 em torno de 1130K que é atribuído à redução do óxido misto não promovido pela platina. Já o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta dois picos de redução à baixa temperatura, sendo um por volta de 434 K e outro em aproximadamente 473 K. Para os autores esse resultado mostra uma maior interação entre a platina e o óxido misto de cério-zircônio. Analisando-se ainda as amostras suportadas no óxido misto, é observado que o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma redução a baixa temperatura mais intensa que os demais catalisadores.

Já MORTOLA (2006) em seu estudo da estabilidade térmica para os catalisadores $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparadas por impregnação e calcinados a 1073, 1173 e 1273 K (Figuras 2.22 e 2.23) observou que, independente da temperatura de calcinação, as amostras $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam picos de redução à baixa temperatura, atribuídos à redução da platina e do óxido de cério promovido pela platina. Os picos de consumo de H_2 observados a temperaturas mais altas foram atribuídos à redução do óxido de cério mássico. Observou-se, também, que o aumento da temperatura de calcinação promove um aumento da intensidade do pico de redução a mais alta temperatura.

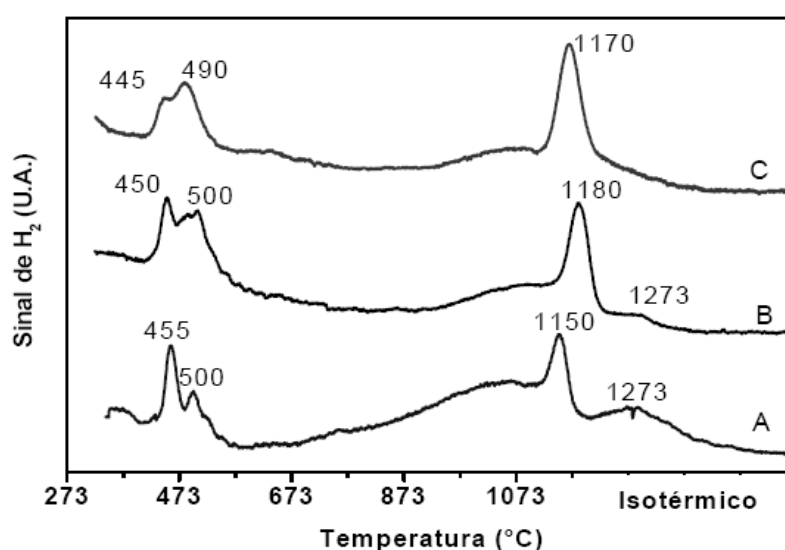


Figura 2.22: Perfis de RTP do catalisador 1,5%Pt/14%CeO₂/Al₂O₃ calcinado a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K. (MORTOLA et al. (2006)).

Para as amostras Pt/CeZrO₂/Al₂O₃, observa-se, principalmente, o consumo de H₂ na região de baixa temperatura. Os picos de redução à baixa temperatura são relacionados à redução do metal e do óxido misto promovido pelo metal. Praticamente não é detectado consumo de H₂ a alta temperatura. Esses resultados, de acordo com os autores, são atribuídos à adição do ZrO₂ ao retículo cristalino do óxido de cério, provocando assim a formação de vacâncias que facilitam a retirada de oxigênio para a superfície catalítica.

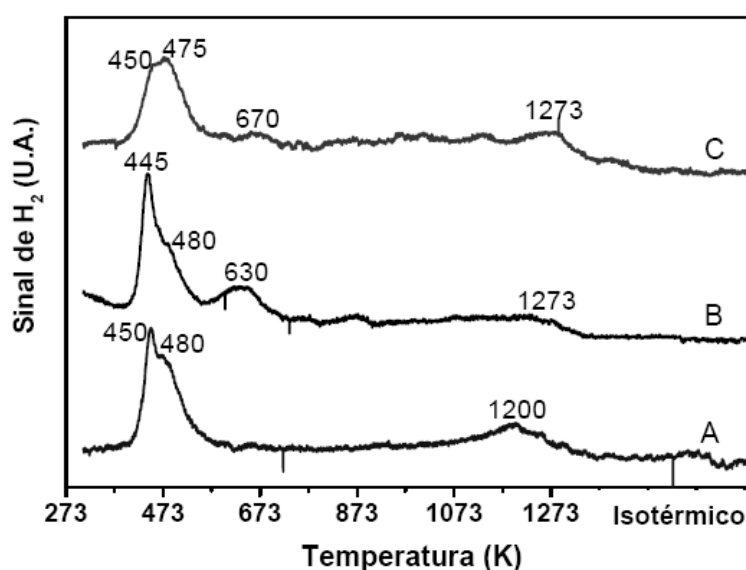


Figura 2.23: Perfis de RTP do catalisador 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ calcinados a: (A) 1073 K, (B) 1173 K e (C) 1273 K. (MORTOLA et al. (2006)).

O óxido de cério é um material que possui capacidade de mudar com facilidade seu estado de oxidação. De acordo com a atmosfera presente, oxidante ou redutora, esse material muda de Ce⁴⁺ para Ce³⁺, através da estocagem ou liberação de oxigênio. Graças a essa propriedade de armazenar e/ou doar oxigênio com rapidez, o óxido de cério vem sendo utilizado, pela indústria automotiva nos catalisadores com o intuito de promover a manutenção da relação ar/combustível em 14,6, que é a ideal para remoção dos poluentes de exaustão (CO e NO_x). O óxido de cério também tem sido utilizado em estudos de catalisadores para a reação de oxidação parcial do metano. Nessa reação, o óxido de cério é utilizado com o objetivo de evitar a desativação dos catalisadores pelo acúmulo de depósitos carbonáceos na superfície dos mesmos. (OTSUKA et al. (1998), MATTOS et al. (2002), PASSOS et al. (2005), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b), e MORTOLA (2006)). A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), é uma técnica de caracterização, utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio de catalisadores à base de óxido de cério. Ela é capaz de avaliar a quantidade de oxigênio armazenada ou doada pela

amostra, fornecendo assim, informações valiosas a respeito do seu potencial redox.

MATTOS et al. (2002), utilizaram a técnica de OSC para avaliar o potencial redox dos catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (Tabela 2.2). De acordo com os autores, a capacidade de armazenamento de oxigênio da amostra $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ apresentou o maior valor de OSC devido a incorporação do zircônio na estrutura do óxido de cério.

Tabela 2.2: Capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K (MATTOS et al. (2002))

Catalisador	OSC ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-
Pt/ZrO_2	8,5
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	625,6

A introdução do Zr promove um aumento nas vacâncias existentes no CeO_2 , favorecendo assim, uma maior mobilidade do oxigênio, que é mais facilmente retirado da amostra.

PASSOS et al. (2005) realizaram experimentos de capacidade de armazenamento de oxigênio para catalisadores $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Os resultados dos experimentos são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K (PASSOS et al. (2005))

Catalisador	OSC ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
Pt/CeO_2	18
Pt/ZrO_2	9
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	626
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	696
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	519
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$	220

Pode-se observar que os catalisadores à base do óxido misto de cério-zircônio apresentaram os maiores valores de OSC. Porém, quando a quantidade de zircônio adicionada for superior a 75%, uma redução do OSC é observada. Segundo os autores, essa redução se dá devido a baixa quantidade de óxido de cério, menor que 25%, presente nas amostras. Uma

baixa quantidade de CeO_2 reduz a capacidade de armazenamento de oxigênio, além de dificultar a formação de uma solução sólida com o óxido de zircônio.

YAO; YU YAO (1984), realizaram medidas de OSC de catalisadores Pt/CeO_2 , Pd/CeO_2 , Rh/CeO_2 , $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Rh/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O objetivo foi comparar a capacidade de armazenamento de oxigênio entre as amostras mássicas e suportadas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.4. De acordo com estes valores, os catalisadores suportados apresentam maior capacidade redox do que as amostras mássicas. Esse resultado é atribuído ao aumento da dispersão do óxido de cério, proporcionado pela maior área da alumina.

Tabela 2.4: Capacidade de armazenamento de oxigênio a 753K (YAO; YU YAO (1984))

Catalisador	OSC ($(\mu\text{moles de O}_2/(\mu\text{moles de CeO}_2) \times 10^2)$)
0,094%Pt/CeO ₂	0,25
0,042%Pd/CeO ₂	0,21
0,04%Rh/CeO ₂	0,24
0,05%Pt/23%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1,47
0,021%Pd/12%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1,22
0,03%Rh/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,67

SILVA (2004) estudou a influência do método de preparação e da variação da razão molar Ce/Zr de catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente à reação de oxidação parcial do metano. Segundo os autores, catalisadores ativos para essa reação devem apresentar uma alta capacidade de regeneração da superfície metálica. A técnica de OSC foi utilizada, então, com o propósito de avaliar as propriedades redox das amostras. A Tabela 2.5 apresenta os resultados de OSC para os dois diferentes métodos de preparação: precipitação (pp) e impregnação (imp). Observa-se que as amostras preparadas por impregnação apresentaram maiores valores de OSC quando comparadas às preparadas por precipitação. Nota-se ainda que os catalisadores suportados no óxido de cério apresentaram valores de armazenamento de oxigênio superiores aos dos catalisadores suportados no óxido misto de cério-zircônio. De acordo com os autores, que calcularam o grau de recobrimento da alumina através de infravermelho de CO_2 , esse resultado se deu devido ao maior grau de recobrimento da alumina pelo óxido de cério.

Tabela 2.5: Efeito da técnica de preparação na capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K (SILVA (2004))

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

Após constatar que a impregnação foi a melhor técnica de preparação, novos catalisadores com diferentes razões molares Ce/Zr foram preparados pela autora e tiveram suas medidas de OSC realizadas (Tabela 2.6). A amostra Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ apresentou o maior valor de capacidade de armazenamento de oxigênio, mostrando que a adição do óxido de zircônio ao retículo cristalino do óxido de cério, aumenta o número de vacâncias e, conseqüentemente, uma maior mobilidade de oxigênio. Pode ser visto ainda que os benefícios da adição de ZrO₂ ao óxido de cério, apresenta limites. De acordo com CUIF et al. (1996), quanto menor a relação Ce/Zr maior a dificuldade de formação de uma solução sólida entre os óxidos CeO₂ e ZrO₂.

Tabela 2.6: Efeito da razão Ce/Zr na capacidade de armazenamento de oxigênio a 723K (SILVA (2004))

Catalisador	OSC ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
Pt/Al ₂ O ₃	-
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	391
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃	215
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ /Al ₂ O ₃	565
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ /Al ₂ O ₃	115

MORTOLA (2006) estudou a capacidade de armazenamento de oxigênio para catalisadores de platina suportados em óxidos de cério e óxido de cério-zircônio, mássicos e suportados, calcinados em diferentes temperaturas. As amostras foram preparadas através da técnica de impregnação, com uma relação molar Ce/Zr igual a 1 para o suporte CeZrO₂, e

calcinados a 1073, 1173 e 1273 K, por 4 horas. Os resultados das análises de OSC nas diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Efeito da temperatura de calcinação na capacidade de armazenamento de oxigênio ($\mu\text{moles de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) a 723K (MORTOLA (2006))

Catalisador	1073K	1173K	1273K
1,5%Pt/14%CeO ₂	47	56	35
1,5%Pt/14%CeZrO ₂	557	407	379
1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	212	146	42
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	458	237	279

Observa-se que, independente da temperatura de calcinação, os catalisadores à base do óxido misto de cério-zircônio apresentaram maiores valores de capacidade de armazenamento de oxigênio do que as amostras suportados em cério. Nota-se, também, que essa superioridade fica mais evidente com o aumento da temperatura de calcinação. De acordo com a autora, esse resultado é atribuído a maior resistência das amostras à base de CeZrO₂ ao fenômeno de sinterização. A adição de zircônio ajudou a evitar a aglomeração das partículas de CeO₂ com o aumento da temperatura de calcinação. A autora também afirma que a maior capacidade de armazenamento de oxigênio das amostras 1,5%Pt/14%CeZrO₂ e 1,5%Pt/14%CeZrO₂/Al₂O₃ está relacionada à mobilidade deste átomo na rede cristalina da solução sólida formada entre os óxidos de cério e zircônio.

SOBUKAWA (2002) e SUZUKI et al. (2002), estudando catalisadores Pt/CeZrO₂ mássicos e suportados para fins automotivos, apresentaram uma ilustração (Figura 2.23) visando explicar o mecanismo de armazenamento de oxigênio. A Figura 2.24 mostra a rede cristalina do óxido misto com as vacâncias criadas pelo óxido de zircônio, além da estocagem e da liberação de oxigênio, nas atmosferas oxidante (rica em oxigênio) e redutora (pobre em oxigênio).

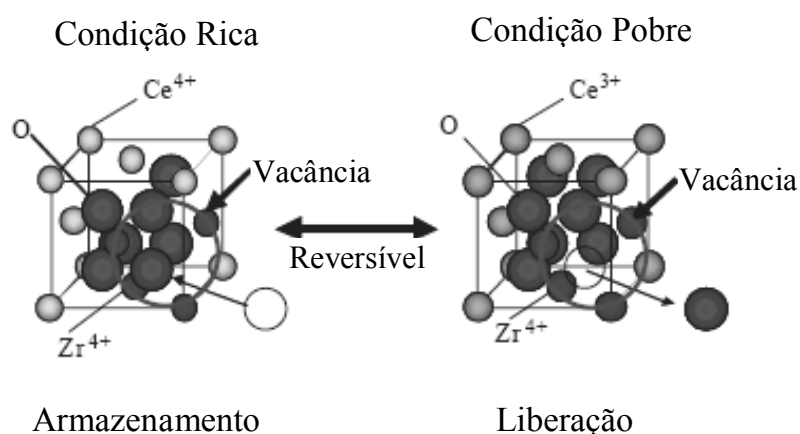


Figura 2.24: Mecanismo de OSC em $CeZrO_2$ (SOBUKAWA (2002) e SUZUKI et al. (2002)).

Os graus de redutibilidade dos óxidos de cério e cério zircônio suportados em alumina estão diretamente associados aos graus de dispersão desse material sobre a superfície do suporte. Sabe-se da literatura que a presença de grandes partículas de óxido de cério dificulta a redução deste material e com isto, prejudica a sua habilidade de estocar/doar oxigênio (YAO; YU YAO (1984)). Além disto, quando o óxido de cério ou cério-zircônio está presente na forma de grandes partículas sobre a alumina, a interação do metal ativo (como Pt, Pd, Rh, etc.) com a céria fica prejudicada, diminuindo a atividade e estabilidade da amostra. FRETZY et al. (1995) mostraram que o grau de cobertura da alumina pela céria pode ser avaliado utilizando a técnica de infravermelho de CO_2 adsorvido. Com esta medida pode-se ter uma idéia do grau de dispersão da céria na superfície da alumina. Neste estudo, FRETZY et al. (1995) avaliaram espectros de infravermelho de CO_2 adsorvido na faixa de 1100-1900 cm^{-1} de amostras de CeO_2 , Al_2O_3 e CeO_2/Al_2O_3 calcinadas a 673K. Nas amostras CeO_2/Al_2O_3 foram utilizadas as seguintes concentrações de CeO_2 : 6,5; 13,4; 21 % em peso. O espectro após a dessorção de CO_2 para alumina pura é apresentado na Figura 2.25. Bandas foram observadas em 1648, 1483 e 1235 cm^{-1} , e de acordo com os autores, essas bandas são referentes à vibração de espécies hidrogenocarbonatos. Para a amostra CeO_2 bandas foram observadas em 1570, 1505 e 1355 cm^{-1} que são atribuídas à vibração de carbonatos e carboxilatos (Figura 2.26). Através destes resultados observa-se que as bandas em 1648 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} , detectadas na Figura 2.25 (Al_2O_3 pura), não foram observadas nas amostras de CeO_2 puro. Isto significa que as bandas a 1648 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} correspondem à adsorção do CO_2 apenas na superfície da alumina. Mas de acordo com os autores, a banda em 1648 cm^{-1} não pode ser utilizada como referência, pois sofre interferência de outras bandas gerando assim grande imprecisão nos resultados. Já a banda em 1235 cm^{-1} por não apresentar nenhuma

interferência pode ser utilizada como uma medida quantitativa da superfície da alumina livre em amostras contendo o CeO_2 .

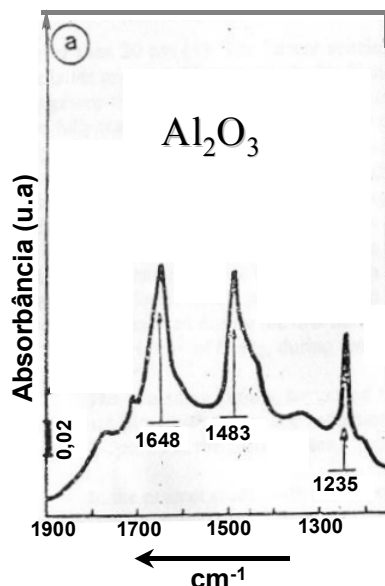


Figura 2.25: Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra de alumina pura (FRETY et al.(1995)).

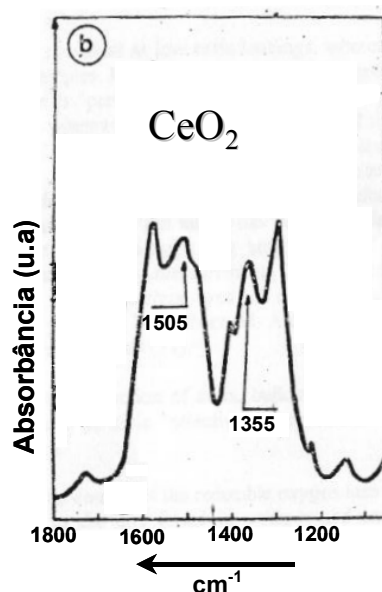


Figura 2.26: Espectro na região do IV após a dessorção de CO_2 para amostra CeO_2 (FRETY et al. (1995)).

Buscando uma melhor compreensão deste efeito, os autores realizaram, também, a adsorção de CO_2 em amostras $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores do óxido de cério (6,5, 13,4, 21 % de cério em peso). Os resultados desse teste podem ser observados na Figura 2.27 .

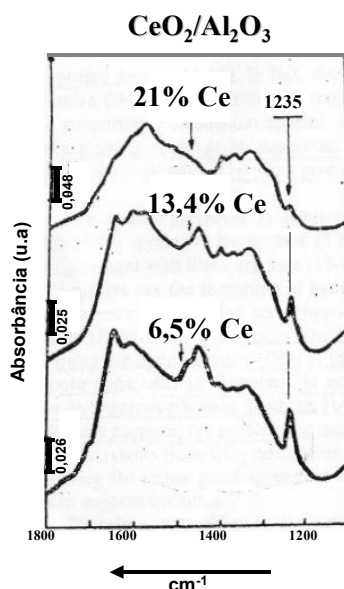


Figura 2.27: Espectro na região do IV após adsorção de CO₂ em amostras de CeO₂/Al₂O₃ contendo diferentes teores de CeO₂ (FRETY et al. (1995)).

Verificou-se que a intensidade da banda a 1235 cm⁻¹ variou em função da concentração de óxido de cério depositado na alumina. O aumento da concentração de óxido de cério levou a uma diminuição da intensidade desta banda. Baseado então nessa característica, os autores sugeriram que a densidade ótica desta banda pode ser usada como uma medida quantitativa da superfície da alumina livre do óxido de cério. Os resultados apresentados graficamente acima estão resumidos na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Valores de densidade ótica da banda 1235 cm⁻¹ após adsorção de CO₂ (FRETY et al. (1995))

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

Baseado no trabalho de FRETY et al. (1995) e utilizando a mesma metodologia empregada por esses autores, SILVA (2004) realizou medidas de infravermelho de CO₂ adsorvido em amostras de óxido misto de cério-zircônio suportados em alumina. Foram avaliadas amostras CeO₂/Al₂O₃ e CeZrO₂/Al₂O₃ preparadas por precipitação e impregnação,

além da influência da razão molar Ce/Zr nos graus de cobertura. Os resultados obtidos pela autora são apresentados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Valores de densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2 (SILVA (2004))

Amostra	Densidade ótica/ $\text{g}_{\text{alumina}}$	Área de alumina livre (%)
Al_2O_3	24,56	100
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	16,57	67
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	2,38	10
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pp)	20,06	82
$\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	15,59	63
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	9,31	38
$\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp)	4,84	20

Pode-se observar que a adição dos óxidos sobre a alumina provocaram uma diminuição nos valores de densidade ótica, independentemente do método de preparação utilizado. No entanto, as amostras preparadas por impregnação apresentaram um maior grau de cobertura da alumina. Com a amostra $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) apresentando o menor valor de densidade ótica e, conseqüentemente, o maior grau de cobertura da alumina. Já com relação à variação na razão molar Ce/Zr, a amostra $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp), que possui a maior quantidade de zircônio adicionada ao óxido de cério, foi a que apresentou o menor valor de densidade ótica e o maior grau de cobertura. Por meio desse resultado, pôde-se concluir que o suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (imp) apresentou o maior grau de cobertura entre todas as amostras, e que o aumento gradativo na concentração de zircônio leva a uma diminuição nos valores de densidade ótica, ou seja, um maior grau de espalhamento do óxido sobre a alumina.

Outro parâmetro de grande importância na caracterização de catalisadores é a dispersão metálica. Várias são as técnicas utilizadas na avaliação desse parâmetro. As mais utilizadas são a quimissorção de gases como H_2 e CO , a microscopia eletrônica por transmissão e a difração de raios X. No entanto, para catalisadores de metais nobres suportados em CeO_2 ou CeZrO_2 , essas técnicas apresentam algumas desvantagens. Para se avaliar a dispersão metálica por difração de raios X, os catalisadores necessitam apresentar uma grande quantidade de metal, não sendo o caso de amostras contendo metais nobres, que normalmente possuem quantidades metálicas inferiores a 2% em peso. A microscopia

eletrônica por transmissão, além de ser uma técnica de difícil execução, apresenta limitações devido a falta de contraste entre o metal nobre e o suporte CeO_2 ou CeZrO_2 . Já na técnica de quimissorção de CO ou H_2 , ocorre a adsorção destes gases não somente no metal, mas também nos óxidos à base de cério, devido ao fenômeno de “*spillover*” ((ROGEMOND et al. (1997), VAZQUEZ et al. (2001) e PANTU; GAVALAS (2002)).

Desta forma, a reação de desidrogenação do cicloexano surge como alternativa para o cálculo da dispersão metálica em catalisadores com baixo teor metálico e suportados em óxidos à base de cério. Esta reação é considerada insensível à estrutura, ou seja, sua frequência de rotação é independente do tamanho das partículas do metal ou dos planos cristalográficos expostos (ZOTIN, (2001)).

MATTOS et al. (2003) determinaram a dispersão da platina, através da reação de desidrogenação do cicloexano, em catalisadores à base de CeO_2 ou CeZrO_2 . Os autores primeiramente calcularam, por quimissorção de hidrogênio, as dispersões de várias amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinadas a diferentes temperaturas. Posteriormente, as taxas de reação dessas amostras, com as dispersões já conhecidas, foram calculadas através da desidrogenação do cicloexano. Foi gerada, então, uma relação entre os valores de taxa de reação e as dispersões obtidas por quimissorção, permitindo assim o cálculo das dispersões dos demais catalisadores. Os resultados de dispersão das amostras Pt/ZrO_2 , Pt/CeO_2 , $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ são apresentados na Tabela 2.10. Os catalisadores Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ mostraram os maiores valores de dispersão metálica (platina).

Tabela 2.10: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano (MATTOS (2003))

Catalisador	Taxa de reação (mol/g _{cat} .h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO_2	0,116	27
Pt/CeO_2	0,062	13
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$	0,090	20
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$	0,119	28

PASSOS et al. (2005) também utilizaram a técnica de desidrogenação do cicloexano para determinar a dispersão metálica dos catalisadores Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 , $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$. Os valores de dispersão da platina e as taxas de reação estão listados na Tabela 2.11. De acordo com os dados, a dispersão metálica

nas amostras aumenta na seguinte ordem: $\text{Pt/CeO}_2 \sim \text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2 < \text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2 < \text{Pt/ZrO}_2 < \text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2 < \text{Pt/Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$. Observa-se ainda que os valores de dispersão deste trabalho são semelhantes aos obtidos por MATTOS et al. (2003).

Tabela 2.11: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano (PASSOS et al. (2005))

Catalisador	Taxa de reação (mol/g _{cat} .h)	Dispersão (%)
Pt/CeO ₂	0,062	15
Pt/ZrO ₂	0,116	29
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	0,090	22
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	0,056	14
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	0,119	30
Pt/Ce _{0,14} Zr _{0,86} O ₂	0,0135	34

SILVA et al. (2005 a), utilizando-se da mesma técnica empregada por MATTOS et al. (2003) e PASSOS et al. (2005), calcularam os valores de dispersão da platina em catalisadores à base de óxido de cério suportados em alumina. Os autores realizaram medidas em suas amostras preparadas por precipitação (pp) e impregnação (imp), suportadas na alumina comercial calcinada a 1173 K por 6 horas. Os resultados das medidas de dispersão dessas amostras são apresentados na Tabela 2.12. Observa-se que todas as amostras apresentaram valores próximos de dispersão, mas os catalisadores preparados pela técnica de impregnação apresentaram os maiores valores.

Tabela 2.12: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano (SILVA et al. (2005 a))

Catalisador	Taxa de reação (mol/g _{cat} .h)	Dispersão (%)
Pt/Al ₂ O ₃	0,117	45
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	0,167	42
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	0,189	48
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (pp)	0,167	42
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ /Al ₂ O ₃ (imp)	0,185	47

Em outro trabalho (Tabela 2.13), SILVA et al. (2005 b) estudaram o efeito da variação da razão molar Ce/Zr dos catalisadores $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Todas as amostras foram preparadas pela técnica de impregnação. Nota-se que todos os catalisadores apresentaram dispersões próximas, independente do método de preparação ou da razão molar Ce/Zr. Observa-se, também, que os valores de dispersão metálica desses catalisadores, suportados em alumina, foram superiores aos valores de dispersão obtidos para os catalisadores mássicos (MATTOS et al. (2003) e PASSOS et al. (2005)). Este resultado é atribuído pelos autores (SILVA et al. (2005 b)) a alta área específica fornecida pela alumina.

Tabela 2.13: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano (SILVA et al. (2005 b))

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

MORTOLA (2006) calculou a dispersão metálica em catalisadores à base de óxido de cério e cério-zircônio, mássicos e suportados em alumina, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 2.14. Observa-se que os catalisadores suportados apresentaram valores de dispersão metálica superiores aos mássicos. De acordo com a autora, essa diferença pode ser atribuída à presença da alumina proporcionando maiores valores de área específica. Nota-se, ainda, que as amostras a base do óxido misto de cério-zircônio apresentaram dispersões metálicas superiores, tanto para os catalisadores mássicos, quanto para os suportados. Além disso, as amostras à base de CeZrO₂, mantiveram-se mais estáveis em relação ao aumento da temperatura de calcinação, não demonstrando grande decréscimo nos valores de dispersão metálica. A autora atribui esses resultados a presença de zircônio na rede do óxido de cério, promovendo uma maior estabilidade térmica o que aumentou levemente a dispersão da platina destes catalisadores.

Tabela 2.14: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano (MORTOLA (2006))

Catalisador	Temperatura (K)	Taxa de reação (mol/g _{cat} .h)	Dispersão (%)
1,5%Pt/CeO ₂	1073	0,0111	1
	1173	0,0055	0,5
	1273	0,0054	0,5
1,5%Pt/CeZrO ₂	1073	0,0665	16
	1173	0,0672	16
	1273	0,0547	13
1,5%Pt/14%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1073	0,1729	44
	1173	0,1363	34
	1273	0,1214	30
1,5%Pt/14%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	1073	0,1849	47
	1173	0,1624	41
	1273	0,1534	39

Após a apresentação e comparação de todos estes trabalhos, é possível concluir que a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério favorece a manutenção da estabilidade térmica e das propriedades redox deste material. Outra conclusão é que o uso da alumina promove um aumento significativo da área específica e com isto da dispersão metálica, além de maiores resistências térmica e mecânica.

2.6- Aluminas Dopadas como Suporte

A utilização de aluminas como suporte para catalisadores é bastante comum devido às características proeminentes das mesmas, como alta porosidade, alta área específica, boa resistência mecânica e elevada estabilidade térmica, formando assim uma barreira de difusão que impede as partículas da fase ativa migrarem e se aglomerarem formando partículas maiores e com menor atividade (SUZUKI et al. (2002)). A Figura 2.28 mostra um esquema da barreira de difusão.

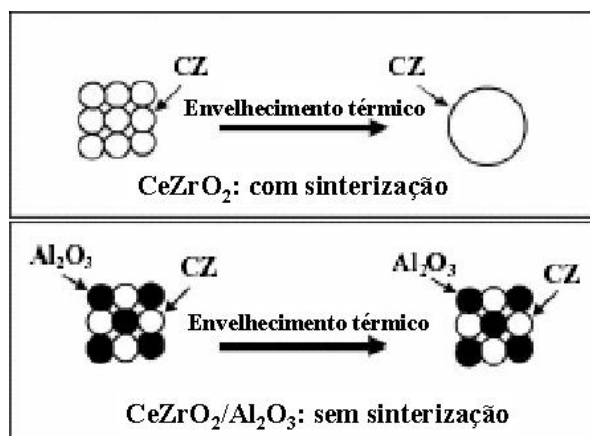


Figura 2.28: Conceito de barreira de difusão promovida pela alumina. (SUZUKI et al. (2002)).

As aluminas podem estar presentes em diversas fases, sendo que a mais estável a altas temperaturas é a α -alumina. Contudo, ela apresenta baixa área específica e, portanto o seu uso como suporte não é muito interessante, já que baixa área não favorece a dispersão da fase ativa. Assim, a melhor escolha é trabalhar com aluminas de transição (γ -alumina, η -alumina, etc.), pois possuem altas áreas específicas, ideais para suportar catalisadores (favorecem a dispersão das fases ativas).

Das aluminas de transição, as que são mais usadas como suporte de catalisadores são as γ -aluminas, pois são as que apresentam maior área específica. Porém, como mostra a Figura 2.29, sofrem transição de fases (cristalinas e estáveis) com o aumento da temperatura.

Desta forma, faz-se necessária a busca de novas aluminas de transição que sejam estáveis a altas temperaturas, mantendo a sua fase e alta área específica. A síntese de novos suportes dopados nos quais um ou mais elementos dopantes são acrescentados a rede da alumina visando uma maior estabilidade térmica é uma alternativa. (ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001), VAZQUEZ et al. (2001) e FERREIRA (2005)). As aluminas comerciais, geralmente, apresentam baixa área específica e menor estabilidade térmica, quando comparadas às sintetizadas em laboratório, que por sua vez, podem apresentar maiores áreas e resistência térmica, dependendo do método de preparação e da utilização ou não de um elemento dopante.

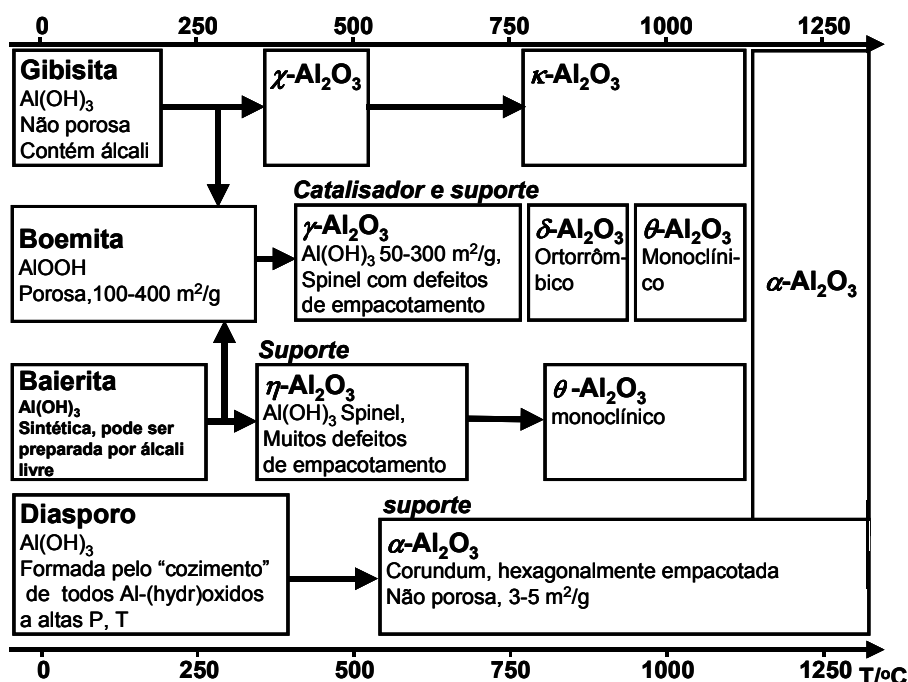


Figura 2.29: Fases da alumina em função da temperatura de calcinação (SCHUCHARDT; RINALDI (2004)).

KLIMOVA et al. (1998) utilizaram ZrO_2 como dopante para a alumina. Os autores prepararam as amostras pela técnica de sol-gel com concentrações de óxido de zircônio variando de 0 a 100%. Todas as amostras foram calcinadas a 873K por 16 horas. Os resultados de área específica mostraram que a alumina dopada com 0,2% molar de ZrO_2 foi a que apresentou o maior valor de área $385 \text{ m}^2/\text{g}$. Foi observado ainda que a adição de maiores teores de óxido de zircônio faz com que as amostras apresentem áreas específicas inferiores à área da alumina não dopada.

VAZQUEZ et al. (2001) estudaram o efeito da adição de CeO_2 e La_2O_3 em aluminas preparadas pelo método de sol-gel. Os elementos dopantes foram adicionados durante a transformação sol-gel em um teor de 5% em peso de CeO_2 ou La_2O_3 com posterior calcinação a 500°C . Nesta condição de calcinação, os autores observaram que a alumina pura apresentava um maior valor de área específica ($572 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparada com as aluminas dopadas com CeO_2 ($418 \text{ m}^2/\text{g}$) e La_2O_3 ($459 \text{ m}^2/\text{g}$). Porém, quando as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1000°C , foi possível observar através da técnica de difração de raios X, que a alumina pura apresentava-se sob a forma de α -alumina, enquanto as aluminas dopadas continuavam sob a forma de γ -alumina. Foi realizado ainda um novo tratamento térmico a 1100°C e nesta condição apenas a alumina dopada com La_2O_3 permaneceu sob a forma de γ -alumina.

COURTHÉOUX et al. (2004) estudaram aluminas dopadas com SiO₂ como suporte para catalisadores de Pt na reação de decomposição de nitrato de hidroxilamônia, um combustível estudado para substituir a hidrazina como monopropelente. Para esse estudo, os autores prepararam aluminas através da técnica de sol-gel com um teor de 12% molar de SiO₂ e dois diferentes tipos de secagem: 12 horas a 120°C sob fluxo de ar (xerogel) e secagem supercrítica com CO₂ a 40°C e Pressão de CO₂ igual a 140 bar (aerogel). Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 1200°C por 5 horas. A análise de área específica mostrou que a alumina aerogel apresentou um valor de área acima de 100 m²/g, que foi bem superior ao da alumina xerogel que foi de aproximadamente 60 m²/g.

Já HIRATA et al. (2005) utilizaram o elemento Eu (Európio) como dopante nos teores de 0,5 e 1,5% em peso. O método de preparação utilizado foi o de combustão dos sais precursores de európio e alumina com hidrazina a 280°C. Os autores observaram, através de difração de raios X, que para as amostras frescas (formadas a 280°), a alumina que não continha o elemento dopante já se apresentava como α -alumina enquanto as demais estavam como γ -alumina. Foi observado ainda que após tratamento térmico a 1200°C a amostra com 0,5% em peso de európio estava sob a forma de θ -alumina. Esse resultado mostrou que o elemento dopante retarda a formação da fase α -alumina em temperaturas inferiores a 1200°C.

Em um de seus trabalhos, ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001) estudaram apenas o efeito do uso de elementos dopantes na estabilidade térmica de aluminas. Os autores sintetizaram aluminas a partir do precursor tri-sec-butóxido de alumínio. A introdução do elemento dopante foi realizada através de três métodos (Figura 2.30): (i) durante a transformação sol-gel, (ii) pela impregnação da pseudo-boemita e (iii) pela impregnação da alumina obtida pela calcinação da pseudo-boemita a 900°C ($S_{\text{BET}} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$).

No método (i), o elemento dopante foi adicionado a partir de um sal de nitrato do elemento dopante, juntamente com o ácido clorídrico. Para os métodos (ii) e (iii), o elemento dopante foi introduzido pelo processo de impregnação utilizando o mesmo sal de nitrato. Uma solução aquosa do elemento dopante foi adicionada a uma quantidade de boemita ou de alumina (normalmente 3 g) e a mistura foi então agitada. Para cada método, as soluções foram secas em um forno a 120°C, durante 48 horas e, em seguida, calcinadas a diferentes temperaturas (900, 1050, 1200 e 1400°C) a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto em ar durante, 5 horas. A quantidade do elemento dopante variou de 1 a 14 mol%, dependendo da natureza do mesmo. A fórmula utilizada para as diferentes amostras foi expressa em percentagem molar de alumina e de átomo para o elemento dopante: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(1-x)}\text{M}_x$ onde M

representa o elemento dopante: Ba, Mg, Pr, La e Ce. Para a caracterização das amostras foram feitas análises de área específica pela adsorção de N₂ a 77K, além de difração de raios X para as diferentes amostras calcinadas a várias temperaturas.

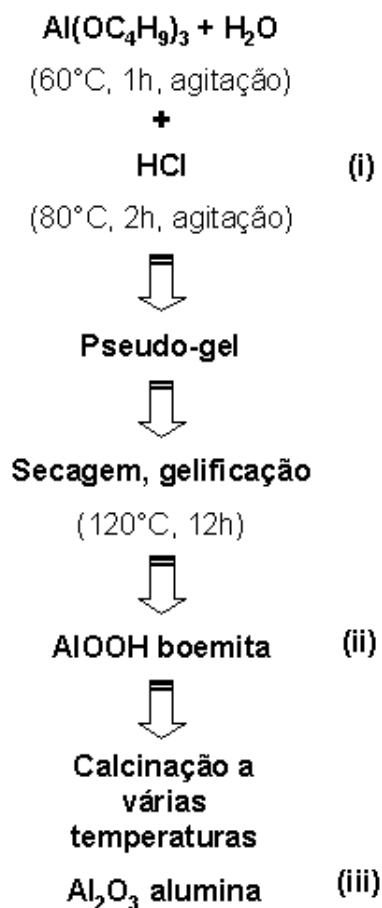


Figura 2.30: Descrição do procedimento de preparação de diferentes amostras. (ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001)).

A Figura 2.31 mostra os resultados de área específica obtidos por ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001) para duas amostras dopadas ((Al₂O₃)_{0,95}Mg_{0,05} e (Al₂O₃)_{0,99}Ce_{0,01}), além da alumina pura, preparados pelos três diferentes métodos, calcinadas a 900°C. Os resultados indicaram que a adição do elemento dopante à alumina já pre-formada não foi benéfica em termos de área específica. Por outro lado, a dopagem do precursor da alumina, seja por impregnação ou pelo método de sol-gel, teve um efeito positivo no valor de área superficial. O método de sol-gel revelou-se mais eficaz na produção de áreas específicas maiores. No entanto, sua dificuldade de execução e alto custo dos reagentes utilizados faz com que seu uso industrial seja mais restrito.

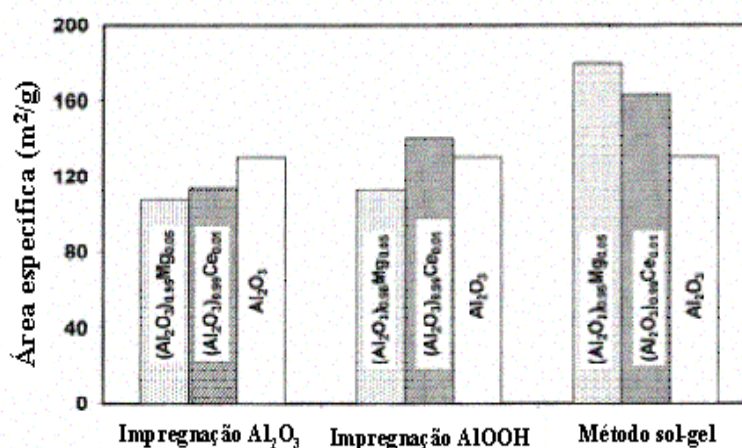


Figura 2.31: Influência do método de preparação sobre a área superficial para aluminas dopadas com Mg e Ce e não dopadas. (ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001)).

Após prepararem novas amostras calcinadas a 900°C, usando todos os elementos dopantes, foi realizada uma medida para determinar qual era a influência destes elementos e da sua quantidade na área específica das aluminas. Os resultados mostraram que uma menor quantidade de elemento dopante faz com que as amostras apresentem uma maior área específica, sendo que a maior foi obtida com o uso do magnésio como elemento dopante. Além disto, os autores verificaram a influência da temperatura de calcinação. Para amostras calcinadas a 1050°C, todas as aluminas dopadas apresentaram áreas específicas semelhantes e bastante superiores à alumina pura, mostrando que a adição de dopante melhora as propriedades da alumina. Já para a temperatura de 1400°C, as áreas específicas obtidas foram muito baixas independentemente do uso de qualquer elemento dopante.

Como a reação de oxidação parcial do metano é realizada a 800°C e a literatura afirma que uma alta atividade para esta reação está associada à altas dispersões metálicas (MATTOS et al. (2002)), o uso de aluminas de alta área específica, mas que sejam resistentes mecanicamente e estáveis termicamente se faz necessário. Como foi visto, a dopagem da alumina com determinados metais pode promover tais características, podendo assim, promover nos catalisadores uma maior dispersão metálica. E já que os catalisadores estudados neste trabalho apresentam o óxido de cério como um de seus constituintes, a utilização do cério como dopante da alumina se apresenta como uma possibilidade para a manutenção da estabilidade térmica e mecânica do suporte, sem adicionar outros elementos à sua composição.

Objetivando ainda, minimizar os custos, visto que a síntese de aluminas é um processo caro, uma rota alternativa seria a introdução de elementos dopantes em aluminas comerciais de alta área específica, já que estas apresentam menor custo. O processo de dopagem se daria através do método (iii), de dopagem (impregnação da alumina) descrito por ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados e detalhados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais, utilizados na preparação dos catalisadores, bem como, nas técnicas de caracterização e testes catalíticos. Os experimentos foram realizados no Laboratório do Grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

3.1- Materiais e Equipamentos

✱ Reagentes para Preparação dos Catalisadores:

- ✦ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Acros Organics) – PM=548,23 g/gmol;
- ✦ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) – PM=231,22 g/gmol ; d = 1,450 g/cm³ ; solução em ácido nítrico contendo 35 % (pp);
- ✦ H_2PtCl_6 (Aldrich) – PM = 410 g/gmol;
- ✦ Boemita (Catapal-A, Sasol);
- ✦ Água destilada e deionizada.

✱ Reagentes para o Teste Catalítico:

- ✦ Hidrogênio ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Hélio ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Metano ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Oxigênio ultrapuro 99,99% (Air Products);

✱ Gases para Caracterização e Pré-tratamento dos Catalisadores:

- ✦ Hélio ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Hidrogênio ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Mistura gasosa contendo 2% de H_2 em Argônio (Air Products);
- ✦ Nitrogênio ultrapuro 99,99% (Air Products);
- ✦ Dióxido de Carbono 99,99% (AGA);

- ♦ Ar comprimido.
- ✱ Equipamentos:
 - ♦ Rotavapor;
 - ♦ Bomba de vácuo;
 - ♦ Estufa;
 - ♦ Mufla;
 - ♦ Quantsorb Jr. (Medida de área específica);
 - ♦ Fornos de vidro;
 - ♦ Fornos de cerâmica;
 - ♦ Termopares tipo K;
 - ♦ Programadores de temperatura;
 - ♦ Reatores de leito fixo em “U” de vidro pirex e quartzo;
 - ♦ Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
 - ♦ Banho termostatizado TE-184;
 - ♦ Cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu GC-17A;
 - ♦ Difratorômetro de Raios-X RIGAKU, modelo Miniflex;
 - ♦ Espectrômetro Magna 750 - Nicolet;

3.2- Preparação dos Catalisadores

3.2.1- Preparação dos Suportes

Antes da escolha da condição de preparação das aluminas, várias foram as amostras comerciais e as condições estudadas. Os resultados desses testes preliminares encontram-se no apêndice.

As aluminas foram obtidas a partir da calcinação da boemita (Catapal-A - Sasol) em mufla a 873 e 1173 K, por 6 horas. Após esta etapa, a alumina calcinada a 873 K foi dopada com 1% em peso de cério. A dopagem foi realizada via impregnação seca, utilizando uma solução aquosa de $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Acros Organics). Em seguida, a amostra foi novamente calcinada a 1173 K, sob fluxo de ar (100 mL/min). Foram obtidas, então, as seguintes amostras: (i) alumina calcinada a 873 K, chamada de Al_2O_3 -873K, (ii) Alumina calcinada a

1173 K, chamada apenas de Al_2O_3 , e (iii) Alumina dopada e calcinada a 1173 K, chamada de Al_2O_3 -dopada.

Os suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada foram obtidos através da impregnação úmida, em rotavapor, das amostras Al_2O_3 e Al_2O_3 -dopada, usando $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2$ (MEL Chemicals) como precursores de cério e de zircônio, respectivamente. As amostras ficaram sob agitação durante um período de 2 horas. Após a secagem a 393 K, os suportes foram calcinados em mufla a 1073 K, por 4 horas. Todas as amostras foram preparadas com 19 % em peso de CeO_2 e de CeZrO_2 . Esse valor é referente à formação de uma monocamada destes óxidos sobre a superfície da alumina não dopada. Para as amostras preparadas com CeZrO_2 , a relação atômica Ce/Zr usada foi igual a 1. Esta razão utilizada foi baseada nos trabalhos anteriores de SILVA et al. (2005b) e MORTOLA (2006).

3.2.2- Impregnação da Platina nos Suportes

A platina foi adicionada aos suportes através da técnica de impregnação seca, utilizando-se uma solução aquosa de H_2PtCl_6 . Em todos os suportes foram adicionados um teor de 1,5% em peso de platina (SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)). Já nos suportes Al_2O_3 -dopada e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, foram preparados catalisadores contendo diferentes teores de Pt (1,5, 1,0 e 0,5% em peso de platina). Após a impregnação, todas as amostras foram secas em estufa, a 373 K e calcinadas a 673 K, por duas horas, em fluxo de ar (50 mL/min).

3.3- Caracterização dos Catalisadores

Para uma melhor compreensão do desempenho apresentado pelos catalisadores durante os testes catalíticos, a utilização de técnicas de caracterização se fazem necessárias, pois elas permitem quantificar e qualificar as propriedades físicas e químicas das amostras testadas. Neste trabalho, as técnicas de caracterização utilizadas foram: medida de área específica (BET), difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (RTP), capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e cálculo de dispersão metálica através da reação de desidrogenação do cicloexano.

3.3.1- Área Específica (BET)

As áreas específicas dos suportes e catalisadores foram efetuadas através do método BET. As medidas foram realizadas no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizado o equipamento Quantasorb Jr. (Quantachrome), dotado com um detector de condutividade térmica, que realiza as medidas em sistema dinâmico e aberto. O equipamento utiliza os gases nitrogênio (gás a ser adsorvido) e hélio (gás de arraste) para a realização das análises.

Antes das medidas de adsorção, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N_2 a 423 K, por 16 horas. A adsorção de nitrogênio sobre o sólido foi realizada a 77 K (temperatura de nitrogênio líquido) e em diferentes condições de pressão parcial.

3.3.2- Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia. Para isso utilizou-se de um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação $CuK\alpha$ (1,540 Å). Essa análise teve como finalidade identificar as fases presentes na alumina sintetizada e nos óxidos de cério e de cério-zircônio, além do cálculo do diâmetro médio das partículas (equação de Scherrer) desses óxidos.

Os experimentos foram realizados em duas condições diferentes: (i) varredura entre $2\theta = 25^\circ$ e 90° , com um passo de $0,04^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo e (ii) varredura entre $2\theta = 27^\circ$ e 32° , com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 10 segundos por passo.

3.3.3- Redução à Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica teve como objetivo verificar as fases oxidadas e o grau de redução presentes nos catalisadores, além do grau de interação entre essas fases e o metal platina. O equipamento utilizado para esta etapa do trabalho foi um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo (modelo Omnistar) do laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 150 mg. Primeiramente, as amostras foram secas a 423 K, sob fluxo de hélio puro (30 mL/ min), por 30 minutos. A secagem foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 K/min da temperatura ambiente até 423 K.

Após a secagem e resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a redução à temperatura programada. Para isso, foi utilizada uma mistura contendo aproximadamente 2,0% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 K/min até 1273 K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. O consumo de hidrogênio, durante a análise, foi monitorado pelo espectrômetro de massas. Terminada a RTP, pulsos de calibração da mistura H₂/Ar foram injetados para se quantificar o consumo de H₂ das amostras.

3.3.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

A técnica de OSC foi utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio dos catalisadores contendo os óxidos de cério e cério-zircônio. As medidas de OSC foram realizadas em um micro reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, da Balzers, modelo Omnistar, no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Para essa análise foram utilizadas 100 mg de catalisador. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ puro, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, até 773 K, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após a redução, as amostras foram submetidas a um aumento de temperatura de 773 K até 1073 K sob fluxo de He puro. Ao atingir 1073 K os catalisadores foram resfriados até 723 K e uma mistura de 5%O₂/He foi passada pelo reator. Esse procedimento foi o mesmo utilizado por MATTOS et al. (2002), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b) e MORTOLA (2006). O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto foi determinado pela mudança do gás novamente para a mistura 5%O₂/He. Após a análise, pulsos da mistura O₂/He foram injetados com o objetivo de quantificar o consumo de oxigênio observado.

3.3.5- Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO₂ Adsorvido (IV de CO₂)

Esta técnica tem por objetivo fornecer o grau de cobertura da alumina pelos óxidos de cério e cério-zircônio, ou seja, o grau de dispersão desses materiais. As análises de IV de CO₂ foram realizadas em um equipamento Nicolet modelo Magna 560, no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia, utilizando o mesmo procedimento apresentado por FRETZ et al. (1995). As pastilhas continham em torno de 20 mg de suporte.

Antes das análises, as amostras foram tratadas sob vácuo a 773 K por 1 hora em uma unidade de vidro. Em seguida, foram submetidas a um tratamento sob fluxo de ar sintético (30 mL/min), também a 773 K, durante 30 minutos. Foram, então, tratadas sob vácuo por 30 minutos com posterior coleta de um espectro. Após esse pré-tratamento, a adsorção de CO₂ foi realizada a uma pressão de 10 Torr e temperatura ambiente por 30 minutos. Finalizado o período de adsorção, uma remoção do excesso de CO₂ foi realizada sob alto vácuo, durante 5 minutos, com um novo espectro sendo coletado. A amostra foi novamente submetida a alto vácuo por 1 hora com um novo espectro de CO₂ adsorvido sendo coletado à temperatura ambiente.

3.3.6- Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada para quantificar a dispersão da platina sobre o suporte. Essa análise foi realizada no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia utilizando-se um cromatógrafo a gás modelo CG 17A, Shimadzu, equipado com um detector de ionização de chama.

A mistura reacional utilizada foi obtida pela passagem de uma corrente de H₂ através de um saturador contendo cicloexano, a 295 K (razão H₂/cicloexano = 12/1). A composição da mistura é determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador considerando-se o sistema ideal e em equilíbrio. O hidrogênio, um dos produtos da reação é usado como gás de arraste a fim de evitar altas conversões, uma vez que a reação é reversível.

A reação foi realizada em um micro reator de quartzo na forma de U sob 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 pelo cromatógrafo a gás.

A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg. Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos com H_2 puro, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até 773 K, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após a redução, a amostra foi resfriada até 533 K e a mistura reacional hidrogênio/cicloexano, a uma vazão de 200 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.

3.4- Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Diferentes condições de teste catalítico foram utilizadas.

3.4.1- Pré-tratamento do catalisador

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 773 K, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Em seguida, as amostras foram submetidas a um aquecimento até 1073 K sob fluxo de hélio puro (30 mL/min).

3.4.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano (OPM)

A reação foi realizada à temperatura de 1073 K, utilizando-se velocidades espaciais iguais a 261, 522 e 1044 h^{-1} . A massa de catalisador utilizada foi de 10 mg, a qual foi misturada com 100 mg de pó de quartzo, para evitar a formação de pontos quentes. A mistura reacional continha uma relação $CH_4:O_2$ de 2:1, que é a relação estequiométrica para a reação de oxidação parcial do metano (MATTOS et al., 2002). As vazões totais utilizadas foram de 50, 100 e 200 mL/min. Os produtos da reação foram analisados em linha, utilizando-se um

cromatógrafo a gás modelo GC 17A, Shimadzu, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Hayesep 100/120.

Um esquema da unidade experimental está exposto na Figura 3.1.

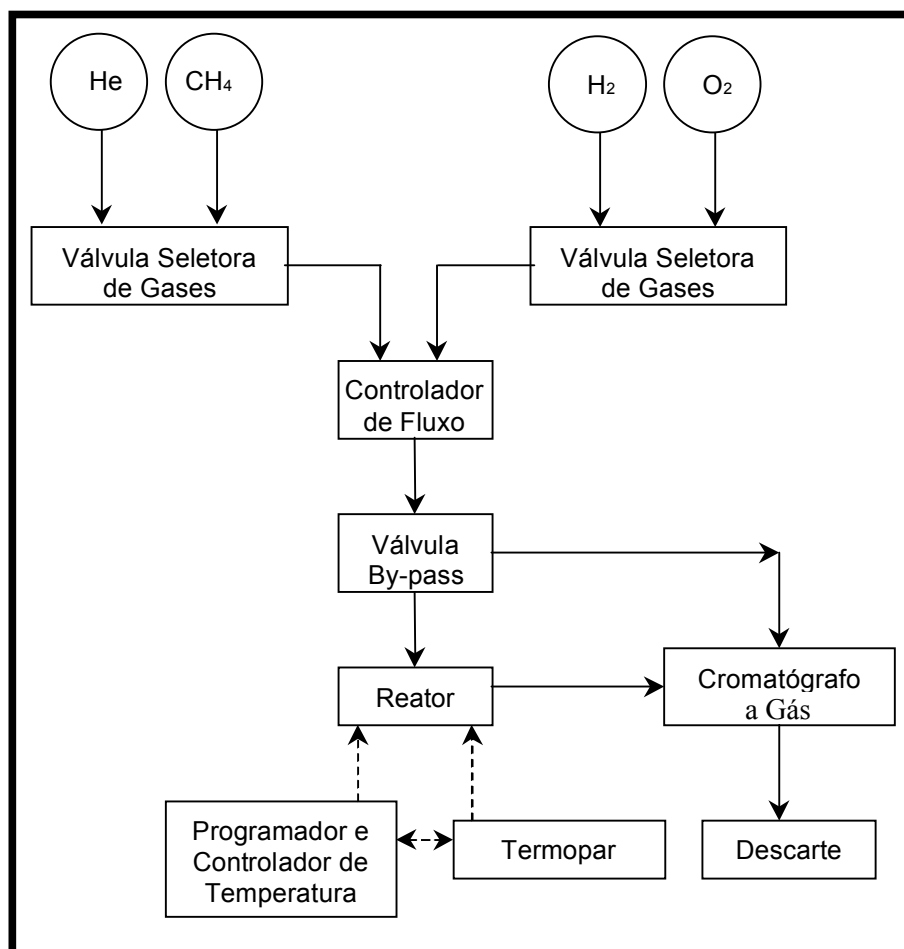


Figura 3.1- Esquema da unidade de testes catalíticos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Efeito do uso de aluminas dopadas

Os resultados apresentados a seguir são referentes à primeira etapa desse trabalho. Foram preparados os suportes e os catalisadores contendo 1,5% em peso de platina. A influência da velocidade espacial também foi avaliada.

4.1.1- Caracterização dos Catalisadores

4.1.1.1- Área Específica (BET)

A Tabela 4.1 apresenta os valores de área específica BET obtidos para os suportes e catalisadores preparados com o teor de 1,5% em peso de platina. Para os suportes, foi observado que as amostras Al_2O_3 -873K (boemita calcinada a 873 K), Al_2O_3 (boemita calcinada a 1173K) e Al_2O_3 -dopada (alumina calcinada a 873 K, dopada com 1% em peso de cério e calcinada a 1173 K) apresentaram valores de área específica inferiores ao observado para o precursor boemita. Comparando-se as áreas das amostras Al_2O_3 -873K e Al_2O_3 , pode-se observar que o aumento da temperatura de calcinação causou uma queda acentuada da área específica BET de 221 para 117 m^2/g .

No entanto, a comparação das áreas específicas da Al_2O_3 com a Al_2O_3 -dopada, que também foi calcinada a 1173 K, mostra que a amostra dopada, contendo 1% em peso de cério, apresentou uma menor queda na área específica, indicando que a adição do elemento dopante promoveu a manutenção da estabilidade térmica. Este resultado está de acordo com os apresentados por ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2001) e VAZQUEZ et al. (2000) que, trabalhando com aluminas dopadas com baixas concentrações de alguns metais, obtiveram maiores valores de área específica e estabilidade térmica do que quando eram utilizadas aluminas puras.

Ainda analisando a Tabela 4.1, é possível notar que a impregnação da alumina com os óxidos de cério e cério-zircônio, num teor de 19% em peso, provocou uma queda da área específica em relação a alumina. É observado também que a queda de área foi maior nas

amostras suportadas na alumina dopada. Mesmo com essa queda mais brusca na área específica dos suportes dopados, suas áreas continuaram mais elevadas que as dos suportes não dopados com destaque para a amostra $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada que apresentou uma área de $125 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 4.1: Valores de área específica BET obtido para os suportes e catalisadores contendo 1,5% em peso de platina.

Amostras	Área Específica (m^2/g)
Boemita	280
Al_2O_3 - 873K	221
Al_2O_3 - 1173K	117
Al_2O_3 - dopada	183
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	96
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	96
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	107
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	125
1,5% Pt/ Al_2O_3	110
1,5% Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	83
1,5% Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	90
1,5% Pt/ Al_2O_3 - dopada	154
1,5% Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	103
1,5% Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	110

Com relação aos catalisadores, todos preparados com um teor de platina de 1,5% em peso, observou-se que as amostras suportadas na alumina dopada apresentaram os maiores valores de área BET. Estes resultados são coerentes com os encontrados para os suportes. Dentre todos os catalisador, o que apresentou o maior valor de área específica foi o 1,5% Pt/ Al_2O_3 -dopada com $154 \text{ m}^2/\text{g}$. No entanto, analisando-se apenas os resultados obtidos para os catalisadores contendo os óxidos de cério ou cério zircônio, a amostra 1,5%Pt/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada apresenta a maior área específica, $110 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.1.2- Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de difração da boemita e das amostras Al_2O_3 -873 K , Al_2O_3 e Al_2O_3 -dopada são apresentados na Figura 4.1.

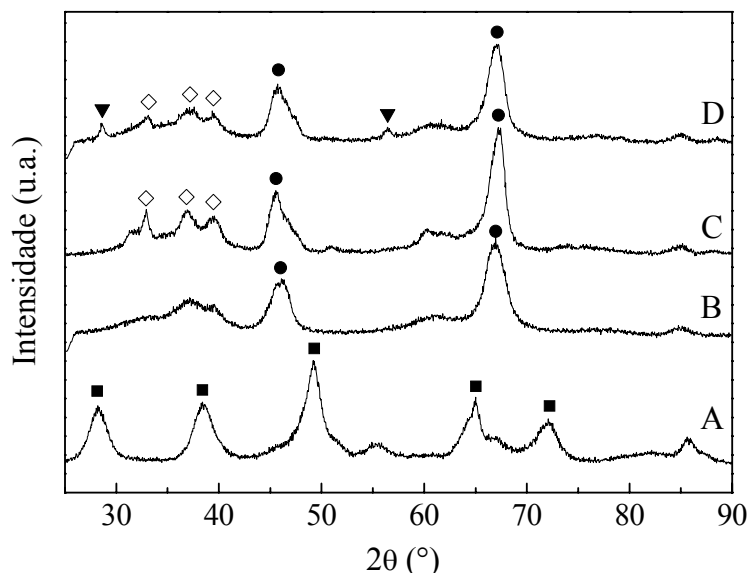


Figura 4.1: Difrátogramas dos suportes: A: boemita, B: Al_2O_3 -873K, C: Al_2O_3 e D: Al_2O_3 -dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: (■) boemita, (●) γ -alumina, (◇) θ -alumina e (▼) fase cúbica do óxido de cério.

O difratograma da boemita apresentou os picos característicos deste material, sendo o de maior intensidade em torno $2\theta = 49^\circ$. Para as Al_2O_3 -873 K , Al_2O_3 e Al_2O_3 -dopada, foi observada a presença de dois picos de maior intensidade em torno de $2\theta = 46^\circ$ e $2\theta = 67^\circ$ que são característicos de γ -alumina e picos menos intensos por volta de $2\theta = 32,8^\circ$, $36,67^\circ$ e $39,4^\circ$ indicando a presença de pequena quantidade de θ -alumina (WU et al. (2004)). Comparando os difratogramas obtidos para as amostras Al_2O_3 -873 K e Al_2O_3 , notou-se que a intensidade dos picos na amostra Al_2O_3 foi maior do que a da Al_2O_3 -873 K. Este resultado indica que a amostra calcinada em maior temperatura apresentou uma maior cristalinidade. Observou-se, também, que o difratograma obtido para a amostra Al_2O_3 -dopada apresentou picos característicos da fase θ com menor intensidade, do que a amostra Al_2O_3 . Como essas amostras foram calcinadas na mesma temperatura, conclui-se que a adição de Ce diminuiu a cristalinidade da alumina. Estes resultados estão de acordo com os estudos de VAZQUEZ et al. (2001). Esses autores observaram que aluminas dopadas apresentaram uma fase mais amorfa (γ -alumina), mesmo quando calcinadas a temperaturas em torno de 1273 K. Ainda

com relação a Al_2O_3 -dopada, é possível observar na posição de $2\theta = 28,6^\circ$ um pequeno pico, que é característico da fase cúbica do óxido de cério. Este resultado indica, que o cério utilizado como dopante está fora da rede cristalina da alumina.

Os difratogramas dos catalisadores $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada são apresentados na Figura 4.2.

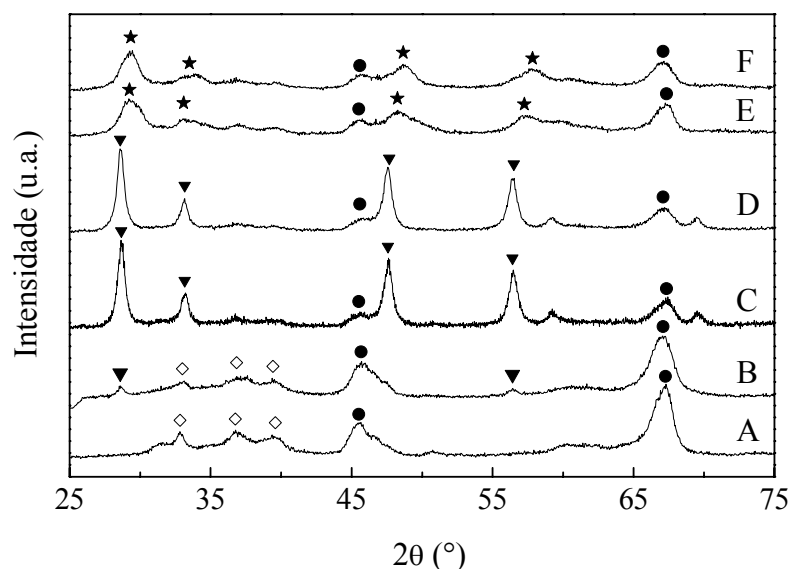


Figura 4.2: Difratograma dos catalisadores: A: $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, B: $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, C: $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, D: $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, E: $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e F: $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: ($\diamond$) θ -alumina, ($\bullet$) γ -alumina, ($\blacktriangledown$) fase cúbica do óxido de cério e ($\star$) fase cúbica do óxido de cério-zircônio.

Os catalisadores $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada (perfis A e B respectivamente) apresentam picos característicos de θ e γ -alumina. A amostra $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada apresenta ainda picos de baixa intensidade característicos do óxido de cério. Já os difratogramas C e D, referentes às amostras $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada apresentaram um pico de maior intensidade em $2\theta = 28,6^\circ$, característico da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS-4-0593) (HORI et al. (1998), KOZLOV et al. (2002) e SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)). Por outro lado, para os catalisadores $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada (perfis E e F), o pico correspondente ao óxido de cério com estrutura cúbica (JCPDS-4-0593) se deslocou de $2\theta = 28,6^\circ$ para $2\theta = 29,2^\circ$ e $29,4^\circ$, respectivamente. De acordo com a literatura (YAO et al. (1997), HORI et al. (1998), KOZLOV et al. (2002), MATTOS et al. (2002), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b), FORNASIERO et al. (2005) e PASSOS (2005)), esse deslocamento é um indicativo

da formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. Com o objetivo de verificar a homogeneidade das soluções sólidas formadas, foram feitas análises com uma varredura mais lenta em uma faixa menor de 2θ (27 a 32°) que é apresentada na Figura 4.3.

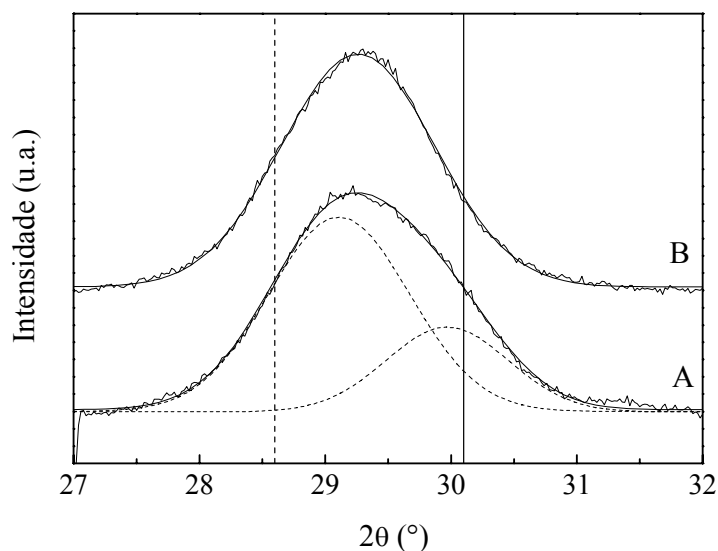


Figura 4.3: Difratograma dos catalisadores: A: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e B: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, obtidos em uma varredura lenta ($2\theta = 27$ a 32° , com passo de $0,02^\circ$ com tempo de contagem de 10 segundos por passo).

As linhas pontilhada e contínua representam, respectivamente, as posições de $2\theta = 28,6^\circ$, referente ao pico característico de maior intensidade da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS-4-0593), e $2\theta = 30,1^\circ$ referente ao pico característico da fase tetragonal do óxido de zircônio. Nota-se que o pico em $2\theta = 29,2^\circ$ da amostra Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ (perfil A) não é simétrico, apresentando um ombro em torno de $2\theta = 30,0^\circ$. Foi feita, então, uma decomposição deste pico e o resultado obtido (curvas pontilhadas) mostra a presença de um pico de maior intensidade com máximo em $2\theta = 29,1^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta = 30,0^\circ$. Além disso, pode-se notar que a soma destes dois picos (curva contínua) está perfeitamente ajustada ao perfil experimental obtido. Este resultado indica a presença de uma solução sólida não homogênea. Utilizando a metodologia proposta por KOZLOV et al. (2002), estas fases podem ser representadas por uma solução sólida com composição Ce_{0,64}Zr_{0,36}O₂ ($2\theta = 29,1^\circ$) e por outra fase, que aparece em menor quantidade, rica em ZrO₂ ($2\theta = 30,0^\circ$).

No caso do catalisador Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, o pico em $2\theta = 29,4^\circ$ é simétrico, indicando a formação de uma solução sólida homogênea com composição Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂. Este resultado está de acordo com aquele obtido por PASSOS et al. (2005) e HORI et al. (1998).

Assim, a dopagem da alumina com Ce estaria levando à formação de uma solução sólida mais homogênea. Estes resultados poderiam ser atribuídos a uma menor interação do óxido de zircônio com a alumina na presença do cério e levando, então a formação de uma solução sólida mais homogênea com o óxido de cério.

A adição do óxido de cério à alumina como elemento dopante promoveu a estabilidade térmica do suporte, como relatado na literatura (ROSSIGNOL; KAPPENSTEIN (2000), VAZQUEZ et al. (2001)). Porém, a presença desse dopante também teve um papel importante na formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. A análise de DRX revelou que uma solução sólida homogênea foi alcançada no suporte à base da alumina dopada, enquanto uma fase isolada rica em zircônio foi detectada no suporte não dopado. Para explicar este resultado é necessário analisar a química da síntese desses catalisadores.

LETICHEVSKY et al. (2005) estudaram a influência de vários parâmetros experimentais na preparação dos óxidos mistos de cério-zircônio. De acordo com estes autores, a natureza do precursor é o parâmetro mais significativo da preparação. Eles concluíram que a inserção de zircônio na estrutura do óxido de cério é diretamente relacionada à carga dos íons dos precursores na solução de preparação. Quando a solução de nitrato amoniacal de cério e nitrato de zircônio é preparada, o íon Ce^{4+} está presente como um complexo aniônico, enquanto Zr^{4+} forma o complexo catiônico zirconil.

Com relação ao suporte, a superfície das partículas do óxido como alumina são carregadas quando dispersadas em soluções aquosas como segue:



M= Al, Si, etc.

O pH da solução determina a natureza da carga superficial do óxido e, assim, os íons que serão adsorvidos. Em valores de pH acima do ponto isoeletrônico (PIE), a partícula de óxido adsorverá cátions enquanto abaixo do PIE, a superfície do suporte é carregada positivamente e espécies aniônicas podem ser adsorvidas.

Neste trabalho, amostras de $\text{CeO}_2\text{-CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparadas pela impregnação da alumina com uma solução aquosa contendo nitrato amoniacal de cério (IV) e nitrato de zircônio (IV). O pH desta solução está em torno de 1,0 a 2,0 (LETICHEVSKY et al. (2005)). Como o PIE das aluminas varia entre pH 7,0 a 9,0, o complexo aniônico contendo cério irá adsorver preferencialmente no suporte. Então, para a alumina não dopada, a superfície da

alumina está principalmente coberta por uma camada do precursor de cério. O precursor de zircônio é depositado então sobre a camada de cério e em menor extensão sobre a alumina. Após a calcinação, o precursor de zircônio em contato com a camada de cério dá origem à solução sólida de cério-zircônio, enquanto uma fase de óxido de zircônio é formada sobre a alumina. No caso da alumina previamente dopada com nitrato de cério, a superfície da alumina já continha um pouco de cério quando este suporte foi co-impregnado com a solução contendo ambos os sais precursores. Então, provavelmente há uma cobertura mais efetiva da alumina pelas espécies de cério, promovendo um contato mais efetivo entre cério e zircônio conduzindo à formação de uma solução sólida homogênea.

Os valores do tamanho médio de partículas dos óxidos de cério e cério-zircônio foram calculados usando a equação de Scherrer e são apresentados na Tabela 4.2. Para este cálculo o pico de maior intensidade (Ce (111)) foi utilizado.

Tabela 4.2: Diâmetro médio de partículas dos óxidos de cério e cério-zircônio calculados através da equação de Scherrer.

Amostras	Diâmetro de Partícula (nm)
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	14
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	14
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - dopada	6

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.2, pode-se concluir que os tamanhos de partícula do óxido misto cério-zircônio são bem menores do que os do óxido de cério. Este resultado está de acordo com outros trabalhos relatados na literatura para catalisadores a base de óxidos de cério e cério-zircônio mássicos e suportados (HORI et al. (1998), KOZLOV et al.(2002), MATTOS et al. (2002), PASSOS et al.(2005), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)). A adição de Zr ao CeO_2 , aumenta a estabilidade térmica do óxido, evitando o processo de sinterização. Entretanto, não é observada nenhuma diferença de tamanho de partícula em função da dopagem ou não da alumina.

4.1.1.3- Redução à Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de redução à temperatura programada das aluminas e dos suportes são apresentados na Figura 4.4. O perfil de redução da alumina, não mostrou picos de redução.

Este resultado está de acordo com dados da literatura (RAJAGOPAL et al. (1994)). Já quando se analisa o perfil B, referente à alumina dopada com 1% em peso de cério, é notado um pequeno pico de redução à alta temperatura, aproximadamente 1200 K. Este pequeno pico de redução é atribuído à redução do óxido de cério mássico (YAO; YU YAO (1984), HORI et al. (1998), BOARO et al. (2003), PASSOS et al. (2005), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b) e ANEGGI et al. (2006)) e está de acordo com os resultados de difração de raios X. A presença do óxido de cério na superfície da alumina contribuiu para a formação de uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio nas amostras suportadas na alumina dopada.

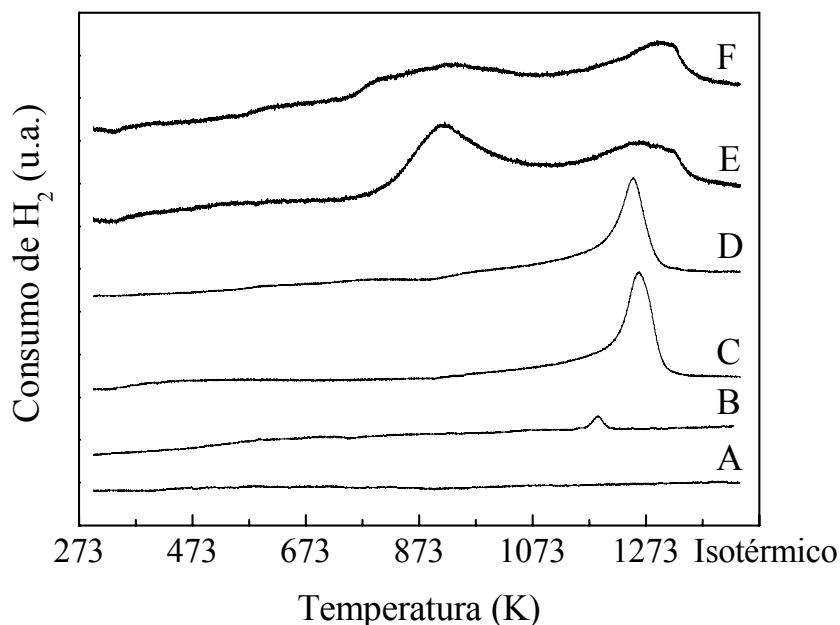


Figura 4.4: Perfis de redução à temperatura programada para os suportes: A: Al_2O_3 , B: Al_2O_3 -dopada, C: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, D: $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, E: $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e F: $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada

Já os perfis C, D, E e F correspondem, respectivamente, aos suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada. Os perfis de RTP dos suportes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada mostram um único pico de redução, por volta de 1200 K, que corresponde a redução de óxido de cério mássico. Quando zircônio é adicionado ao suporte (perfis E e F) ocorre uma diminuição do consumo de hidrogênio a alta temperatura e o aparecimento de um pico na região de temperatura mais baixa (entre 773 e 7073 K). Este resultado sugere que a adição de zircônio a rede cristalina do óxido de cério favorece a redutibilidade do material. Estes dados estão de acordo com os resultados apresentados por MUROTA et al. (1993), FORNASIERO et al. (1995), TROVARELLI et al. (1997), HORI et

al. (1998), BOZO et al. (2000), FALLY et al. (2000), VIDAL et al. (2000), KOZLOV et al. (2002), MATTOS et al. (2002), PASSOS et al. (2005), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b) e ANEGGI et al. (2006), que trabalhando com catalisadores mássicos e ou suportados encontraram resultados semelhantes aos apresentados na Figura 4.4.

A Figura 4.5 mostra os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores 1,5%Pt/Al₂O₃, 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada, 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada. Para os catalisadores 1,5%Pt/Al₂O₃ e 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, um único pico de redução foi observado com máximo em torno de 493 e 534 K. Este pico é usualmente atribuído à redução do PtCl_xO_y (espécies do complexo oxiclорлатínico) na superfície da alumina (ARANDA et al. (1993) e DAMYANOVA; BUENO (2003)).

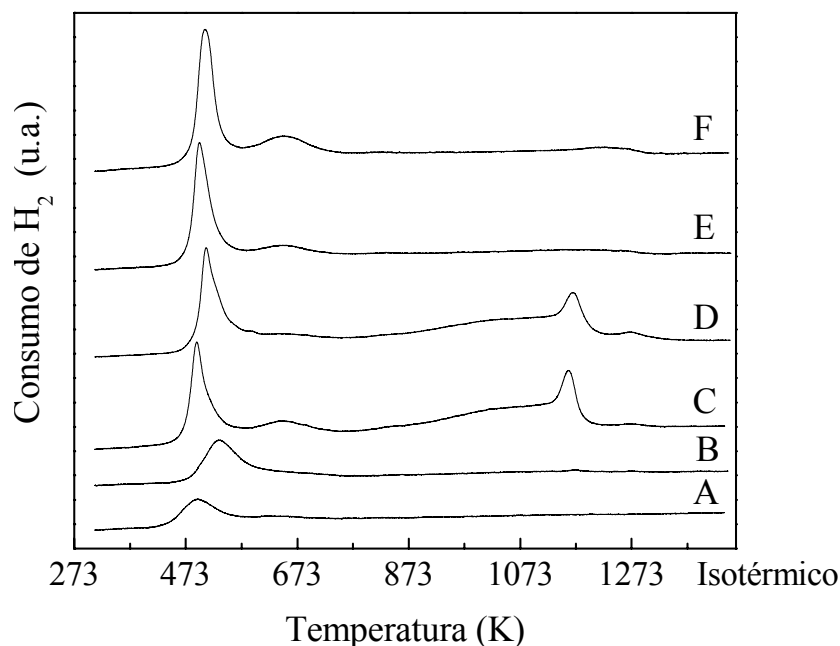


Figura 4.5: Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores: A: 1,5%Pt/Al₂O₃, B: 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, C: 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, D: 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada, E: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e F: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada.

As amostras 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada, apresentaram dois picos em torno de 480 e 1173 K. Foi observado, também, um pequeno consumo de H₂ em torno de 673 K no catalisador Pt/CeO₂/Al₂O₃. A redução à baixa temperatura (400-700 K) está relacionada à redução do óxido de platina e do óxido de cério superficial, promovido pela platina metálica (YAO; YU YAO (1984)). Este efeito de promoção da redução do óxido de cério por metais nobres é bastante conhecido e já foi reportado por vários autores como YAO; YU YAO (1984), NUNAN et al. ((1996) e FORNASIERO et al. (1995). YAO; YU YAO

(1984), atribuíram o pico de redução observado em torno de 1173 K, ao consumo de hidrogênio correspondente à redução do óxido de cério mássico. Outro aspecto a ser observado é a menor intensidade do pico a 1173 K nas amostras suportadas em alumina dopada, indicando um favorecimento da interação metal/suporte e uma maior redutibilidade destes catalisadores.

Nos catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, não é detectado o consumo de hidrogênio na região de maior temperatura. A adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, favorece a sua capacidade redox, aumentando o número de vacâncias de oxigênio. A maior mobilidade de oxigênio aumenta a redutibilidade do óxido misto de cério-zircônio.

Os valores de consumo de hidrogênio, por grama de catalisador e por grama de óxido de cério, para os suportes e para os catalisadores são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. Para os suportes (Tabela 4.3) é possível observar que a alumina dopada apresenta um pequeno consumo de hidrogênio da ordem de 12 $\mu\text{moles H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. Com relação aos suportes, aqueles suportados no óxido de cério são os que apresentam os maiores consumos de hidrogênio por grama de catalisador.

Tabela 4.3: Valores do Consumo de Hidrogênio para os suportes.

Amostras	$\mu\text{moles H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{moles H}_2/\text{g}_{\text{CeO}_2}$
Al ₂ O ₃	-	-
Al ₂ O ₃ -dopada	12	63
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	302	1589
CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	416	2192
CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	229	1845
CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	207	1662

Analisando a Tabela 4.4 é possível concluir que o consumo de hidrogênio por grama de catalisador é maior para os catalisadores à base do óxido de cério. Mas quando se analisam os resultados em função da massa de óxido de cério observa-se que os catalisadores suportados no óxido misto de cério-zircônio apresentam um maior consumo de hidrogênio. E estes resultados confirmam que a adição de zircônio ao retículo cristalino do óxido de cério favorece a redutibilidade do material. Ainda com relação aos dados da Tabela 4.4, é possível

visualizar que os catalisadores suportados na alumina dopada com 1% em peso de cério apresentam maiores valores de consumo de H_2 .

Tabela 4.4: Valores do consumo de hidrogênio para os catalisadores.

Amostras	$\mu\text{moles } H_2/g_{\text{cat}}$	$\mu\text{moles } H_2/g_{\text{CeO}_2}$
1,5%Pt/ Al_2O_3	77	-
1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada	226	-
1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3	753	3961
1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 -dopada	1058	5292
1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$	664	5802
1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ -dopada	730	5871

4.1.1.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

Os dados de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos catalisadores são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de armazenamento de oxigênio para os catalisadores com 1,5% Pt

Amostras	$\mu\text{moles } O_2/g_{\text{cat}}$	$\mu\text{moles } O_2/g_{\text{CeO}_2}$
1,5%Pt/ Al_2O_3	-	-
1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada	-	-
1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3	139	732
1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 -dopada	176	880
1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$	159	1278
1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ -dopada	242	1801

Os resultados apresentados mostram que apenas os catalisadores à base do óxido de cério apresentam capacidade de armazenamento de oxigênio. E esses resultados podem ser atribuídos à habilidade que o óxido de cério tem de mudar rapidamente seu estado de oxidação de Ce^{3+} para Ce^{4+} ou vice versa, dependendo da atmosfera que este composto é submetido, oxidante ou redutora, podendo assim armazenar ou liberar oxigênio para o meio

(YAO; YU YAO (1985), YAO et al. (1997), HORI et al. (1998), OTSUKA et al. (1998), SUZUKI et al. (2002), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)).

Observa-se, também, que as amostras à base do óxido misto de cério-zircônio apresentam maiores valores de OSC quando comparadas com as que contêm apenas óxido de cério. Estes resultados estão de acordo com dados encontrados na literatura (MUROTA et al. (1993), FORNASIERO et al. (1995), TROVARELLI et al. (1997), HORI et al. (1998), BOZO et al. (2000), FALLY et al. (2000), FERNÁNDEZ-GARCIA et al. (2000), VIDAL et al. (2000), KOZLOV et al. (2002), MATTOS et al. (2002), SOBUKAWA (2002), SUZUKI et al. (2002), PASSOS et al. (2005), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b) e ANEGGI (2006)) e confirmam que a adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, devido a formação da solução sólida (vista por DRX), aumenta a redutibilidade do material e, conseqüentemente, a sua capacidade de armazenamento de oxigênio.

Outro aspecto a ser observado é que as amostras suportadas na alumina dopada apresentam os maiores valores de OSC quando comparadas com os catalisadores suportados na alumina não dopada. Este resultado pode ser atribuído às maiores áreas superficiais disponíveis que podem facilitar o espalhamento dos óxidos de cério e misto de cério-zircônio sobre a superfície da alumina dopada e, também, a presença de uma pequena quantidade do óxido de cério (utilizado no processo de dopagem) melhorando assim seu desempenho.

4.1.1.5- Espectroscopia na Região do Infravermelho de CO₂ Adsorvido (IV de CO₂)

Os resultados de densidade ótica obtidos pela medida de infravermelho de CO₂ adsorvido são apresentados na Tabela 4.6. As medidas de infravermelho de CO₂ adsorvido para as amostras suportadas na alumina dopada, não foram realizadas devido a problemas técnicos no espectrômetro. Para as amostras suportadas na alumina não dopada é possível observar uma redução nos valores de densidade para os suportes à base dos óxidos de cério e cério zircônio, quando comparados com a alumina pura. É possível notar ainda que a amostra CeO₂/Al₂O₃ possui o maior grau de cobertura, ou seja possui a menor superfície de alumina livre. Estes resultados estão de acordo com os dados de RTP e OSC que mostram valores próximos de redutibilidade para todas as amostras.

Tabela 4.6: Valores de densidade ótica da banda 1235 cm^{-1} após adsorção de CO_2

Amostras	Densidade ótica/ $\text{g}_{\text{alumina}}$	Área de alumina livre (%)
Al_2O_3	63,52	100
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	25,71	40
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	37,11	58
Al_2O_3 -dopada	NR	NR
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada	NR	NR
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada	NR	NR

4.1.1.6- Desidrogenação do Cicloexano

Os valores das taxas de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada, $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $1,5\%\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada são apresentados na Tabela 4.7. Esses valores foram utilizados para o cálculo da dispersão metálica (Tabela 4.7), já que a reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura que permite avaliar a dispersão metálica de catalisadores à base de óxido de cério (ROGEMOND et al. (1997), MATTOS et al. (2003), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)).

Foi observado que o catalisador $1,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou o maior valor de dispersão (65%). Já os demais catalisadores apresentaram dispersões metálicas semelhantes, e estes valores apresentados são da mesma ordem que os valores obtidos pelo grupo de catálise da UFU (Universidade Federal de Uberlândia) em estudos anteriores (SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)). Isso mostra que embora este estudo utilize aluminas de maiores áreas específicas, não se pode obter catalisadores com dispersões de platina mais elevadas. Este resultado, provavelmente, se deve ao teor de metal nobre, 1,5% em peso, que pode ser considerado elevado para se alcançar dispersões maiores.

Tabela 4.7: Valores de dispersão para os catalisadores com 1,5% em peso de Pt

Amostras	Taxa (mol/g.h)	Taxa (mol/atomo Pt.h)	Dispersão (%)
1,5%Pt/Al ₂ O ₃	0,1897	4,0976x10 ⁻²¹	48
1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada	0,1952	4,2160x10 ⁻²¹	49
1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,2549	5,5048 x10 ⁻²¹	65
1,5%Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	0,2028	4,3803 x10 ⁻²¹	51
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0,2054	4,4371 x10 ⁻²¹	52
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	0,2259	4,8787x10 ⁻²¹	57

4.1.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano

Os resultados de atividade dos catalisadores 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃, 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada e 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada na reação de oxidação parcial do metano, testados durante 24 horas, na condição de WHSV = 261 h⁻¹ (SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)), são apresentados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

Os valores de conversão de metano em função do tempo de reação são exibidos na Figura 4.6. O catalisador 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ apresentou a maior conversão inicial, o que está de acordo com a sua maior dispersão metálica, conforme apresentado anteriormente (Tabela 4.6). Para os catalisadores 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada, 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, foram obtidos valores de atividade inicial bem próximos. Esses resultados estão de acordo com as dispersões metálicas apresentadas por esses materiais, que foram semelhantes. Além disso, os catalisadores 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada apresentaram uma desativação inicial, estabilizando-se, após 4 horas de reação. Por outro lado, os catalisadores 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada mantiveram-se estáveis durante as 24 horas de reação. Os valores de conversão de metano observados neste trabalho são um pouco maiores do que os obtidos em um trabalho anterior do nosso grupo (SILVA et al. (2005 b)). Neste estudo, também realizado com catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃, mas usando uma alumina com área específica menor e, apresentando, dispersões de platina próximas a 45%, as conversões de

metano foram em torno 55%. Além disto, as amostras apresentaram uma leve desativação (em torno de 5%) após 24 horas de reação.

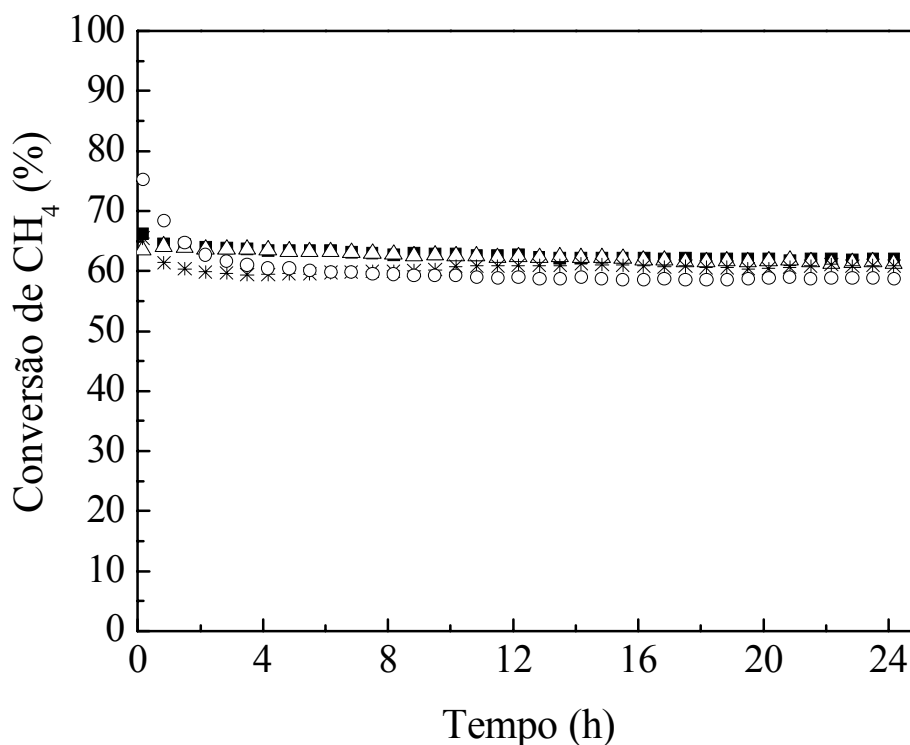


Figura 4.6: Conversão de metano em função do tempo na reação de oxidação parcial do metano para os catalisadores: (O) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, (Δ) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃, (*) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada

A Figura 4.7 mostra os valores de seletividade para H₂ em função do tempo de reação obtidos para estes quatro catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Foi observado que os valores de seletividade para H₂ foram semelhantes àqueles obtidos por SILVA et al. (2005 b) para catalisadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/CeZrO₂/Al₂O₃.

As seletividades para CO e CO₂ são apresentadas na Figura 4.8. Observa-se que todos os catalisadores apresentaram, valores semelhantes de seletividades a CO. O mesmo foi observado para a seletividade a CO₂. Para o catalisador 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, a seletividade para CO diminuiu e a produção para CO₂ aumentou no início da reação. Após as primeiras 4 horas de reação, a produção de CO e de CO₂ se manteve constante. Esse efeito foi menos significativo para os demais catalisadores.

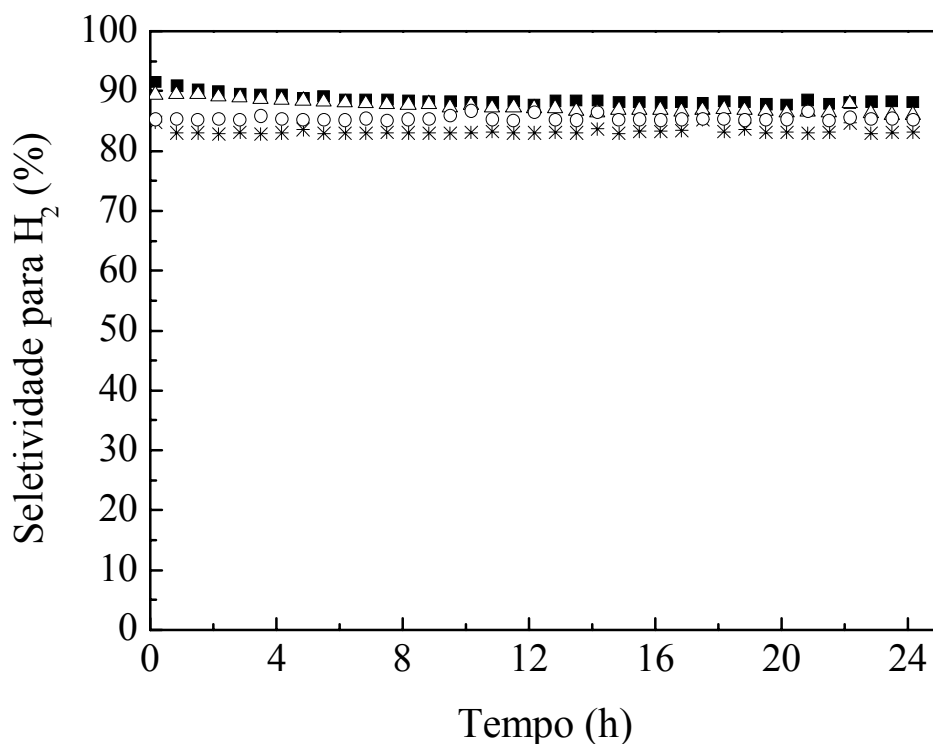


Figura 4.7: Seletividade de hidrogênio durante 24 horas de reação para os catalisadores: (O) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ - 1173K, (Δ) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ - 1173K, (*) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ - dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ - dopada.

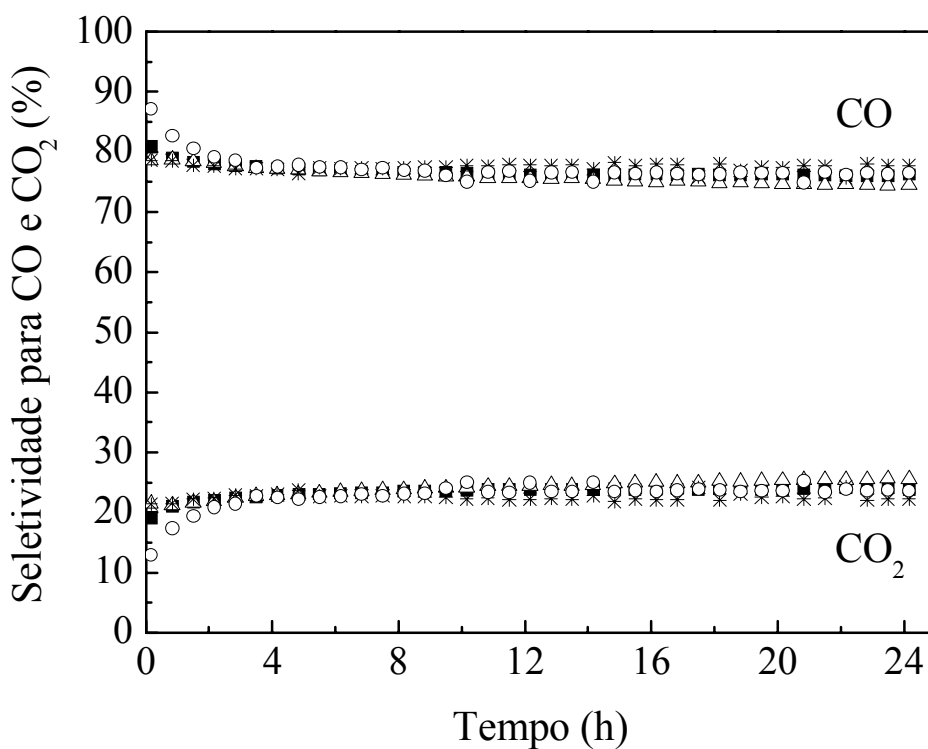


Figura 4.8: Seletividade para CO e CO₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores: (O) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, (Δ) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃, (*) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada e (■) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada

Ao se analisar os resultados obtidos até agora, nota-se que, todas as amostras apresentaram desempenhos bastante próximos. Provavelmente estes resultados bastante semelhantes se deram devido à condição de trabalho utilizada ($WHSV = 261 \text{ h}^{-1}$), que pode não ser uma condição adequada. Nessa condição os catalisadores podem estar trabalhando limitados por transferência de massa, ou seja, uma nova condição de trabalho necessita ser encontrada.

Buscando, então, esta nova condição de operação para os catalisadores sintetizados neste trabalho, a amostra $1,5\%Pt/CeZrO_2/Al_2O_3$ -dopada (amostra que se apresentou mais estável durante as 24 horas de reação na condição de 261 h^{-1}), foi utilizada em testes de variação de velocidade espacial. Estes testes serviram para encontrar uma nova condição operacional, ou seja, uma nova velocidade espacial ($WHSV$), onde seja possível diferenciar a performance das amostras. As velocidades espaciais utilizadas para o teste foram 261, 522 e 1044 h^{-1} e os resultados são apresentados nas Figuras 4.9 a 4.11.

Analisando-se a Figura 4.9 é possível observar que inicialmente a elevação na velocidade espacial de 261 (○) para 522 h^{-1} (■) favorece a conversão de metano, promovendo uma pequena elevação da mesma, que se mantém estável durante o período reacional. Mas quando a velocidade espacial é novamente alterada, agora de 522 (■) para 1044 h^{-1} (▲), a conversão de metano cai consideravelmente de aproximadamente 58 para 35%, ou seja, o catalisador perde sua estabilidade.

Por outro lado, a seletividade para H_2 (Figura 4.10) é estável em torno de 90% independente da velocidade espacial. Já as seletividades para formação de CO e CO_2 (Figura 4.11) acompanham o perfil da conversão de metano. Este resultado pode ser explicado pelo mecanismo para a reação de oxidação parcial do metano proposto por WANG et al. (1996). De acordo com esse mecanismo, as seletividades para de CO e CO_2 estão associadas à concentração de oxigênio presente na superfície do catalisador. Na presença de altas concentrações de oxigênio (promovidas pelas altas velocidades espaciais), o CO formado, na superfície do catalisador, é rapidamente oxidado a CO_2 , fazendo assim, com que a sua seletividade diminua e a de CO_2 aumente. Este mecanismo também ajuda a explicar a perda de estabilidade do catalisador na velocidade espacial mais alta. Provavelmente, o oxigênio que seria aproveitado pelo suporte, que é responsável pelo mecanismo de limpeza da superfície catalítica, está sendo utilizado na oxidação do CO a CO_2 . Essa menor quantidade de oxigênio disponível, faz com que o suporte não consiga acompanhar as elevadas taxas de geração de carbono na superfície levando, assim, o catalisador à desativação.

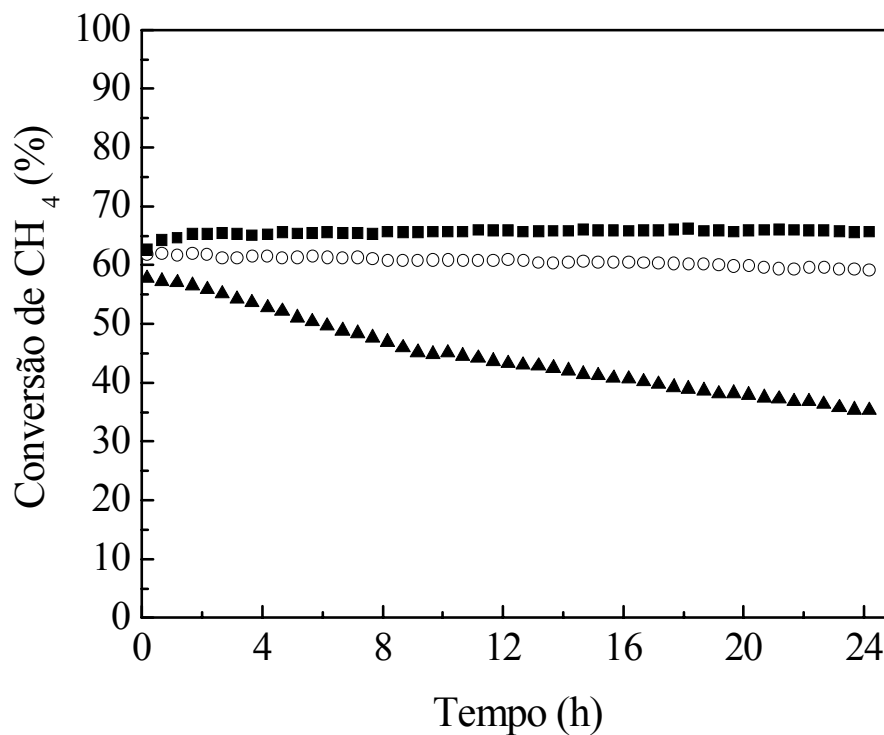


Figura 4.9: Conversão de metano durante 24 horas de reação para o catalisador $1,5\%\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopado em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h^{-1} , (■) 522 h^{-1} e (▲) 1044 h^{-1} .

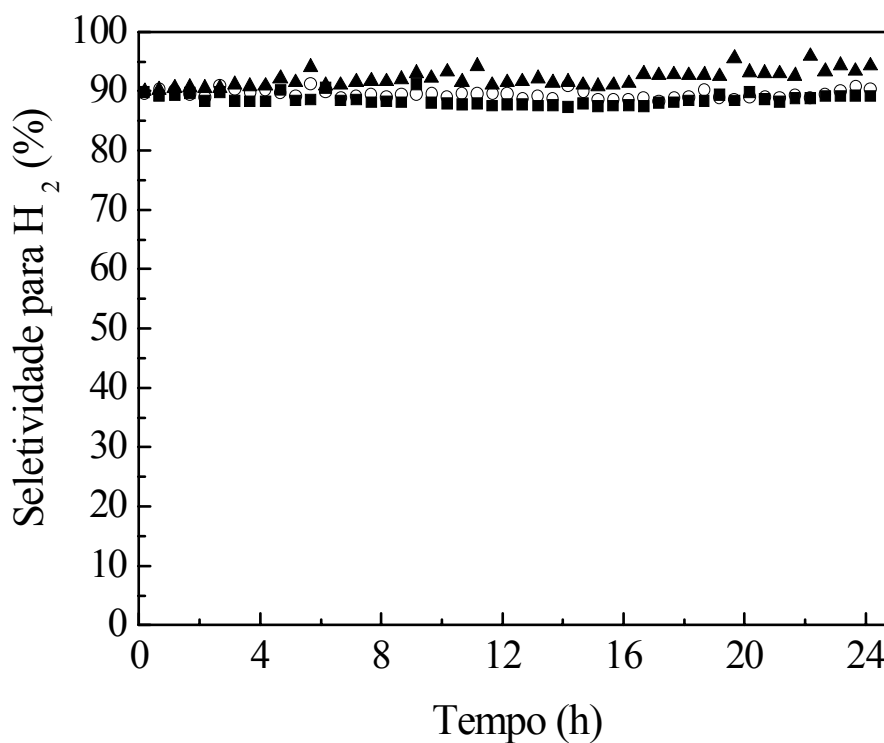


Figura 4.10: Seletividade para H_2 durante 24 horas de reação para o catalisador $1,5\%\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopado em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h^{-1} , (■) 522 h^{-1} e (▲) 1044 h^{-1} .

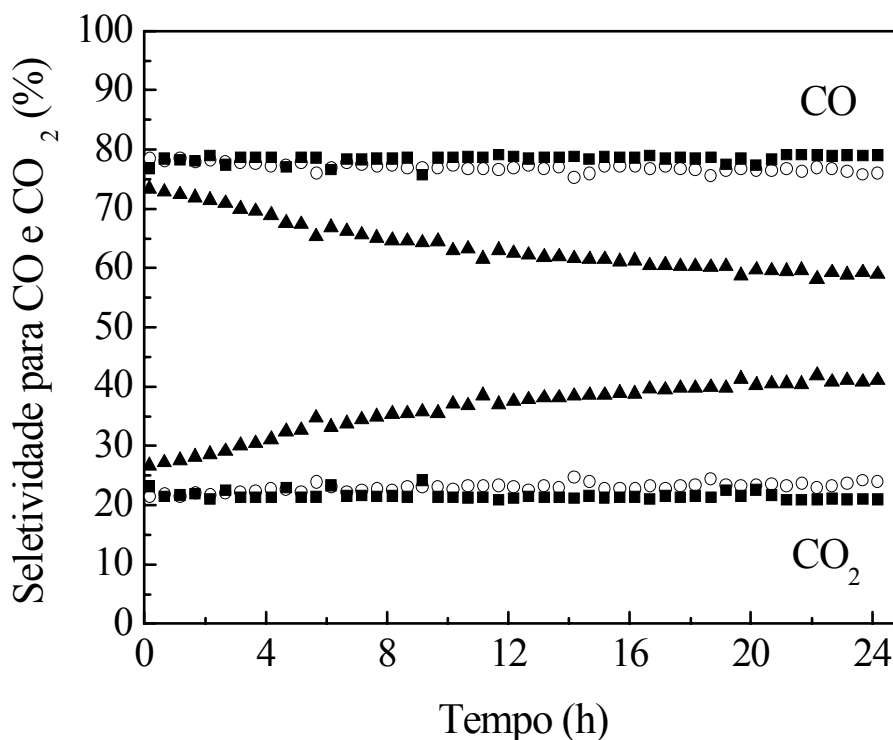


Figura 4.11: Seletividade para CO e CO₂ durante 24 horas de reação para o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopado em diferentes velocidades espaciais: (○) 261 h⁻¹, (■) 522 h⁻¹ e (▲) 1044 h⁻¹.

Baseado então nos testes de variação da velocidade espacial realizados com o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopado, a performance de todos os catalisadores foi avaliada na velocidade espacial de 522 h⁻¹.

A Figura 4.12 apresenta os resultados de conversão de metano na velocidade espacial de 522 h⁻¹ para todas as amostras. É possível notar que nesta condição todos os catalisadores apresentam significativas diferenças de desempenho.

Os catalisadores 1,5%Pt/Al₂O₃ (○) e 1,5%Pt/Al₂O₃-dopado (●) apresentaram forte desativação durante o período reacional como era de se esperar, já que estas amostras não possuem em sua composição os óxidos de cério ou misto de cério-zircônio, que são os responsáveis pela retirada de depósitos carbonáceos da superfície dos catalisadores. É possível observar ainda que a amostra dopada (●) apresentou conversões superiores durante todo o teste.

O catalisador 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ (△) sofreu uma significativa perda de atividade ao longo da reação. Por outro lado, a conversão do catalisador 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopado (▲) manteve-se relativamente constante. A maior estabilidade do catalisador suportado na alumina dopada poderia ser atribuído a maior capacidade de armazenamento de oxigênio desta amostra.

Os catalisadores a base do óxido misto de cério-zircônio mostraram-se relativamente estáveis ao longo da reação. A maior estabilidade destas amostras em relação aos catalisadores 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ pode ser também atribuída aos maiores valores de OSC das amostras suportadas no óxido misto de cério-zircônio.

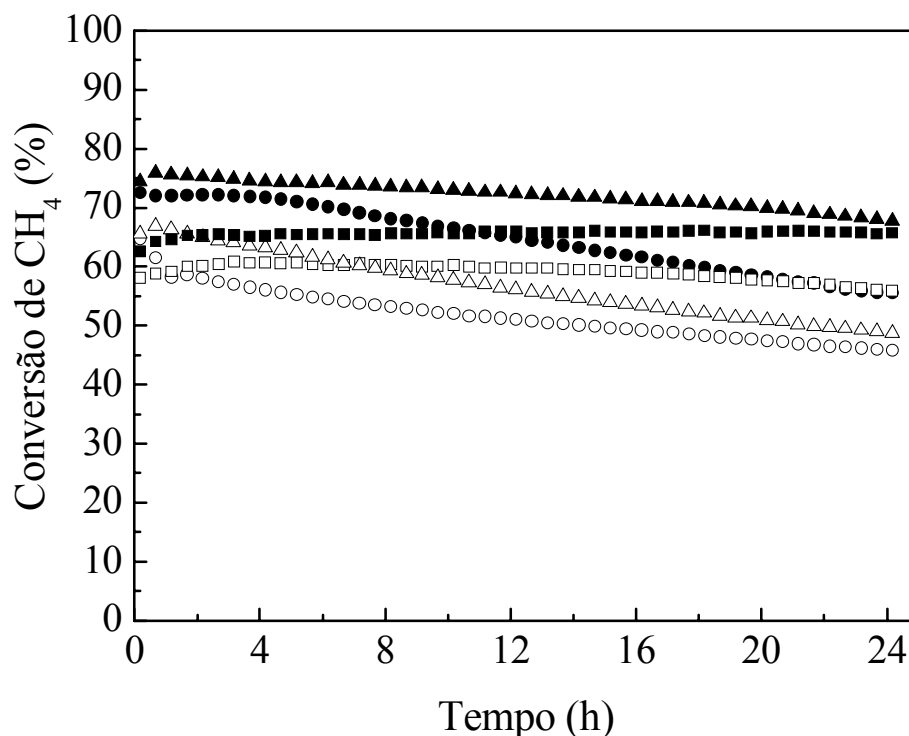


Figura 4.12: Conversão de metano durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/Al₂O₃, (●) 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, (△) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃, (▲) 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada, (□) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ e (■) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada.

Já as seletividades para H₂ apresentadas na Figura 4.13 permaneceram constantes e em torno de 90% para todos os catalisadores.

Com relação às seletividades para CO e CO₂ (Figura 4.14), nota-se que o catalisador 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃-dopada (▲) apresenta a maior seletividade para CO, mas como na conversão de metano, seu valor diminui com o tempo. Já o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (■) apresenta uma seletividade para CO um pouco mais baixa mas constante, em torno de 78%.

Baseado nos resultados de caracterização e testes catalíticos realizados, pode-se concluir que os catalisadores a base do óxido misto de cério-zircônio apresentaram os melhores resultados e a amostra 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada é a de melhor desempenho.

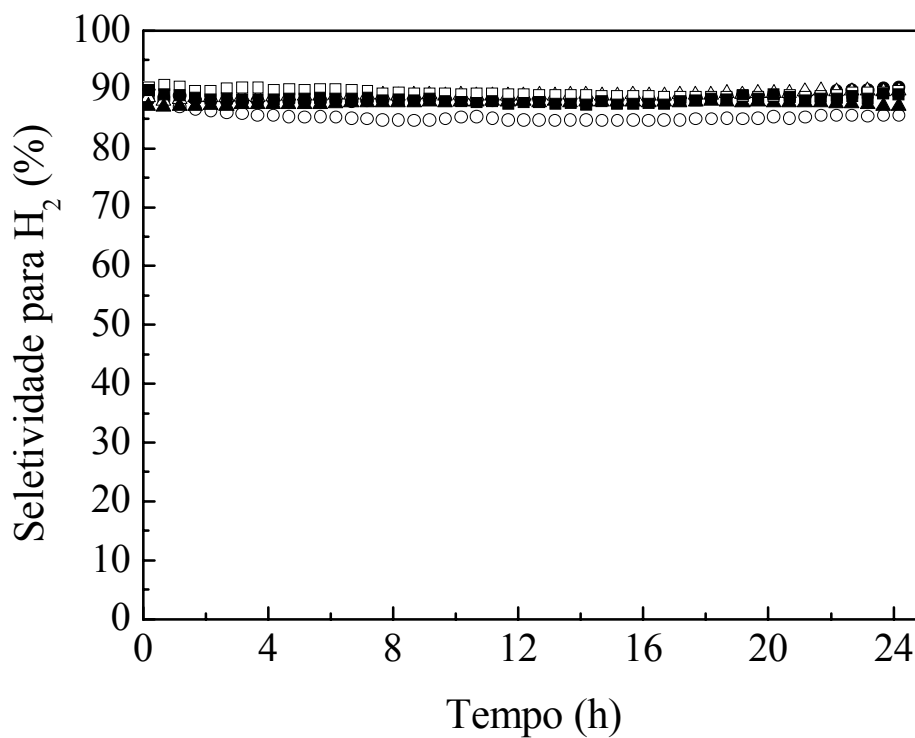


Figura 4.13: Seletividade para H_2 durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/ Al_2O_3 , (●) 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, (△) 1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , (▲) 1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 -dopada, (□) 1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ e (■) 1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ -dopada.

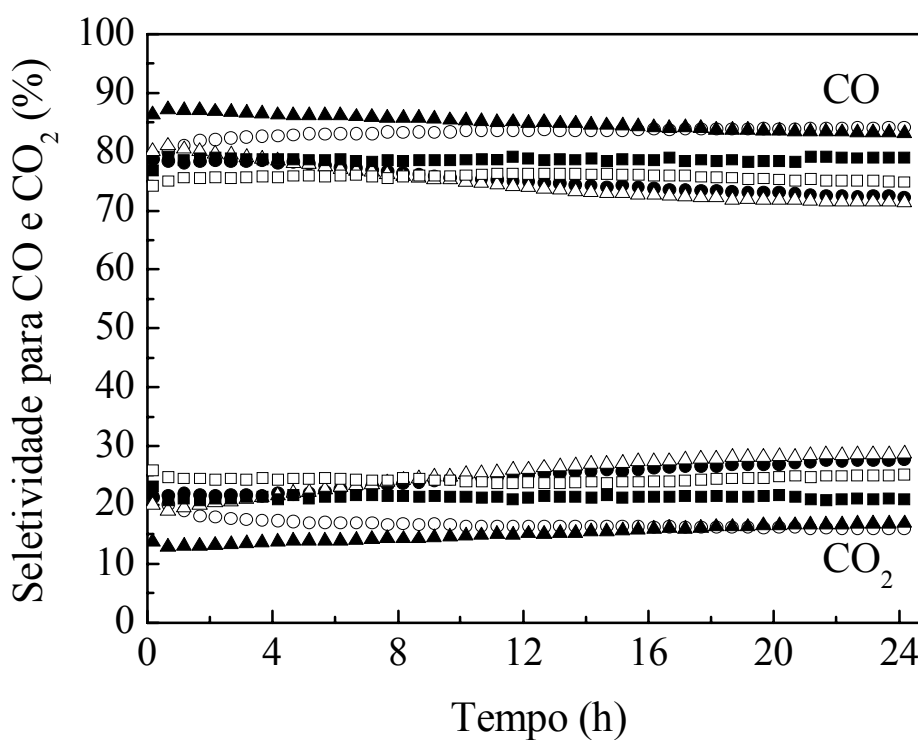


Figura 4.14: Seletividade para CO e CO_2 durante 24 horas de reação para os catalisadores: (○) 1,5%Pt/ Al_2O_3 , (●) 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, (△) 1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , (▲) 1,5%Pt/ CeO_2/Al_2O_3 -dopada, (□) 1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ e (■) 1,5%Pt/ $CeZrO_2/Al_2O_3$ -dopada.

4.2- Variação do Teor de Platina

Uma alta dispersão de platina é um fator fundamental para um bom desempenho de catalisadores na reação de oxidação parcial do metano. Sendo assim, a segunda parte desse trabalho teve por objetivo estudar a influência de menores teores de platina (e consequentemente, maior dispersão metálica) no desempenho do catalisador Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada. Este catalisador foi escolhido graças ao melhor desempenho apresentado na primeira parte do trabalho.

4.2.1- Caracterização dos Catalisadores

4.2.1.1- Área Específica (BET)

A Tabela 4.8 apresenta os valores de área específica BET obtidos para os catalisadores preparados com diferentes teores de platina (0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina).

Tabela 4.8: Valores de área específica BET obtido para catalisadores contendo 0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina.

Amostras	Área Específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃ -dopada	183
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada	161
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada	136
1,5%Pt/Al ₂ O ₃ -dopada	154
CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	125
0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	124
1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	106
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -dopada	110

As amostras Pt/Al₂O₃ - dopada apresentaram valores de área específica relativamente próximos, já que a alumina utilizada foi a mesma, sendo variado apenas o teor de platina impregnado à mesma. O mesmo ocorre quando comparamos as amostras Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, já que o suporte impregnado com cério-zircônio foi o mesmo para todos os catalisadores ocorrendo apenas a variação do teor do metal sobre o suporte.

4.2.1.2- Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, com diferentes teores de platina são apresentados na Figura 4.15.

O perfil A representa o catalisador 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, o B representa o catalisador 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada enquanto o perfil C é referente à amostra 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada.

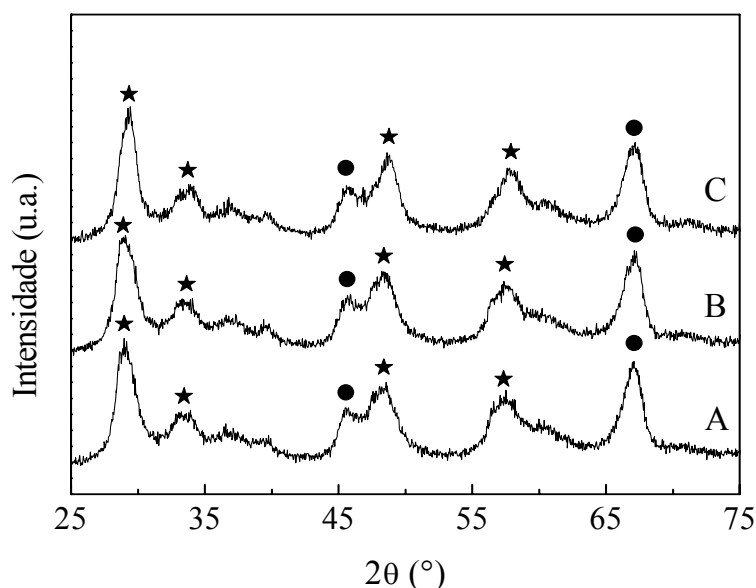


Figura 4.15: Difratogramas dos catalisadores: A: 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, B: 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada e C: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada. Os símbolos marcam os picos característicos: (●) γ -alumina e (★) fase cúbica do óxido de cério-zircônio.

Os valores de 2θ para todas as amostras são os mesmos, já que os difratogramas mostram apenas as linhas características do suporte CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, que foi o mesmo para todas as amostras.

O pico de maior intensidade, característico da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS-4-0593), sofreu um deslocamento para 2θ mais elevado, de 2θ = 28,6° para 2θ = 29,4° (YAO et al. (1997), HORI et al. (1998), KOZLOV et al. (2002), MATTOS et al. (2002), SILVA et al. (2005 a), SILVA et al. (2005 b), FORNASIERO et al. (2005) e PASSOS et al. (2005)). Este deslocamento foi semelhante para todas as amostras, indicando a formação de uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio (HORI et al. (1998), KOZLOV (2002), MATTOS (2002), PASSOS (2005), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)).

De acordo com KOZLOV et al. (2002), o óxido de cério-zircônio apresentaria uma composição $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ correspondente ao $2\theta = 29,4^\circ$. Esta composição está presente nas amostras 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada e 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, já que os picos sofreram deslocamento para um mesmo valor de 2θ mais elevado.

O diâmetro médio das partículas de óxido de cério também foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer. O diâmetro médio obtido foi o mesmo encontrado para a amostra contendo 1,5% em peso de platina, ou seja, 6,0 nm.

4.2.1.3- Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4.16. apresenta os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Pt/Al₂O₃-dopada e Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, com teores de platina de 0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina.

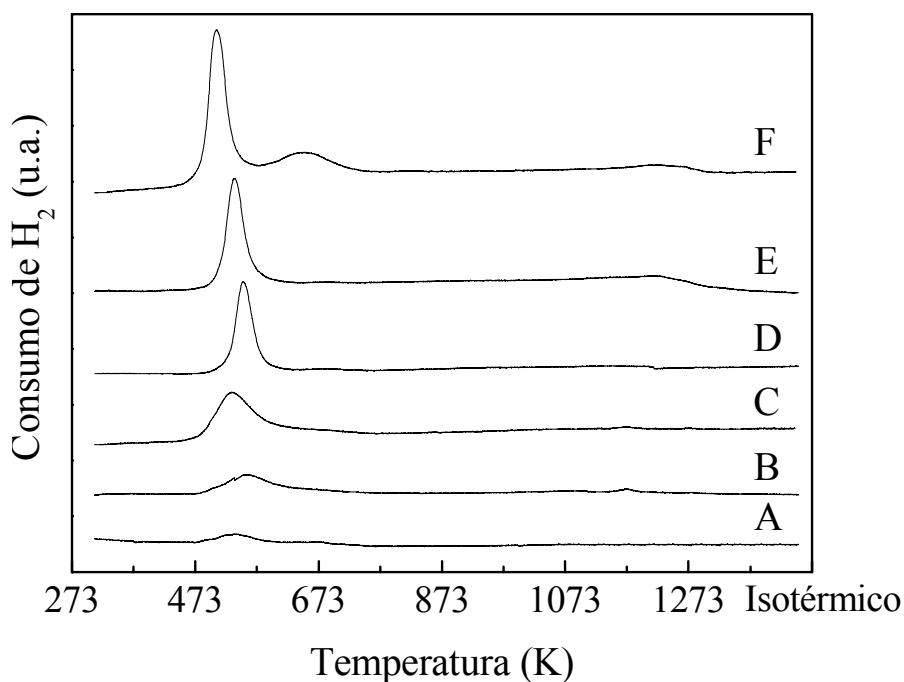


Figura 4.16: Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores: A: 0,5%Pt/Al₂O₃-dopada, B: 1,0%Pt/Al₂O₃-dopada, C: 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, D: 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, E: 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada e F: 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada.

Quando se analisam os perfis A, B e C, referentes aos catalisadores Pt/Al₂O₃-dopada contendo respectivamente 0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina, nota-se apenas um pico de redução a baixa temperatura por volta de 530 K. Conforme já foi discutido na seção anterior, este consumo de hidrogênio pode ser atribuído à redução do PtCl_xO_y (espécies do complexo oxiclouroplatínico) na superfície da alumina (ARANDA et al. (1993) e DAMYANOVA; BUENO (2003)). Observa-se, também um aumento na intensidade do pico de redução à medida que o teor de platina cresce.

Os perfis dos catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (D: 0,5%, E: 1,0% e F: 1,5%) também apresentam picos de redução apenas a baixas temperaturas, por volta de 550 K. O consumo de H₂ pode ser atribuído a redução do óxido de platina e do óxido misto de cério-zircônio promovido pelo metal (YAO; YU YAO (1984), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)).

O aumento no teor de platina deslocou o máximo do pico de redução para menores valores de temperatura, estando em 550 K para a amostra contendo 0,5% em peso de platina, 535 K para a amostra contendo 1,0% em peso de platina e 505 K para o catalisador com 1,5% em peso de platina. Para o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, são visualizados dois picos. Esse perfil pode ser um indicativo que existe uma parte do óxido misto interagindo fortemente com a platina e uma pequena porção de óxido misto interagindo fracamente com o metal. Apesar dessas diferenças, os consumos de hidrogênio apresentados na Tabela 4.9 são bastante similares, sugerindo um grau de redutibilidade equivalente para as amostras Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada independente da redução no teor de platina.

Tabela 4.9: Valores do consumo de H₂ para os catalisadores com variação no teor de Pt

Amostras	μmoles H ₂ /g _{cat}	μmoles H ₂ /g _{CeO₂}
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	78	-
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	146	-
1,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	226	-
0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	740	5947
1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	741	5954
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	730	5871

4.2.1.4- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

Os resultados das análises de OSC das amostras que apresentam diferentes teores de platina são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: valores de OSC para os catalisadores com diferentes teores de Pt

Amostras	$\mu\text{moles O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{moles O}_2/\text{g}_{\text{CeO}_2}$
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	-	-
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	-	-
1,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	-	-
0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	246	1801
1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	245	1823
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	242	1831

As amostras não suportadas no óxido misto de cério-zircônio não apresentam consumo de oxigênio, já que apenas o óxido misto possui capacidade de armazenamento de oxigênio (YAO; YU YAO (1984), YAO et al. (1997), HORI et al. (1998), OTSUKA et al. (1998), SUZUKI et al. (2002), SILVA et al. (2005 a) e SILVA et al. (2005 b)).

As amostras à base de ceria-zirconia apresentaram valores de OSC semelhantes, independentemente do teor de platina apresentado. Este resultado confirma os dados obtidos durante os testes de redução à temperatura programada e mostra que a redutibilidade destas amostras não é influenciada pela diminuição de teor de platina.

4.2.1.5- Desidrogenação do Cicloexano

A Tabela 4.11 apresenta os valores de dispersão dos catalisadores Pt/Al₂O₃-dopada e Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada com diferentes teores de platina utilizados (0,5, 1,0 e 1,5% em peso de platina).

Para ambos os catalisadores, Pt/Al₂O₃-dopada ou Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, é possível notar que a redução do teor de platina acarretou aumento significativo na dispersão metálica, sendo que as amostras contendo 0,5% em peso de platina alcançaram dispersões de 100%. Outro ponto interessante é que para os catalisadores contendo 1 e 1,5% de Pt, obteve-

se um número de átomos superficiais de platina bastante próximo. Desta forma, a diminuição do teor não acarretou um aumento do número de sítios disponíveis para a reação.

Tabela 4.11: Valores de dispersão dos catalisadores contendo diferentes teores de Pt

Amostras	Taxa (mol/g.h)	Taxa (mol/atomo Pt.h)	Dispersão (%)
0,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	0,2196	$1,4228 \times 10^{-20}$	100
1,0%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	0,1731	$5,0672 \times 10^{-21}$	66
1,5%Pt/Al ₂ O ₃ - dopada	0,1952	$4,2160 \times 10^{-21}$	48
0,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	0,1784	$1,1556 \times 10^{-20}$	100
1,0%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	0,2019	$6,5404 \times 10^{-21}$	77
1,5%Pt/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ - dopada	0,2259	$4,8787 \times 10^{-21}$	57

4.2.2- Reação de Oxidação Parcial do Metano

Os resultados obtidos na reação de oxidação parcial do metano durante o período de 24 horas de reação para os catalisadores que apresentam variação no teor de platina estão apresentados na Figura 4.17. A amostra 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (■) apresentou um leve aumento na conversão para aproximadamente 65% nas primeiras duas horas e manteve-se estável durante todo o teste. Em contrapartida, o catalisador 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (▲) apresentou uma queda na conversão de metano nas primeiras 6 horas, para aproximadamente 52%, mantendo-se neste valor até o fim do período reacional. Já o catalisador 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (●) apresentou uma forte desativação durante o teste catalítico. Apesar da dispersão metálica mais alta, este catalisador tem aproximadamente a mesma capacidade de armazenamento de oxigênio que os outros dois. Em um estudo recente, PASSOS et al. (2005) demonstraram que a estabilidade de catalisadores de platina suportados frente a reação de oxidação parcial do metano é associada ao balanço adequado entre a capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte e a dispersão do metal. Então, o resultado observado para o catalisador contendo o menor teor de platina (0,5% em peso de platina) pode ser atribuído ao desequilíbrio que é resultado da decomposição de metano e da transferência de oxigênio. Neste caso, a taxa de transferência de oxigênio provavelmente não é significativamente rápida em relação a taxa de decomposição de metano na superfície do

metal, ocorrendo, então, a deposição de carbono.

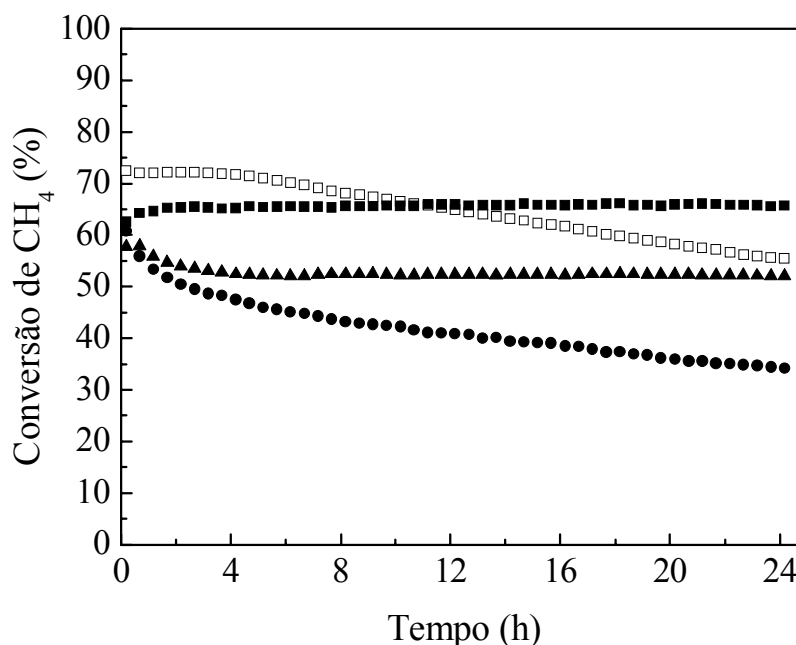


Figura 4.17: Conversão de metano durante 24 horas de reação para os catalisadores (□) 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada, (●) 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, (▲) 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, e (■) 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada na velocidade espacial de 522 h⁻¹.

Com relação aos catalisadores Pt/Al₂O₃-dopada, o único teste realizado foi com a amostra 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada (□), que apesar de apresentar o maior valor de conversão inicial, sofreu uma forte desativação durante a reação. Baseado nas explicações dadas para os catalisadores suportados no óxido misto de cério-zircônio fica evidente que os testes realizados com as amostras contendo menores teores de platina sofreriam desativação mais forte.

A Figura 4.18 apresenta os resultados de seletividade para H₂. Pode-se observar que todas as amostras apresentam seletividades constantes, da ordem de 90%, independente do teor de platina ou do suporte utilizado.

A análise dos resultados de seletividade para CO e CO₂ (Figura 4.19), revela que o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (■) apresentou o maior valor de seletividade para CO e, conseqüentemente, menor seletividade para CO₂. O catalisador 1,5%Pt/Al₂O₃-dopada (□) vem logo a seguir com a segunda maior seletividade para CO. Já as demais amostras à base do óxido misto de cério-zircônio e com menor teor de platina, 1,0%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (▲) e 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada (●), apresentam valores de seletividade para CO próximos um do outro e inferiores ao apresentados pelas outras duas amostras contendo 1,5% em peso de platina.

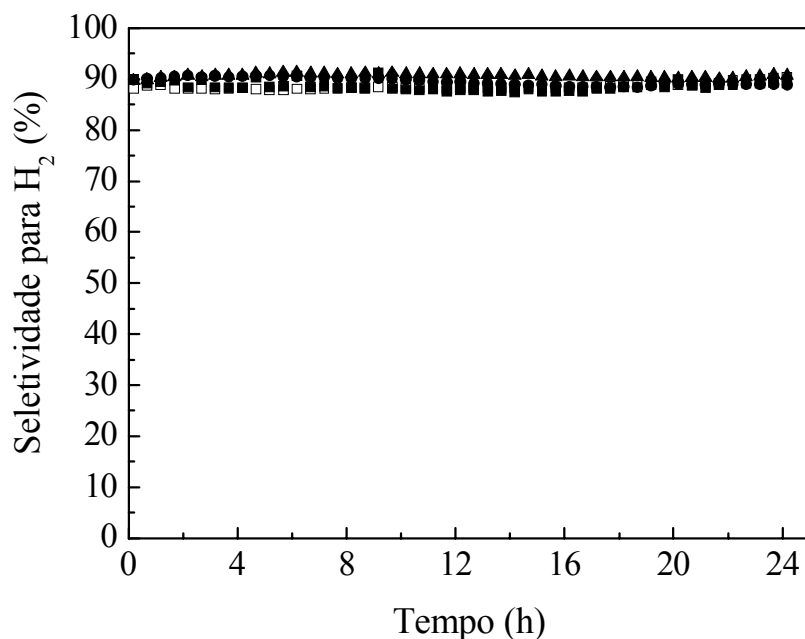


Figura 4.18: Seletividade para H_2 durante 24 horas de reação para os catalisadores ($\square$) 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, ($\bullet$) 0,5%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada, ($\blacktriangle$) 1,0%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada, e ($\blacksquare$) 1,5%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada na velocidade espacial de 522 h⁻¹.

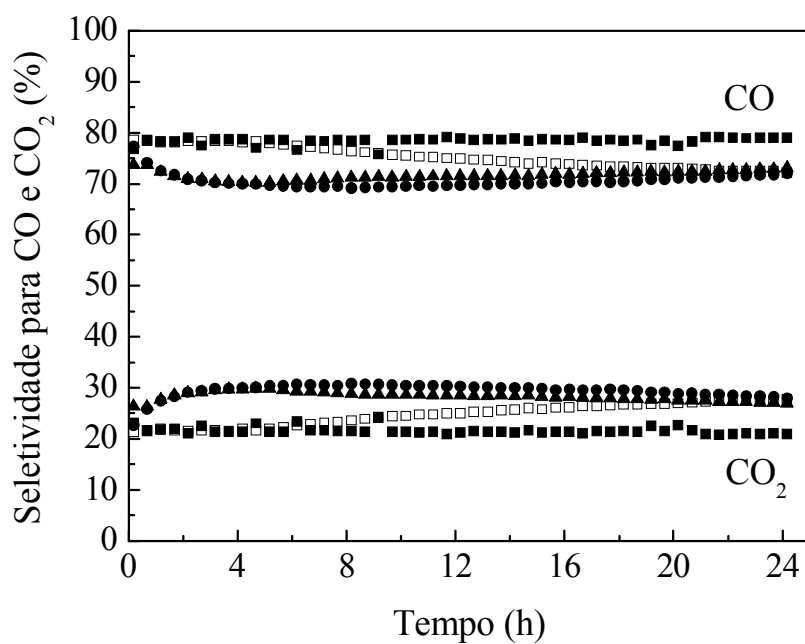


Figura 4.19: Seletividade para CO e CO₂ durante 24 horas de reação para os catalisadores ($\square$) 1,5%Pt/ Al_2O_3 -dopada, ($\bullet$) 0,5%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada, ($\blacktriangle$) 1,0%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada, e ($\blacksquare$) 1,5%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada na velocidade espacial de 522 h⁻¹.

Com base nos resultados de caracterização e testes catalíticos, no estudo da variação do teor de platina, pode-se concluir que o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/ Al_2O_3 -dopada apresentou o melhor desempenho.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1- Conclusões

- ✱ Através das análises de área específica (BET), foi possível observar que a adição do Ce, como elemento dopante, à alumina promoveu um aumento da estabilidade térmica deste suporte.
- ✱ Os resultados de Difração de Raios X dos catalisadores revelaram a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e de zircônio. O catalisador à base do óxido misto suportado na alumina dopada apresentou a formação de uma solução sólida de composição mais homogênea. As amostras suportadas no óxido misto apresentaram tamanhos médios de partícula menores, indicando que a adição de zircônio ajudou a evitar a sinterização das partículas.
- ✱ Os resultados de Redução à Temperatura Programada mostraram que os catalisadores suportados no óxido misto de cério-zircônio apresentam maior redutibilidade a baixas temperaturas. Já com relação a variação do teor de Pt, todas as amostras apresentaram redutibilidades equivalentes.
- ✱ Os catalisadores suportados no óxido misto de cério-zircônio apresentaram os maiores valores de armazenamento de oxigênio quando comparados com as amostras contendo apenas óxido de cério. Entre as amostras à base do óxido misto, o catalisador suportado na alumina dopada apresentou o maior consumo. A variação no teor de platina, também não influenciou na Capacidade de Armazenamento de Oxigênio. Estes resultados estão de acordo com as análises de Redução à Temperatura Programada e mostram que a variação no teor de platina não afetou a redutibilidade dos catalisadores.

- ✱ Todos os catalisadores com 1,5% em peso de platina apresentaram dispersões metálicas semelhantes, com exceção da amostras 1,5%Pt/CeO₂/Al₂O₃ que foi um pouco superior. Já a redução no teor de platina provocou um aumento na dispersão, com a amostra 0,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada atingindo 100% de dispersão.
- ✱ A variação da velocidade espacial, nos testes catalíticos, mostrou que, altos valores da mesma, são prejudiciais à reação de oxidação parcial do metano, pois submetem os catalisadores a um processo de desativação e redução na seletividade para gás de síntese.
- ✱ Os testes catalíticos mostraram que o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada apresentou o melhor desempenho mesmo quando comparado com as amostras de maior dispersão de platina. Esse resultado provavelmente se deve ao melhor balanço entre a decomposição do metano e o processo de transferência de oxigênio, o qual manteria a superfície do catalisador livre de depósitos carbonáceos.

5.2- Sugestões

- ✱ Realizar novos testes nos catalisadores com menor teor de platina e maior dispersão, aumentando a quantidade de óxido misto a fim de restabelecer o balanço entre decomposição de metano e a transferência de oxigênio.
- ✱ Avaliar o catalisador 1,5%Pt/CeZrO₂/Al₂O₃-dopada, suportado em monolito cerâmico, estudando a fluidodinâmica, os perfis de transferência de massa e calor, além da cinética de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBIENTE BRASIL. <http://www.ambientebrasil.com.br>, 2006.
- ANDERSON, J.R., Methane to higher hydrocarbons. Applied Catalysis, v.47, p.177-196, 1989.
- ANEGGI, e.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A.; Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis., Journal of Alloys and Compounds, v.408-412, p.1096-1102, 2006.
- AU, C.H.; NG, C.F.; LIAU, M.S., Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag and Au: A Theoretical Study., Journal of Catalysis, v 185, p. 12-22, 1999.
- APARÍCIO, L.M., Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts, Journal of Catalysis, v 165, p. 262-274, 1997.
- 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.
- BUKUR, D.B.; LANG, X.; DING Y., Applied Catalysis A: General, v.186, p.255, 1999.
- COURTHÉOUX, L.; POPA, F.; GAUTRON, E.; ROSSIGNOL, S.; KAPPENSTEIN, C.; Platinum supported on doped alumina catalysts for propulsion applications. Xerogels versus aerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 350, p.113-119, 2004.
- 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.
- DAMYANOVA, S.; BUENO, J.M.C.; Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts, Applied Catalysis A: General, V. 253, p. 135-150, 2003.
- DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H., Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst, Journal of Catalysis, v 132, p. 117-127, 1991.
- DONG, W.S.; ROH, S.H.; JUN, K.W.; PARK, S.E.; CHANG J.S., Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v 181, p. 137-142, 2002.

- DRY, M.E., The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis Today, v.71, p.227-247, 2002.
- DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, T.S., Studies of Surface Science Catalysis. v 136, p. 435, 2001.
- 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 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Catalysis Today, v.59, p.373-386, 2000.
- FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; BELVER, C.; HUNGRÍA, A.B.; CONESA, J.C.; SORIA, J. Structural Characteristics and Redox Behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Supports. Journal of Catalysis, v 194, p.385-392, 2000.
- FERREIRA, Adriana P., Efeito do Teor de CeO_2 e do Tratamento Oxidativo e Redutivo nas Propriedades dos Óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Obtidos pelo Método Sol-Gel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2005, 118p.
- FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; ANDERSON, J.A.; HUNGRÍA, A.B.; CONESA, J.C.; SORIA, J., New $\text{Pd/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ three-way catalysts prepared by microemulsion., Applied Catalysis B: Environmental., v 31, p.39-50, 2001.
- FORNASIERO, P; DI MONTE, R.; RANGA RAO, G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M., Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties., Journal of Catalysis., v 151, p. 168-177, 1995.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions., Journal of Power Sources, v 87, p. 28-38, 2000
- FRETY, R.; LEVY, P.J.; PERRICHON, V.; PITCHON, V.; CHEVRIER, M.M.; GAUTHIER, C.; MARTHS, F., Preparation of alumina supported ceria. Surface area of ceria and free alumina., Studies Surface Science Catalysis., v 96, p. 405-504, 1995.
- GÁS NET. <http://www.gasnet.com.br>, 2004.
- HICKMAN, D.A.; SCHMIDT, L.D., Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths, Journal of Catalysis, v. 138, p. 267-282, 1992.
- HIRATA, G.; PEREA, N.; TEJEDA, M.; GONZALES-ORTEGA, J.A.; MCKITTRICK, J.; Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors., Optical Materials, v. 27, p. 1311-1315, 2005.
- HOHN, K.L.; SCHMIDT, L.D.; Appl.Catal. A: General, v.211, p. 53-68, 2001.

- HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B., Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts., Journal of Catalysis, v 178, p. 14-25, 1998.
- HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON, K.Y.Ng.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D.; Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a Mixed CeO₂-ZrO₂ System., Applied Catalysis B: Environmental, v 16, p. 105-117, 1998.
- HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E., Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH₄., Journal of Catalysis, v 158, p. 260-266, 1996.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M., Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis, Catalysis Today, v 50, p. 285-298, 1999.
- KIM, P.; KIM, Y.; KIM, H., SONG, I.K.; YI, J. Synthesis and characterization of mesoporous alumina for use as a catalyst support in hydrodechlorination of 1,2 – dichloropropane: effect of preparation condition of mesoporous alumina. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.219, p.87-95, 2004.
- KLIMOVA, T.; ROJAS, M.L.; CASTILLO, P.; CUEVAS, R.; RAMÍREZ, J.; Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method., Microporous and Mesoporous Materials, v. 20, p. 293-306, 1998.
- KOZLOV, A.I.; KIM, D.H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H.H.; KUNG, M.C. Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the reducibility and Structure of Supported Ceria-Zirconia Mixed Oxide. Journal of Catalysis, v 209, p. 417-426, 2002.
- KURETI, S.; WEISWEILER, W. A new route for the synthesis of surface area γ -aluminium oxide xerogel. Applied Catalysis A: General, v.225, p.251-259, 2002.
- LETICHEVSKY, S.; TELLEZ C.A.; AVILLEZ, R.R.; SILVA, M.I.P.; FRAGA, M.A.; APPEL L.G.; Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions., Applied Catalysis B: Environmental, v 58, p. 203-210, 2005.
- LUNSFORD, J.H., Catalysis Today, v.63, p.165, 2000.
- MATTOS, L.V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B., Partial Oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts., Catalysis Today, v 77, p. 245, 2002.
- MATTOS, L.V.; 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.J.C.S.; BERTOLINI, J.C.; MIRODATOS, C., Towards new Pt and Rh based catalysts for methane partial oxidation at high temperatures and short contact times., Surface Chemistry and Catalysis, v 3, p. 577-581, 2000.

- MUROYA, T.; HASEGAWA, T. AOZASA, S.; MATSUI, H. MOTOYAMA, M., Production method of cerium oxide with high storage capacity oxygen and its mechanism., Journal of Alloys and Compounds, v 193, p.298-299, 1993.
- NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; SOARES, R.R.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E.; Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, Journal of Chemical Engineering, v 82, p. 21-31, 2001.
- MORTOLA, V. B., Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina à base de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2006. 119p.
- NUNAN, J.G; WILLIAMSON, W.B; ROBOTA, H.J; Advanced TWC Technologies Using CeO₂/ZrO₂ Solid Solutions., International Congress & Exposition, Detroit, Michigan. P.26-29, 1996.
- 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.
- PANTU, P.; GAVALAS, G.R., Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts., Applied Catalysis A:General, v 223, p. 253-260, 2002.
- 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.
- QIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X. Comparison of partial oxidation and Steam- CO₂ mixed Reforming of CH₄ to syngas on MgO-Supported Metals, Journal of Catalysis B: Environmental, v.159, p.140-149, 1996.
- RAJAGOPAL, S., MARINI, H.J., MARZARI, J.A., MIRANDA, R., Sílica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysis – TPR and XRD Characterization., Journal of Catalysis, v.147, p.417-428, 1994.
- ROGEMOND, E., ESSAYEM, N., FRET, R., PERRICHON, V., PRIMET, M., MATHIS, F., Characterization of Model Three-Way Catalysts: I. Determination of the Accessible Metallic Area by Cyclohexane Aromatization Activity Measurements., Journal of Catalysis, v. 166, p. 229-235, 1997.

- ROSSIGNOL S., KAPPENSTEIN C., Effects of doping elements on the thermal stability of transition alumina., Int.Journal of Inorganic Materials, p.51-58, 2000.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; ANDERSON, J.R.; BOUDART, M., Catalysis: Science and Technology, Berlin, v 5, p. 1-117, 1984.
- 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.
- RUCKENSTEIN, E.; WANG, H.Y.; Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts., Journal of Catalysis, v 187, p. 151-159, 1999.
- SMITH, B., Infrared spectral interpretation :A systematic approach., Ed. Boca Raton 1999
- SCHUCHARDT, U.; RINALDI, R.; Alumina Catalized Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Environmentally Correct Reaction. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos, São Paulo, Brazil, (2004)
- 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, 2005, 101, 31.
- 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, 2005, 107, 734
- SOBUKAWA, H.; Development of Ceria-Zirconia Solid Solutions and Future Trends., R&D Review of Toyota CRDL, v.37, n. 4, p. 1-5, 2002.
- 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.
- 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. R&D Review of Toyota CRDL, v.37, n. 4, p. 28-33, 2002.
- TAYLOR, K.C. nos anais do “Catalytic and Automotive Pollution Control” Bruxelas - Bélgica (1986)
- TROVARELLI, A.; ZAMAR, F.; LORCA, J. LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; KISS, J.T., Nanophase Fluorite-Structured CeO₂-ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling , Journal of Catalysis, v 169, p. 490-502, 1997.

- TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas., Catalysis Today, v 23, p.3, 1995.
- VAZQUEZ A., LOPEZ T., GOMEZ R., BOKHIMI X., Synthesis, Characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ e Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 167,2001; 91-99
- VERMEIREN, W.J.M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P.A., Catalytic and thermodynamic approach of the ox reforming reaction of methane, Catalysis Today, v 13, p. 427-436, 1992.
- VERNON, P.D.F.; GREEN, M.L.H.; CHEETHAM, A.K.; ASHCROFT, A.T., Catalysis Letters, v 6, p.181, 1990.
- 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.
- WANG, D.; DEWAELE, O.; DE GROOTE, A.M.; 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.
- 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.
- WITT, P. M.; SCHIMIDT, L.D., Effect of Flow Rate on the Partial Oxidation of Methane and Ethane, Journal of Catalysis, v 163, p. 465-475, 1996.
- WU, X.; YANG, B.; WENG, D.; Effect of Ce-Zr mixed oxides on the thermal stability of transition aluminas at elevated temperature., Journal of Alloys and Compounds, v. 376, p. 241-245, 2004.
- YAO, H.C.; YU YAO, Y.F., Ceria in automotive Exhaust Catalysts., Journal of Catalysis, v 86, p. 254-265, 1984.
- YAO, M.H.; BAIRD, R.J.; KUNZ, F.W.; HOOST, T.E., An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia., Journal of Catalysis, v 166, p. 67-74, 1997.
- ZHU, T.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂, Applied Catalysis A :General, v 208, p. 403-417, 2001.
- ZOTIN, J. L. Caracterização de catalisadores por reações modelo. Anais do 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores, Editor: Professor Dílson Cardoso, p. 370-401, 2001.

APÊNDICE

METODOLOGIA DOS CÁLCULOS

✱ Testes Preliminares para Escolha da Alumina.

Valores de área específica BET obtidos para as diferentes condições de teste para as aluminas comerciais testadas.

Amostras	Área Específica (m ² /g)
Alumina Degusa	120
Alumina Degusa calc. 1000°C (mufla)	36
Alumina Degusa dopada com 1% de Ce e calc. 1000°C (fluxo de ar 100mL/min)	80
Boemita (Catapal A - Sasol)	280
Catapal A calc. 600°C por 6 h (mufla)	221
Catapal A calc. 800°C (industrialmente)	180
Catapal A calc. 600°C por 6 h (fluxo de ar 100mL/min)	80
Catapal A dopada com 1% de Ce e calc. 1000°C (mufla)	83
Catapal A calc. 600°C por 6 h (mufla) dopada com 1% de Ce e calc. 1000°C (fluxo de ar 100mL/min)	130
Catapal A calc. 800°C (industrialmente) dopada com 1% de Ce e calc. 1000°C (fluxo de ar 100mL/min)	130
Hidróxido de alumínio Alcoa	280
Hidróxido de alumínio Alcoa calc. 1000°C por 6 h (fluxo de ar 100mL/min)	34
Hidróxido de alumínio Alcoa dopado com 1% Ce calc. 1000°C por 6 h (fluxo de ar 100mL/min)	34

✱ Dopagem da Alumina

Considerações:

- Percentual de Ce = 1,0%
- Massa de alumina = 1,0 g
- Massa Molar do $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ = 548,23 g/gmol
- Pureza do $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ = 98,5%

$$0,01 = \frac{m_{\text{Ce}}}{m_{\text{Ce}} + 1}$$

$$m_{\text{Ce}} = 0,0101 \text{ g}$$

Massa do precursor:

$$548,23 \text{ g/gmol de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow 140,116 \text{ g/gmol de Ce}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow 0,0101 \text{ g de Ce}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 0,03952 \text{ g} \div 0,98 \text{ (pureza)}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 0,04033 \text{ g}$$

* Preparação dos catalisadores

Cálculo dos precursores:

Considerações:

- Percentual de $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2 = 19\%$
- Massa de alumina = 1,0 g
- Massa Molar do $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 548,23 \text{ g/gmol}$
- Massa Molar do $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 = 231,22 \text{ g/gmol}$
- Pureza do $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 98,5\%$
- Solução de $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2$ com 35% em peso

$$0,19 = \frac{m_{\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2}}{m_{\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2} + m_{\text{Alumina}}}$$

$$m_{\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2} = 0,2346 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de Ce: } 140,116 \text{ g} \times 0,50 = 70,058 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de Zr: } 91,224 \text{ g} \times 0,50 = 45,612 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de O}_2: 32,0 \text{ g} \times 1 = 32,0 \text{ g}$$

$$\underline{\hspace{1.5cm}}$$

$$147,67 \text{ g}$$

Percentual em Peso:

$$\% \text{Ce} = \frac{70,058}{147,67} = 0,4744$$

$$\% \text{Zr} = \frac{45,612}{147,67} = 0,3089$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{32,0}{147,67} = 0,2167$$

Cálculo da massa de Ce e de Zr na amostra:

$$m_{\text{Ce}} = 0,2346 \times 0,4744 = 0,1113 \text{ g}$$

$$m_{\text{Zr}} = 0,2346 \times 0,3089 = 0,0725 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0,2346 \times 0,2167 = 0,0508 \text{ g}$$

Massa dos precursores:

$$548,23 \text{ g/gmol de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow 140,116 \text{ g/gmol de Ce}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow 0,1113 \text{ g de Ce}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 0,4355 \text{ g} \div 0,98 \text{ (pureza)}$$

$$m \text{ de } \text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 0,4444 \text{ g}$$

$$231,22 \text{ g/gmol de } \text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 91,224 \text{ g/gmol de Zr}$$

$$m \text{ de } \text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 0,0725 \text{ g de Zr}$$

$$m \text{ de } \text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 = 0,1838 \text{ g} \div 0,35 \text{ (\% em peso)}$$

$$m \text{ de } \text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 = 0,05250 \text{ g}$$

✱ Caracterização dos Catalisadores

Redução à Temperatura Programada (RTP)

Calibração:

Volume do Loop: 100 μL

$$PV_{\text{Loop}} = N_{\text{Loop}} RT$$

$$N_{\text{Loop}} = 3,26 \mu\text{mols}$$

Como $H_2/Ar = 2,01$, N_{H_2} em um Loop:

$$N_{H_2} = 0,073 \mu\text{mols}$$

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

Com perfil de RTP do catalisador tornou-se possível o cálculo da área de consumo de H_2 .

Então com esta área:

$$\text{Área de calibração} \longrightarrow 0,073 \mu\text{mols}$$

$$\text{Área da RTP} \longrightarrow N_{H_2} \text{ consumido}$$

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

Além disso, dividindo-se os consumos obtidos por grama de catalisador pela massa do óxido de cério presente na amostra, pode-se obter o consumo de H_2 por grama de óxido de cério.

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.

$$\text{Área de calibração} \longrightarrow 0,19 \mu\text{L}$$

$$\text{Área da OSC} \longrightarrow N_{O_2} \text{ consumido}$$

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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com dispersões conhecidas, calculadas por quimissorção de hidrogênio. Assim, foi estabelecida uma relação entre dispersão e a taxa de reação:

$$\text{Dispersão (\%)} = \frac{r - 0,00363}{0,00388}$$

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 H_2 no saturador: 100 mL/min

Cálculo da dispersão:

Catalisador: 1,5% $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dopada calcinado a 1173 K.

Área do C_6H_{12} = 3376075,333

Área do C_6H_6 = 255589

Fatores de resposta:

C_6H_{12} = 1,01

C_6H_6 = 1,12

Áreas corrigidas:

$$\text{Área do } \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ corr.} = \frac{3376075,333}{1,01} = 3342648,845$$

$$\text{Área do } \text{C}_6\text{H}_6 \text{ corr.} = \frac{255589}{1,12} = 228204,4643$$

$$\text{Área Total} = \text{Área do C}_6\text{H}_{12} \text{ corr.} + \text{Área do C}_6\text{H}_6 \text{ corr.} = 3570853,309$$

$$\% \text{ C}_6\text{H}_{12} = 93,6$$

$$\% \text{ C}_6\text{H}_6 = 6,4 \text{ (conversão do ciclohexano)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} = 13,2 \\ P_{\text{H}_2} + P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 1 \text{ atm} \end{array} \right\} P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0,0704 \text{ atm}$$

$$C_{A0} = \frac{P}{RT} = \frac{0,0704}{82,05 \cdot 273} = 3,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0 = 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot 200 = 6,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_B = X_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \cdot F_{A0} = 0,064 \cdot 6,28 \cdot 10^{-4} = 4,02 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_{B0} - F_B + r \cdot w = 0$$

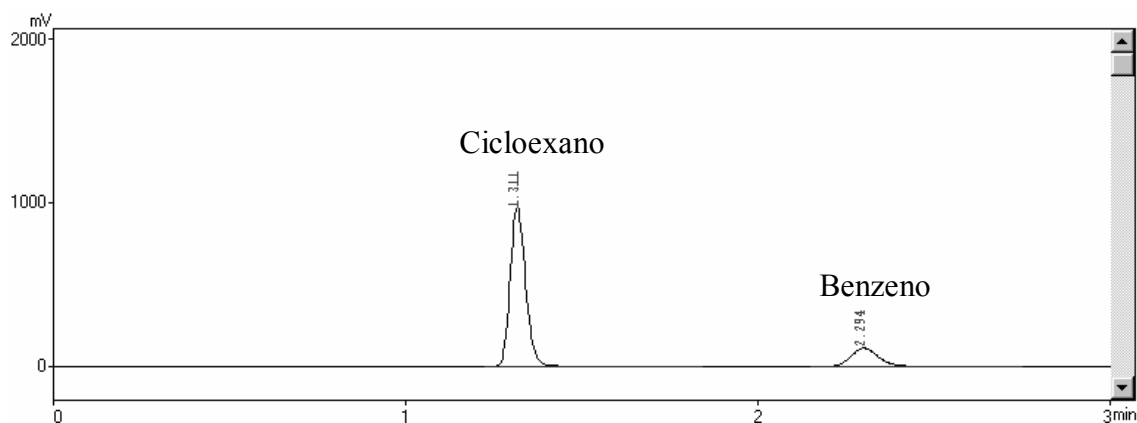
$$F_B = r \cdot w$$

$$r = \frac{F_B}{w} = \frac{4,02 \cdot 10^{-5}}{0,0102} = 3,94 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 0,2364 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}$$

Assim,

$$\text{Dispersão (\%)} = \frac{0,2364 - 0,00363}{0,00388} = 59,9\%$$

Cromatograma Típico:



Testes Catalíticos

Condições Cromatográficas:

- Temperatura do detetor de condutividade térmica: 523 K
- Temperatura do injetor: 523 K
- Tipo de coluna: Carboxen 1010, comprimento 30 m

Programação da temperatura da coluna:

- 323 K durante 7,5 min;
- Aquecimento a 473 K (20K/min);
- 473 K durante 5 min;
- Gás de Arraste: Ar (25mL/min)

Cromatograma Típico:

