

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DO TEOR DE CeO₂ EM CATALISADORES
DE Pt/CeO₂-Al₂O₃ PARA AS REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA DO METANO**

Ana Cláudia Sousa Fonseca Santos

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

São Carlos- SP
2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DO TEOR DE CeO₂ EM CATALISADORES
DE Pt/CeO₂-Al₂O₃ PARA AS REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA DO METANO**

Ana Cláudia Sousa Fonseca Santos

Orientador: José Maria Correa Bueno

São Carlos- SP
2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237et

Santos, Ana Cláudia Sousa Fonseca.

Efeito do teor de CeO_2 em catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ paraas reações de oxidação parcial e reforma do metano / Ana Cláudia Sousa Fonseca. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

147 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Catálise. 2. XPS. 3. Platina. 4. Reforma autotérmica. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

Um dia Você Aprende que...

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma.

Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que você mesmo pode ser;

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser e que o tempo é curto;

E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão e que ser flexível, não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências;

Aprende que paciência requer muita prática;

Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiências que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou;

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado;

Aprende que o tempo não é algo que se possa voltar atrás.

E você aprende que realmente pode suportar que é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre foi a minha força em tudo que prontifiquei a fazer;

Aos meus pais Cleide e Osvaldo pelo amor, carinho e confiança;

Ao meu orientador José Maria Corrêa Bueno pela paciência e por tudo que aprendi;

A Pesquisadora Sonia Damyanova pelas sugestões e análises de XPS e DRS.

Ao Dr. Fábio B. Noronha do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelos testes de estabilidade da reação de oxidação parcial;

Ao Prof. Dr Fábio B. Passos da Universidade Federal Fluminense pelas análises de OSC e desidrogenação do cicloexano;

A Prof. Dra Clélia Mara de Paula Marques do departamento de Química-UFSCar pela amizade e por permitir o uso do laboratório;

Ao LIEC-UFSCar pelas análises de DRX;

Ao Prof. Dr Everaldo C.C. Araújo pela disponibilidade em ajudar sempre;

Ao Bene pelas aulas de XPS e FTIR-CO e o mais importante, pelo carinho e presença em todos os momentos;

Ao graduando Guilherme pela ajuda nos testes catalíticos;

Ao Heltinho pelas palavras ditas sempre no momento certo;

Aos meus queridos amigos André, Conceição, Joelmir, Lílian, Natália e Sania pela amizade, cumplicidade e as boas risadas;

Aos amigos e colegas do laboratório, Adriana, Carlos, Cássia, Graciela, Janete, Kleper e Leandro.

Ao Ademir da vidraria do DQ-UFSCar pelo pronto socorro quando o reator quebrava;

Ao Espanhol pelo suporte técnico;

Ao Oscar pela ajuda na preparação da linha de reação;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.2- Combustão total do metano.....	4
2.3- Reforma do metano com CO ₂	6
2.4- Reforma a vapor do metano.....	10
2.5- Oxidação parcial do metano.....	13
2.6. Reforma autotérmica do metano.....	26
2.7- Estrutura dos metais.....	29
2.8- O CeO ₂ e sua aplicação em catálise.....	30
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1- Reagentes utilizados.....	45
3.2- Preparação dos catalisadores.....	45
3.2.1- Preparação do suportes.....	45
3.2.2- Preparação das amostras Pt/CeO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	46
3.3- Caracterização dos catalisadores.....	47
3.3.1- Análise Química.....	47
3.3.2- Área Superficial Específica e volume total de poros (BET).....	47
3.3.3- Difração de Raios X (DRX).....	48
3.3.4- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (DRS).....	49
3.3.5- Redução a temperatura programada (TPR).....	50
3.3.6- Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	51
3.3.7- Reação de desidrogenação do cicloexano.....	52
3.3.8- Medida da Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	54
3.4- Testes de atividade catalítica.....	55

3.4.1- Redução das amostras.	55
3.4.2- Equipamento utilizado.....	55
3.4.3 - Análise dos efluentes.....	56
3.4.4- Reação catalítica.....	58
3.4.4.1- Oxidação parcial do CH ₄	58
3.4.4.2- Reforma a vapor do CH ₄	60
3.4.4.3- Reforma autotérmica do CH ₄	61
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1- Análise Química.....	63
4.2. Área superficial específica e volume de poros.....	64
4.3- Difração de raios X.....	66
4.4- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível.....	72
4.5- Redução à temperatura programada (TPR).....	74
4.6- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).....	79
4.7- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	81
4.8- Desidrogenação do cicloexano.....	90
4.9- Resultados de atividade catalítica.....	94
4.9.1- Oxidação parcial do CH ₄	94
4.9.2- Reforma a vapor do CH ₄	103
4.9.2.1- Reforma a vapor do CH ₄ utilizando razão H ₂ O/CH ₄ = 3.....	104
4.9.2.2- Reforma a vapor do CH ₄ utilizando razão H ₂ O/CH ₄ = 2.....	106
4.9.2.3- Reforma a vapor do CH ₄ utilizando razão H ₂ O/CH ₄ = 0,5.....	113
4.9.3- Reação de reforma autotérmica do CH ₄	117
4.9.3.1- Reação de reforma autotérmica do CH ₄ (Condição 1).....	117
4.9.3.2- Reação de reforma autotérmica do CH ₄ (Condição 2).....	122
4.9.3.3- Estudo comparativo das condições 1 e 2 utilizadas na reação da reforma autotérmica do CH ₄	127
5- CONCLUSÃO.....	134
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	136
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

RESUMO

O efeito do teor de CeO_2 em catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi investigado. Os catalisadores de Pt suportados no óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 1, 3, 6, 12 e 20 % de CeO_2 foram preparados pelo método de impregnação. As amostras foram preparadas contendo 1% em peso de Pt. Os catalisadores foram caracterizados por medida da área superficial (BET), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (DRS), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), reação de desidrogenação do cicloexano e medida da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Os resultados de BET mostraram que a céria promoveu a estabilização da área superficial da alumina nas amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para teores de $\text{CeO}_2 \leq 6\%$. Os resultados de DRX revelaram que nas amostras contendo mais de 6% de CeO_2 , a estrutura fluorita da céria é detectável. Os dados de TPR indicaram que a presença de Pt promoveu a redução da céria em região de menor temperatura em relação ao suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com o aumento do teor de CeO_2 tem-se o aumento no valor de OSC. Os testes de atividade para as reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica do metano revelaram que a atividade dos catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi dependente do teor de CeO_2 . Os catalisadores com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ apresentaram alta atividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. Essa alta estabilidade foi atribuída a uma combinação das propriedades como a presença da estrutura fluorita do CeO_2 e diferentes valores de OSC. Embora a estrutura superficial da Pt não tenha apresentado um papel determinante para a elevada estabilidade dos catalisadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$, as diferentes estruturas da Pt podem mostrar diferentes velocidades para a ativação do metano resultando em uma maior eficiência na remoção de carbono da superfície do metal tornando os sítios de Pt disponíveis para a reação.

ABSTRACT

The effect of CeO₂ loading in Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts was investigated. Pt catalysts supported on mixed CeO₂-Al₂O₃ carriers with different CeO₂ loading 1, 3, 6, 12, 20 wt.% were prepared by incipient wetness impregnation method. For all samples, the Pt content was about 1 wt.%. The catalysts were characterized by S_{BET}, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), reaction of dehydrogenation of cyclohexane and oxygen storage capacity (OSC) measurements. S_{BET} results showed that the ceria promoted the stabilization of the superficial area of the alumina in samples of CeO₂-Al₂O₃ with low CeO₂ content ($\leq 6\%$). XRD showed the formation of nanocrystallites of ceria on alumina surface when the amount of CeO₂ was higher than 6 wt.%. TPR patterns indicated that the presence of Pt promoted the reduction of CeO₂ in lower temperature than what was observed for the CeO₂-Al₂O₃ supports. The increase of CeO₂ loading lead to an increment in the OSC. The results for the reactions of partial oxidation, steam reforming and autothermal reforming of methane revealed that the activity of Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts was dependent of the CeO₂ loading. Pt catalyst with CeO₂ loading higher than 12 wt.% exhibited the highest specific activity and stability for partial oxidation of methane. This high stability was attributed to a combination of the properties as the presence of the CeO₂ fluorite structure and different OSC values. Although the superficial structure of Pt did not show a decisive role for the high stability of Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts with CeO₂ loading higher than 12 wt.%, the different Pt morphologies can show different rates for methane activation resulting in a better performance of surface carbon removal and therefore making more Pt sites available to the reaction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores de conversão e atividade (TOF) para os catalisadores de 1% Rh suportados	9
Tabela 2.2: Descrição dos catalisadores utilizados e área superficial.....	22
Tabela 2.3: Dados de atividade dos catalisadores suportados em Rh para a oxidação parcial do metano. Temperatura do forno = 750°C	24
Tabela 2.4: Dados de atividade para 0,5%Pt/CeO ₂ e 0,5%Pt/Al ₂ O ₃ . m=50 mg, Razão de alimentação: CH ₄ :O ₂ = 1,8-2, He: CH ₄ = 8,5. Vazão total = 50 ml/min	43
Tabela 4.1: Resultados de análise química obtidos por ICP.	63
Tabela 4.2: Resultados de área superficial específica e volume de poros para os suportes de CeO ₂ -Al ₂ O ₃	64
Tabela 4.3: Resultados de área superficial específica e volume de poros para as amostras de Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	66
Tabela 4.4. Valores de tamanho de cristais (D _{DRX}).	71
Tabela 4.5: Valores de OSC.....	80
Tabela 4.6: Energia de ligação e razão atômica superficial para os catalisadores Pt/CeO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ obtidas por análise de XPS.	83
Tabela 4.7: Resultados de dispersão de Pt obtidos da reação de desidrogenação do cicloexano.....	91
Tabela 4.8: Valores de TOF de CH ₄ . Vazão de alimentação: 60 ml/min, massa de catalisador = 50 mg.	95
Tabela 4.9: Energia de ativação aparente e TOF _{CH₄} a 773 K. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 3, massa de catalisador= 100 mg.	104
Tabela 4.10: Velocidade específica de CH ₄ (mol CH ₄ /gPt.h) para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	107
Tabela 4.11: Razão H ₂ /CO para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	112
Tabela 4.12: Razão H ₂ /(CO + CO ₂) para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	113

Tabela 4.13: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 773 K utilizando a condição 1 ($O_2/CH_4= 0,25$; $H_2O/CH_4= 2,5$).	118
Tabela 4.14: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 1073 K utilizando a condição 1 ($O_2/CH_4= 0,25$; $H_2O/CH_4= 2,5$).	121
Tabela 4.15: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 773 K para a condição 2 ($O_2/CH_4= 0,5$; $H_2O/CH_4= 0,65$).	123
Tabela 4.16: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 1073 K para a Condição 2 ($O_2/CH_4= 0,5$; $H_2O/CH_4= 0,65$).	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo para a reação de reforma do metano com CO ₂ proposto por van KEULEN e colaboradores.....	8
Figura 2.2: TOF de CH ₄ para a reação direta na reação de reforma do metano com CO ₂ (a) e H ₂ O (b) em função da dispersão de metal para diferentes suportes: (▲) ZrO ₂ , (●) γ-Al ₂ O ₃ , (◇) ZrO ₂ -CeO ₂ (○) MgO-(a), (◆) MgO	12
Figura 2.3: Perfil de temperatura do leito catalítico a diferentes razões CH ₄ /CO ₂ sobre catalisadores de LiLaNiO/γ-Al ₂ O ₃ . CH ₄ /O ₂ = 2, T= 850 °C.	18
Figura 2.4: Difratoograma dos catalisadores estudados: (+) γ-Al ₂ O ₃ ; (○) κ-Al ₂ O ₃ ; (ˆ) α-Al ₂ O ₃	23
Figura 2.5: Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) de monocristais de metais com estrutura tipo cúbico de face centrada	30
Figura 2.6: célula unitária cúbica de face centrada do CeO ₂ com estrutura fluorita.....	31
Figura 2.7: Espectro de XPS da região do Ce 3d para o CeO ₂	33
Figura 2.8: Espectro de XPS na região Ce 3d para CeAlO ₃ /Al ₂ O ₃ (a) e CeO ₂ (b)	34
Figura 2.9: Espectros FTIR-CO adsorvido sobre os catalisadores de Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂ a 500 °C, (a) Pt/Al ₂ O ₃ , (b) 0,5, (c) 1, (d) 3, e (e) e (f) 12% de CeO ₂	38
Figura 2.10: Método de conversão direta do CH ₄ a gás de síntese utilizando o método redox da CeO ₂	40
Figura 2.11: Taxa de formação de H ₂ e CO na presença de diferentes aditivos.s/ad representa sem aditivos, ou seja apenas CeO ₂	41
Figura 3.1: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.....	55
Figura 4.1: Difratoogramas das amostras de CeO ₂ (a), Al ₂ O ₃ (b) e CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂ calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B): 1 (c); 3 (d); 6 (e); 12 (f) e 20 (g) % de CeO ₂	67

Figura 4.2: Difractogramas das amostras de Pt/CeO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂ calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B). (A): Pt/CeO ₂ (a); Pt/Al ₂ O ₃ (b); 1 % (c); 3 % (d); 6 % (e); 12 % (f); 20 % (g); 20 % reduzida a 773 K (h). (B): 3 % (a); 12 % (b); 20 % (c); 20 % reduzida a 1173 K (d).	70
Figura 4.3: Espectros de reflectância difusa na região UV-Vis para as amostras de Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/CeO ₂ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂	73
Figura 4.4: Perfil de TPR para as amostras CeO ₂ e CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com 1, 3, 6, 12 e 20 % de CeO ₂ calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B).	75
Figura 4.5: Perfil de TPR para as amostras de Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/CeO ₂ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinadas a 773 K (linhas contínuas) e 1173 K (linhas pontilhadas).....	77
Figura 4.6: Espectros de XPS na região de Pt 4d para o CeO ₂ e para as amostras de Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂	82
Figura 4.7: Espectros de XPS na região de Ce 3d para o CeO ₂ e para as amostras de Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂	86
Figura 4.8: Espectros de XPS na região de O 1s para a Al ₂ O ₃ , CeO ₂ e para as amostras de Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ com diferentes teores de CeO ₂	89
Figura 4.9: Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para os suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/3CeAl, (+) Pt/12CeAl.	96
Figura 4.10: Seletividade para H ₂ em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/ 3CeAl, (+) Pt/12CeAl	97
Figura 4.11: Seletividade para CO em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/ 3CeAl, (+) Pt/12CeAl	98
Figura 4.12: Seletividade para CO ₂ em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/ 3CeAl, (+) Pt/12CeAl.....	98

Figura 4.13: Rendimento de H ₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	109
Figura 4.14: Rendimento de CO em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce,(●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	110
Figura 4.15: Rendimento de CO ₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce,(●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.....	111
Figura 4.16: Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 0,5, T= 1023 K, m= 100 mg.	114
Figura 4.17: Rendimento de H ₂ em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H ₂ O/CH ₄ = 2, m= 100 mg.	114
Figura 4.18: Rendimento de CO em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl.	115
Figura 4.19: Rendimento de CO ₂ em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl.	115
Figura 4.20: Distribuição do rendimento de H ₂ ,CO e CO ₂ em função do teor de CeO ₂ utilizando a condição 1 na temperatura de 773 K. (O ₂ /CH ₄ = 0,25; H ₂ O/CH ₄ = 2,5).	120
Figura 4.21: Distribuição do rendimento de H ₂ , CO e CO ₂ em função do teor de CeO ₂ utilizando a condição 1 na temperatura de 1073 K. (O ₂ /CH ₄ = 0,25; H ₂ O/CH ₄ = 2,5).	122
Figura 4.22: Distribuição do rendimento de H ₂ , CO e CO ₂ em função do teor de CeO ₂ utilizando a condição 1 (O ₂ /CH ₄ = 0,25; H ₂ O/CH ₄ = 2,5), T= 773 K. .	124

Figura 4.23: Distribuição do rendimento de H ₂ , CO e CO ₂ em função do teor de CeO ₂ na Condição 2 (O ₂ /CH ₄ = 0,5; H ₂ O/CH ₄ = 0,65), T= 1073 K.	125
Figura 4.24: Rendimento de CO, H ₂ e CO ₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para Pt/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	127
Figura 4.25: Rendimento de CO, H ₂ e CO ₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para Pt/1CeO ₂ -Al ₂ O ₃	128
Figura 4.26: Rendimento de CO, H ₂ e CO ₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para Pt/Al ₂ O ₃	129
Figura 4.27: Entalpia de reação em função da temperatura para os catalisadores de Pt/CeO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ utilizando a condição 1 (O ₂ /CH ₄ = 0,25; H ₂ O/CH ₄ = 2,5).	131
Figura 4.28: Entalpia de reação em função da temperatura para os catalisadores de Pt/CeO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ e Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ utilizando a condição 2 (O ₂ /CH ₄ = 0,5; H ₂ O/CH ₄ = 0,65).	132

1- INTRODUÇÃO

Atualmente pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de se utilizar o gás natural na produção de hidrogênio para uso em célula a combustível com a finalidade de geração de energia [1, 2]. Outro grande interesse na utilização de gás natural é a produção de combustíveis líquidos em substituição ao petróleo, os quais seriam obtidos a partir do gás de síntese. O gás natural está constituído principalmente por metano, normalmente em torno de 90% molar sendo outros restantes N_2 , CO_2 , H_2S , H_2O e outros componentes minoritários. Os combustíveis obtidos da conversão do metano são produtos de grande qualidade, pois se pode eliminar o enxofre antes de se iniciar o processo e o conteúdo de nitrogênio é mínimo.

O aproveitamento do metano para a produção de combustíveis líquidos via gás de síntese é um dos temas que tem assumido grande importância nos últimos anos. O gás de síntese a ser empregado neste processo deve apresentar uma razão H_2/CO entre 1 e 2, muito abaixo do obtido pela reforma a vapor.

Em geral, as tecnologias para a produção de H_2 através do metano são baseadas em um dos três processos: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. A reação de reforma a vapor do metano é o processo mais antigo e utilizado. Sua característica está em produzir uma razão H_2/CO em torno de 3 sendo importante para processos que requerem alimentação rica em H_2 como a síntese de amônia. Entretanto a reação de reforma a vapor possui a desvantagem de requerer muita energia no processo por ser uma reação altamente endotérmica [3].

Atualmente, as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano têm mostrado muito interesse, pois essas reações requerem menor energia para conduzir o processo.

A maior dificuldade das reações para a produção de gás de síntese é obter catalisadores que sejam seletivos para H₂ e CO ao mesmo tempo que sejam resistentes à deposição de carbono. Os catalisadores utilizados industrialmente são a base de Ni suportados em Al₂O₃, La₂O₃-Al₂O₃ e MgO-Al₂O₃. Embora estes catalisadores sejam bastante ativos, existe ainda hoje um grande esforço no sentido da estabilização destes catalisadores em busca de se obter uma maior resistência à deposição de carbono.

O uso de metais nobres como Pt, Pd, Rh e Ru têm sido extensivamente investigado por apresentar alta atividade e seletividade para CO e H₂. Conforme seja a interação entre o metal e o suporte, determinado metal pode desempenhar um importante papel na atividade catalítica e na resistência à deposição de carbono.

A céria apresenta propriedades bem características como suporte podendo afetar a dispersão dos metais e promover a redução e oxidação dos metais nobres [4]. Além disso, possui uma propriedade importante de estocar oxigênio e ativar moléculas como CO₂ e CH₄. A utilização da céria como suporte para catalisadores apresenta a desvantagem de apresentar baixa área superficial. Assim, a utilização do óxido misto CeO₂-Al₂O₃ permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de elevada área superficial da alumina com as propriedades da céria.

Embora muitas pesquisas têm sido realizadas utilizando a céria como suporte [4], alguns pontos ainda não estão muito claros. Dentre eles é compreender de que forma a presença de diferentes teores de CeO_2 nos catalisadores contendo o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ influencia nas propriedades do suporte e do metal e verificar se essas propriedades são relevantes na atividade e estabilidade das reações.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar os catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e investigar o efeito do teor da céria nas propriedades catalíticas para a reação de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica do metano.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações da literatura, importantes na realização deste trabalho.

2.2- Combustão total do metano.

A reação de combustão total do metano, equação (2.1), tem sido extensivamente estudada e sua importante aplicação tem sido na diminuição de emissão de metano do gás natural em veículos automotivos que seria emitido na atmosfera [5].



Essa reação pode ser realizada em presença de metais nobres ou óxidos de metais de transição com NiO. A principal vantagem dos metais nobres sobre os óxidos de metais de transição é sua superior atividade que os tornam melhores para se trabalhar com baixa temperatura de ignição. Entretanto, os óxidos de metais de transição são muito mais resistentes a temperaturas elevadas [6].

Entre os metais nobres, Pd e Pt são os mais estudados. É bem conhecido que em presença de oxigênio, Pd e Pt exibem diferentes reatividades [5]. Na presença de oxigênio, Pd e Pt se oxidam em seus óxidos PdO e PtO₂ respectivamente. PdO se forma aproximadamente entre 300 e 400°C sendo estável em ar em pressão atmosférica até temperatura de 700°C. Acima desta temperatura, a espécie estável é Pd metálico. Ao contrário, PtO₂ é altamente instável. Comparado a PdO, ele se decompõe em temperatura muito menor, em

torno de 400°C. Além disso PtO_2 é muito volátil e essa propriedade é freqüentemente considerada para explicar a reconstrução da Pt superficial na presença de oxigênio voltando ao seu estado de Pt metálico [5].

Alguns estudos têm mostrado que certas reações são sensíveis ao tamanho de partícula metálica ou a sensibilidade a estrutura cristalográfica. HICKS e colaboradores [7] estudaram o efeito da estrutura dos catalisadores de Pd e Pt no valor de TOF para a oxidação do metano em condições ricas em oxigênio ($\text{O}_2:\text{CH}_4=2$). O valor de TOF para os catalisadores de Pt variou sobre uma grande faixa conforme fosse a estrutura do metal na superfície. Dois tipos de Pt estavam presentes, uma fase dispersa e uma fase cristalina as quais foram identificadas por infravermelho de CO. Nestas condições, a fase dispersa foi convertida a PtO_2 enquanto que a cristalina estava coberta por oxigênio adsorvido. A atividade do metano foi dependente do tamanho da partícula de Pt. No caso de catalisadores de Pd suportados, o TOF dependeu do tamanho da partícula. A sensibilidade a estrutura foi relacionada às diferenças de reatividade do oxigênio adsorvido na superfície desses metais.

EGUCHI e ARAI [8] estudaram o efeito do suporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-36\%NiO}$, SnO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos catalisadores de Pd para a reação de combustão total do metano. Os resultados indicaram que o tamanho de partícula do paládio foi afetado pela interação com o suporte. Os resultados de DRX e TEM mostraram que PdO estava mais disperso em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-36\%NiO}$ e SnO_2 do que em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os pequenos cristais de PdO levaram a uma maior atividade catalítica em comparação ao catalisador Pd/ Al_2O_3 .

RIBEIRO e colaboradores [9] estudaram a influência de diferentes tamanhos de partículas de Pd suportados em ZrO_2 , Al_2O_3 e $Si-Al_2O_3$. O tamanho de partícula de Pd variou de 2 a 130 nm. Os valores de TOF calculados variaram no intervalo de 2×10^{-2} a 8×10^{-2} . Os autores concluíram que a reação de oxidação total do metano foi insensível a estrutura. Do mesmo modo, BALDWIN e BURCH [10] também não encontraram nenhuma relação no tamanho de partículas de Pd e o valor de TOF ao estudarem catalisadores de Pd/ AlO_3 .

2.3- Reforma do metano com CO_2

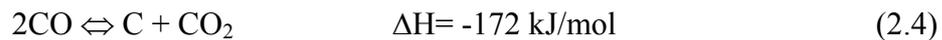
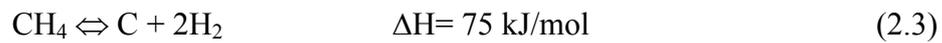
A reação de reforma do metano com CO_2 (reação 2.2) tem sido motivo nos últimos anos de grande interesse por parte dos pesquisadores devido a sua contribuição ambiental no que diz respeito ao consumo de gases responsáveis parcialmente pelo aquecimento global do planeta. Além disso, possui uma relação $H_2/CO = 1$, apropriada para a produção de metanol, ácido acético e formaldeído.



Metais não nobres com ferro, cobalto, níquel e metais nobres com ródio, rutênio, paládio, irídio e platina sobre vários suportes são normalmente usados na reação de reforma do metano com CO_2 .

EDWARDS e MAITRA [11] mostraram que dependendo de uma faixa ampla de condições de operação, reações paralelas podem ocorrer juntamente com a reação de reforma seca (2.2). Dessa forma, a formação de carbono pode ocorrer

devido a reação de craqueamento do metano, reação (2.3) e pela reação de Boudouard, reação (2.4):



Outras reações como a (2.5) denominada reação reversa do deslocamento gás-água (reversa da *shift*) e a (2.6) podem também ocorrer de forma a influenciar no produto final:



Muitos estudos têm sido realizados a fim de esclarecer os mecanismos envolvendo a reação de reforma do metano com CO_2 . Um mecanismo sugerido por van KEULEN e colaboradores [12] para o catalisador Pt/ ZrO_2 é a decomposição do metano em Pt produzindo carbono e hidrogênio adsorvido. Esse hidrogênio adsorvido pode dessorver em H_2 ou H_2O e o CO_2 pode dissociar no catalisador produzindo espécies de oxigênio e CO. O carbono adsorvido reage com o oxigênio adsorvido para produzir CO. Na Figura 2.1 tem-se um esquema do mecanismo proposto.

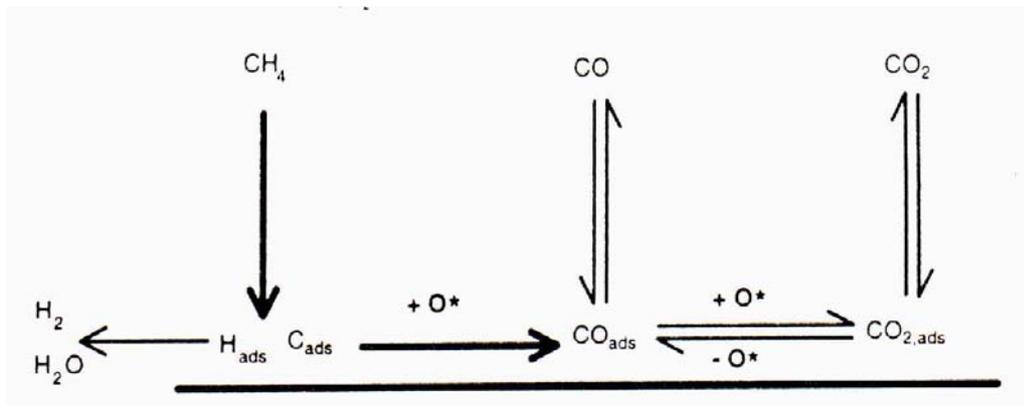


Figura 2.1: Mecanismo para a reação de reforma do metano com CO_2 proposto por van KEULEN e colaboradores [12].

ERDÖHELYI e colaboradores [13] e ROSTRUP-NIELSEN e BAK HANSEN [14] propuseram um mecanismo baseado na adsorção do metano e dióxido de carbono. Enquanto o metano se decompõe na superfície do sítio formando espécies CH_x e H_2 , o dióxido de carbono se decompõe por adsorção dissociativa em CO e oxigênio adsorvido. Em seguida, o oxigênio adsorvido reage com espécies CH_x para formar H_2 e CO .

Diante dos diferentes mecanismos propostos, é de se esperar que o efeito do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma do metano com CO_2 também promova controvérsias.

NAKAMURA e colaboradores [15] estudaram a influência do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma com CO_2 utilizando misturas de Rh/SiO_2 com MgO , Al_2O_3 , TiO_2 e K/SiO_2 . Eles concluíram que a atividade específica foi significativamente influenciada pela natureza do suporte. Neste caso, o papel do suporte na atividade foi acelerar a dissociação do CO_2 .

BRADFORD e VANNICE [16] utilizando diferentes metais suportados em TiO_2 e SiO_2 também concordaram em dizer que a atividade foi fortemente influenciada pela natureza do suporte.

MARK e MAIER [17] em catalisadores de Ir e Rh não encontraram nenhuma evidência da influência do suporte. Eles afirmaram que a conversão de CH_4 aumenta com o aumento da superfície metálica, enquanto os valores de TOF calculados para os vários catalisadores permanecem constantes dentro dos limites dos erros experimentais. Nenhuma correlação da atividade catalítica com as propriedades físicas do suporte foi detectada. A atividade dependeu somente do tamanho da partícula metálica. A influência do suporte na reação se limita apenas a afetar a dispersão do metal durante a preparação do catalisador e estabilizar essa dispersão durante o uso. Na Tabela 2.1 estão descritos os resultados de atividade dos catalisadores de Rh.

Tabela 2.1: Valores de conversão e atividade (TOF) para os catalisadores de 1% Rh suportados [17].

Suporte	Dispersão (%)	$X_{\text{CH}_4}(\%)$	$\text{TOF}_{\text{CH}_4} (\text{s}^{-1})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	28	53	$1,1 \pm 0,4$
ZrO_2	16	26	$0,9 \pm 0,7$
SiO_2	8	16	$1,2 \pm 1,2$
$\text{ZrO}_2(5\%)/\text{SiO}_2$	25	46	$0,7 \pm 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3(5\%)/\text{SiO}_2$	5	14	$2,0 \pm 3,0$
TiO_2	17	35	$1,3 \pm 0,8$
$\text{TiO}_2(5\%)/\text{SiO}_2$	11	29	$1,2 \pm 0,0$

Segundo FERREIRA-APARÍCIO e colaboradores [18] essas controvérsias indicam que muitos fatores contribuem para a mudança da atividade específica para um determinado catalisador. A natureza do metal, como também do suporte, a interação metal-suporte, as condições de reação, faixa de temperatura ou de pressão, resultam em diferentes performances e diferentes cinéticas para cada um dos catalisadores.

2.4- Reforma a vapor do metano.

A reforma a vapor do metano (reação 2.6) é amplamente utilizada na produção de hidrogênio [19]:



Na ausência de catalisador, como a reação da reforma a vapor é altamente endotérmica, esta deve ser operada a altas temperaturas (maior do que 1073 K) e uma grande quantidade de energia é consumida para que esta reação ocorra.

A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de H_2O por mol de metano, contudo um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Para as plantas industriais alimentadas com gás natural uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5-3,0$ é utilizada [19, 20].

Catalisadores de Ni são os mais utilizados para esta reação em especial Ni/ Al_2O_3 . De grande abundância, alta conversão na reação e baixo custo, o principal problema desse metal é a suscetibilidade a formação de carbono. Muitos estudos, entretanto, são realizados a fim de minimizar esse efeito. Dentre eles, o

uso de óxidos de cálcio e magnésio que são utilizados para aumentar a resistência à formação de carbono.

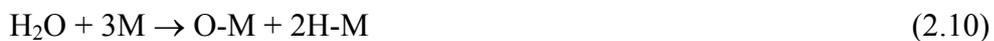
Um outro procedimento para diminuir a formação de carbono é trabalhar em excesso de vapor, porém isso implica em um consumo maior de energia.

O mecanismo proposto para a reação de reforma a vapor foi citada por QIN e colaboradores [21] é a seguinte:

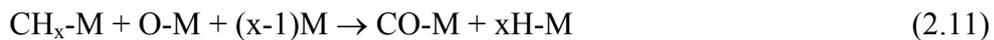
1. Ativação do metano



2. Decomposição do H₂O



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



Muitos trabalhos na literatura envolvendo a reação de reforma a vapor do metano são baseados em catalisadores de Ni, sendo que o principal objetivo tem sido em desenvolver catalisadores que aumentem a estabilidade do Ni.

Assim como na reação de reforma do CH₄ com CO₂, a influência do suporte na atividade catalítica da reforma a vapor do CH₄ tem sido contestada.

WEI e colaboradores [22] mostraram recentemente que os valores de TOF para as reações de reforma do CH_4 com CO_2 e H_2O não dependem da natureza do suporte. A quebra da ligação C-H nas reações de reforma seria exclusivamente realizada pelo metal não sendo afetada pela presença dos co-reagentes (CO_2 e H_2O). Assim, foi verificado que a atividade específica de CH_4 (TOF_{CH_4}) aumentou com o aumento da dispersão de Pt, Rh, Ru e Ir, mas não foi influenciada pelo suporte (ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$) como pode ser observado na Figura 2.2.

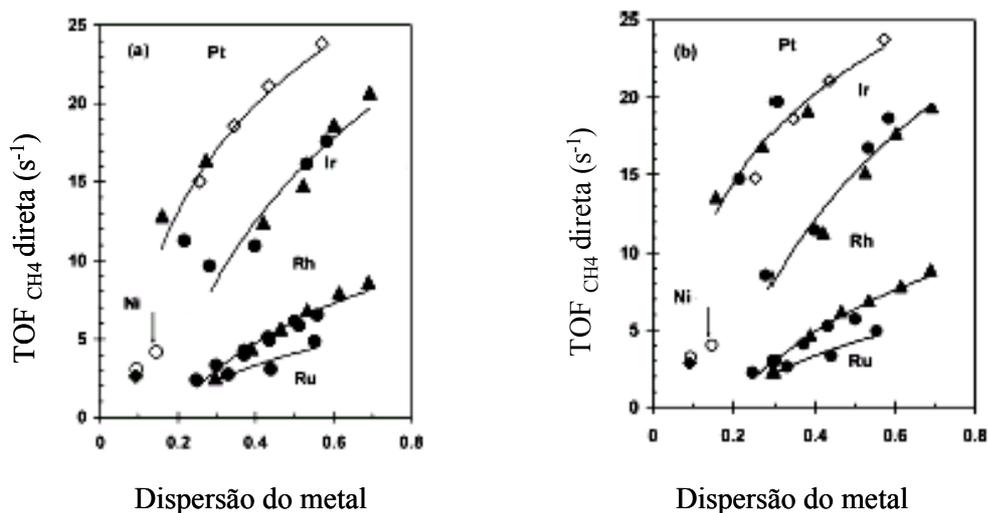


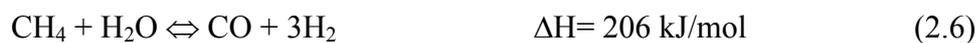
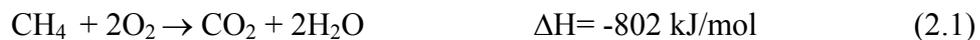
Figura 2.2: TOF de CH_4 para a reação direta na reação de reforma do metano com CO_2 (a) e H_2O (b) em função da dispersão de metal para diferentes suportes: (▲) ZrO_2 , (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◇) $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (○) MgO(a) , (◆) MgO [22].

2.5- Oxidação parcial do metano.

A oxidação parcial do CH₄, reação (2.7), tem como principal característica o fato de apresentar uma razão H₂/CO mais favorável para processos como a produção de metanol e a síntese de Fischer-Tropsch [23].



Na literatura é sugerido que o mecanismo da reação de oxidação parcial do CH₄ envolve dois passos. No primeiro passo ocorre a reação de combustão total do CH₄ produzindo CO₂ e H₂O (reação 2.1) enquanto que no segundo passo, CH₄ não reagido produz gás de síntese através das reações de reforma com CO₂ (reação 2.2) e H₂O (reação 2.4).



Uma vez que a reação de reforma a vapor do CH₄ é fortemente influenciada pela reação do deslocamento gás-água (shift), esta reação também pode ocorrer:



Entretanto, um mecanismo de oxidação parcial direta (mecanismo de um passo) também é sugerido, quando se trabalha em determinadas condições como, por exemplo, em altas temperaturas de reação e maiores velocidades espaciais.

Um estudo revelou que em torno de 473 K, o H₂ é formado pela quimissorção do metano estando as espécies CH_x (X= 1, 2, 3) presentes na superfície a esta temperatura. Isso implica que o H foi mais fácil de se combinar e desorver da superfície do catalisador do que o CH_x. Nesta fase de quimissorção, a espécie CH_x remanescente, ou recombina com o H 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. Uma vez que o CO é bastante estável, não há dúvida em dizer que o oxigênio adsorvido, O_{ad}, é a melhor espécie para reagir com o grupo CH_x adsorvido. Se há uma quantidade suficiente de O_{ad}, o gás de síntese será produzido [21].

Na reação de oxidação parcial, o O_{ad} provem da dissociação do O₂. Assim o mecanismo de um passo para a oxidação parcial do metano pode ser descrito da seguinte forma (M se refere ao sitio metálico) [21]:

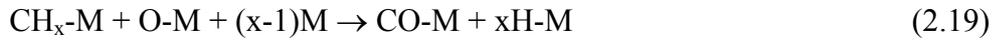
1. Ativação do metano.



2. Decomposição do O₂.



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



A reação (2.19) consumindo O-M está envolvida na etapa determinante da reação. Isso se deve ao fato de que o oxigênio adsorvido (O_{ad}) pode se dessorver da superfície formando oxigênio gasoso atômico (O_g) que é muito mais reativo e menos seletivo do que O_{ad} sendo responsável pela oxidação total do metano produzindo CO₂ e H₂O.

Desta forma, a oxidação parcial pode proceder através dos mecanismos de um e dois passos; a predominância de cada mecanismo é dependente da intensidade da ligação O-metal.

Em suma, pode-se dizer que a ativação do metano é de vital importância e isso pode ser realizado muito bem pelos metais nobres. A reatividade do O_{ad} é efetuada pela ligação O-metal. Por sua vez, a ligação O-metal está envolvida em duas funções para produção do gás de síntese. A primeira, na formação da ligação O-metal pela decomposição do O₂ e a segunda, na decomposição de O-metal para formar CO com CH_x. Para a primeira função, uma forte ligação O-metal é necessária a fim de suprir a energia para a decomposição de O₂. Para a segunda função, a fraca interação de ligação é requerida a fim de permitir a quebra da ligação O-metal sem uma alta energia de ligação. Porém, a ligação muito fraca pode permitir o oxigênio se dessorver, e dessa forma aumentar a seletividade para a oxidação total.

WANG e colaboradores [24] estudaram o mecanismo e o papel do suporte na oxidação parcial do metano sobre catalisadores de Rh/Al₂O₃. O estudo foi realizado através da análise temporal de produtos (TAP) em um sistema de reatores. De maneira geral, o equipamento é operado mediante a introdução de pulsos no reator, sob vácuo sendo estes pulsos realizados em curtas durações. Uma distinção deve ser feita entre dois possíveis casos onde no primeiro a oxidação parcial do metano a gás de síntese é a reação primária e no outro caso ocorre a combustão total de CH₄ seguida das reações de reformas a vapor e seca. Quando a concentração do oxigênio adsorvido ($O-l_1$) é baixa pelo fato de ter baixa pressão parcial do oxigênio, baixo tempo de residência ou rápida dessorção do oxigênio a altas temperaturas, a dessorção do CO e H₂ é favorecida sobre sua oxidação e apenas pequenas quantidades de CO₂ e H₂O são produzidas. Quando se tem alta concentração de $O-l_1$, os produtos iniciais são CO₂ e H₂O. Quando a maioria do oxigênio é consumida, um baixo recobrimento de oxigênio é mantido a temperaturas acima de 1000 K, uma vez que a adsorção de metano é mais rápida que a dissociação adsorptiva do CO₂ e H₂O, assim, o CO e H₂ são os produtos secundários.

O mecanismo da oxidação parcial do metano a gás de síntese sobre catalisadores de Ru/TiO₂ modificados com Ca foi investigado por ELMASIDES e VERYKIOS [25]. O principal objetivo foi identificar as fases intermediárias envolvidas nos passos do mecanismo da reação. As conclusões foram as mesmas observadas por WANG e colaboradores [24].

Catalisadores baseados em metais nobres como Pt, Ru, Ir e Rh são bastante estudados na oxidação parcial do metano. O Níquel também tem sido

extensivamente usado apesar da sua maior suscetibilidade a formação de carbono. Dentre os suporte utilizados, óxidos como CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , são os mais usados e em menor extensão, ZSM5 e AIPO-5 .

Estudos mais recentes [26] verificaram o efeito de dopantes como gadolínio e nióbio em catalisadores de CeO_2 . Esses dopantes foram escolhidos pelo fato de que em condições oxidantes, gadolínio aumenta a concentração das vacâncias de oxigênio enquanto o nióbio aumenta a concentração da mobilidade eletrônica do suporte (em relação a ceria sem dopante). Além disso, o nióbio apresenta a mesma propriedade do gadolínio de aumentar as vacâncias de oxigênio.

Um dos principais problemas da oxidação parcial do metano é a formação de pontos quentes (*hot spot*), o que torna o processo difícil de ser controlado. A adição de CO_2 na alimentação vem sendo uma das alternativas para se diminuir o *hot spot*. Acoplando a reação de oxidação parcial com a reação de reforma seca algumas vantagens puderam ser obtidas como:

- a) ter um processo levemente endotérmico ou exotérmico;
- b) ter um processo mais eficiente energeticamente e também evitar a formação de *hot spot* e
- c) Obter uma razão H_2/CO entre 1 e 2 que é conveniente na síntese de Fischer-Tropsch [27].

O efeito do CO_2 na reação de oxidação parcial do metano em catalisadores de $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ foi estudado [27]. Neste estudo, os autores usaram 100 mg do catalisador sendo o comprimento do leito de 14 mm. Um termopar foi usado para medir a temperatura do leito em toda sua extensão. Desta forma, foi possível

traçar o perfil de temperatura no leito em função da razão CH_4/CO_2 , representado na Figura 2.3.

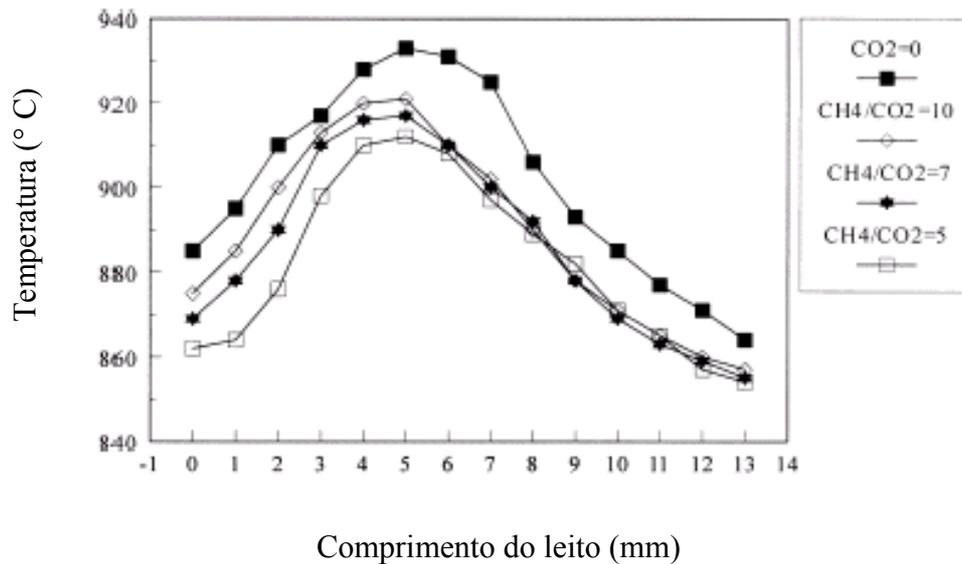


Figura 2.3: Perfil de temperatura do leito catalítico a diferentes razões CH_4/CO_2 sobre catalisadores de $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $T=850\text{ }^\circ\text{C}$. [27]

Observou-se que na região entre 0-5 mm (região I), a temperatura do leito diminui com o aumento da razão CH_4/CO_2 . Na região II (entre 5-13 mm), a temperatura foi praticamente a mesma independente da quantidade de CO_2 adicionado, apesar de ter sido muito menor do que a reação de oxidação parcial. Eles atribuíram essa diferença à ocorrência da reação de combustão total e das reações de reforma a vapor e com CO_2 . Na região I, as reações de oxidação parcial, combustão total e reforma com CO_2 estariam ocorrendo e na região II, essas mesmas reações estariam ocorrendo simultaneamente com a reforma a vapor. Eles concluíram que a adição de CO_2 na oxidação parcial pode mudar o perfil da temperatura do leito catalítico fazendo com que o processo se torne mais seguro.

O fato da reforma com CO_2 estar ocorrendo na região I não é consistente com a literatura que reporta que, a baixas temperaturas (menores que $700\text{ }^\circ\text{C}$), as reações de oxidação total e parcial do metano ocorram predominantemente.

Ensaio de oxidação parcial do metano foram realizados em catalisadores de $\text{Pt}/\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a fim de verificar também o efeito da adição de CO_2 na alimentação[28]. Esse catalisador foi mais efetivo pela combinação da reforma com CO_2 e a oxidação em termos de alta atividade, estabilidade e excelente resistência a deposição de carbono comparado aos catalisadores $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse comportamento foi justificado pela alta dispersão da Pt suportada em $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Um estudo com o catalisador Ni/AlPO_4 foi realizado por CHOUDHARY e colaboradores [29] no intuito de verificar seu efeito na reação de oxidação parcial do metano. Os dados indicaram que o catalisador Ni/AlPO_4 apresentou boa atividade e seletividade a altas temperaturas apesar dos autores afirmarem que esses valores foram bem menores do que para NiO-MgO , Ni-CaO e $\text{NiO-Yb}_2\text{O}_3$, principalmente em relação a seletividade para H_2 . Esses resultados sugeriram que a combustão de H_2 por O_2 e a reversa do deslocamento gás-água poderiam estar ocorrendo em maior extensão para Ni/AlPO_4 . No mesmo trabalho, esse catalisador foi testado na reação simultânea da reação de oxidação parcial com a reação de reforma com CO_2 e /ou a reforma a vapor. Os resultados revelaram que Ni/AlPO_4 mostrou bons resultados comparáveis com Ni-CaO com seletividades a H_2 e CO próximas de 100% na temperatura de 1173K.

Catalisadores de Ni suportados na estrutura perovskita, $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y$, foram preparados e testados na reação de oxidação por TAKEKIRA e

colaboradores [30]. A atividade do catalisador na produção de gás de síntese dependeu da combinação do Ni na estrutura perovskita que foi obtida por três diferentes métodos, ou seja, método de citrato, método de impregnação e o método de mistura mecânica. Alta atividade para H₂ e CO foi obtida para os catalisadores preparados pelo método de citrato (seletividades de 97,7 e 100% para CO e H₂, respectivamente) seguido do método de impregnação (seletividade de 93,6 % para CO e 99,9 % para H₂). O método de mistura apresentou baixa atividade para CO (9,8%) e para H₂ (4,8%). As análises de XPS e raios X sugeriram que as espécies de Ni estavam distribuídas homoganeamente através da superfície do bulk para os catalisadores preparados pelo método citrato e de impregnação enquanto que no método de mistura a concentração de níquel na superfície não é muita alta devido ao NiO presente, que não se pode reduzir tão facilmente como nos dois outros catalisadores.

WANG e RUCKENSTEIN [31] investigaram o comportamento de catalisadores de Rh suportados em SiO₂ e MgO com uma porcentagem de 1 a 10% em peso de Rh e utilizando uma razão de CH₄/O₂ de 2 no gás de alimentação. Os catalisadores foram preparados por impregnação. Um pico a baixa temperatura em torno de 140 °C para Rh/SiO₂, indicou a fácil redução do Rh suportado na SiO₂ implicando na fraca interação entre SiO₂ e Rh. Ao contrário, dois picos a altas temperaturas de 350 e 530 °C para Rh/MgO indicaram que ocorre uma interação muito maior entre Rh e o suporte MgO. Foi sugerido que esses picos identificados como sendo Rh₂O₃ e MgRh₂O₄ foram responsáveis pela alta estabilidade do óxido de magnésio uma vez que essa forte interação impediu a agregação e conseqüentemente a sinterização do Rh.

DISSANAYAKE e colaboradores [32] estudaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ para a oxidação parcial do metano. Em temperaturas menores que 973 K produziu-se apenas CO₂ e H₂O sem a produção de carbono superficial. Com o aumento da temperatura para 1023 K ocorreu o aumento da conversão, porém não houve formação de CO que apenas foi formado acima de 1023 K. A seletividade para CO neste caso chegou a 95 % porém houve um aumento considerável na formação de carbono.

Neste mesmo trabalho, os autores observaram três regiões térmicas distintas no leito durante a reação. A primeira delas, no início do leito, se refere a NiAlO₄ que tem apenas atividade moderada para a oxidação total do metano. Na segunda região, tem-se NiO + Al₂O₃, onde a oxidação total do CH₄ a CO₂ e H₂O ocorre resultando em altas temperaturas e o total consumo de O₂. Como resultado deste total consumo de O₂, a terceira região do leito consiste em uma fase de Ni/Al₂O₃ reduzida. Nesta região ocorre a formação de CO₂ e H₂ via as reações de reforma a vapor e CO₂. Verificou-se, portanto, em catalisadores de Ni suportados, a tendência de um mecanismo via dois passos.

ALBERTAZZI e colaboradores [33] estudaram a estabilidade de catalisadores de Pt/γAl₂O₃ usados em uma planta industrial para a oxidação parcial do metano. Foram utilizadas amostras com diferentes tempos de corrida e comparadas com uma amostra fresca (não utilizada na planta industrial) apresentando características contidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Descrição dos catalisadores utilizados e área superficial [33].

Amostra	Descrição	Area superficial BET (m ² /g)
Pt1	0,5Pt/ γ -Al ₂ O ₃ fresca	88
Pt2	0,5Pt/ γ -Al ₂ O ₃ usada na planta industrial por 300 h	68
Pt3	0,5Pt/ γ -Al ₂ O ₃ usada na planta industrial por 500 h	18
Pt4	0,5Pt/ γ -Al ₂ O ₃ usada na planta industrial por 1800 h	6

O catalisador 0,5Pt/ γ -Al₂O₃ fresco mostrou bom resultado de estabilidade e atividade sendo que em temperatura acima de 973 K a produção de gás de síntese se manteve próxima ao equilíbrio. Por outro lado, os catalisadores utilizados na planta industrial mostraram baixa atividade que foi proporcional com o tempo de corrida. Os dados de difração de raios X para estes catalisadores mostraram uma significativa diferença no suporte γ -Al₂O₃ com o tempo de corrida como pode ser observado na Figura 2.4. Observa-se que para o catalisador fresco (Pt1) o suporte foi principalmente γ -Al₂O₃ enquanto que para o catalisador industrial com 300 h de corrida mostrou-se que γ -Al₂O₃, ainda é a fase predominante, porém observa-se a presença de κ -Al₂O₃ e uma pequena quantidade de α -Al₂O₃.

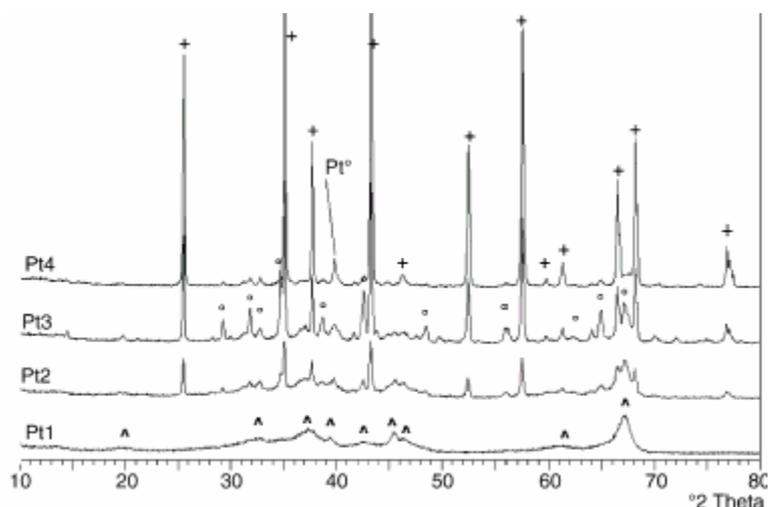


Figura 2.4: Difratoograma dos catalisadores estudados: (+) γ -Al₂O₃; (O) κ -Al₂O₃; (Δ) α -Al₂O₃ [33].

A quantidade de α -Al₂O₃ aumentou com o tempo de reação de uma planta industrial. A transformação de γ -Al₂O₃ para a forma mais estável α -Al₂O₃ é responsável pela sinterização da Pt que leva a um aumento do tamanho dos cristais. Essa sinterização leva ao decréscimo dos átomos de Pt expostas para os reagentes, o que é evidenciado por um menor rendimento a gás de síntese para os catalisadores usados.

RUCKENSTEIN e WANG [34] realizaram um estudo comparando os catalisadores de Rh com diferentes suportes divididos em duas classes: óxidos redutíveis e irredutíveis. Foram usados os seguintes suportes:

Óxidos irredutíveis: γ -Al₂O₃, La₂O₃, MgO₂.xMgO, SiO₂ e Y₂O₃.

Óxidos redutíveis: CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, ZrO₂ e TiO₂.

Todos os catalisadores foram preparados por impregnação com uma solução de Rh(NO₃)₃. 2H₂O. Foi utilizada uma massa de 50 mg de catalisador e a

razão H_2/CO na alimentação foi de 2. Os dados de atividade e seletividade podem ser vistos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Dados de atividade dos catalisadores suportados em Rh para a oxidação parcial do metano. Temperatura do forno = $750^\circ C$ [34].

Amostra	Área Sup.($m^2/gcat$)	T. Catal ($^\circ C$)	$X_{CH_4}(\%)$	Sel. CO	Sel. H_2	H_2/CO
Rh/CeO ₂	3,2	796	58,1	71,6	72,1	2,0
Rh/Nb ₂ O ₅	6,1	840	33,0	35,3	17,5	1,0
Rh/Ta ₂ O ₅	5,0	782	69,1	95,8	92,2	1,9
Rh/TiO ₂	10,1	815	47,1	67,2	52,5	1,5
Rh/ZrO ₂	4,1	770	55,4	72,2	69,4	1,9
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	59,3	759	81,6	94,0	93,5	2,0
Rh/La ₂ O ₃	6,2	766	72,5	90,3	91,6	2,0
Rh/MgO	37,4	761	75,5	92,1	96,4	2,1
Rh/SiO ₂	573,7	752	80,1	86,7	93,5	2,2
Rh/Y ₂ O ₃	9,4	789	68,3	85,9	88,7	2,1

A atividade dos catalisadores foi fortemente influenciada pelo suporte. As seguintes observações foram retiradas deste trabalho:

- i. Com exceção da Ta₂O₅ os óxidos irreduzíveis provêm maiores conversões de metano e seletividade para CO e H₂ do que os redutíveis.
- ii. Nb₂O₅ e TiO₂ exibiram baixas atividades e seletividades apresentando, assim, razões H_2/CO de 1 e 1,5 respectivamente.

- iii. Entre os óxidos irreduzíveis, γ -Al₂O₃, La₂O₃ e MgO apresentaram alta atividade durante 100 h de reação e a atividade aumentou na seqüência La₂O₃ < MgO < γ -Al₂O₃; uma desativação foi observada sobre os catalisadores de SiO₂ e Y₂O₃ suportados.

Foi sugerido que o recobrimento parcial dos sítios de Rh pelos óxidos reduzíveis e a alta atividade de combustão total foram os responsáveis pela baixa atividade e seletividade observada para esse tipo de suporte.

Entretanto, no trabalho de PANTU e GAVALAS [23], como veremos mais adiante, contesta a afirmação descrita acima. Eles observaram que os óxidos reduzíveis usados neste estudo apresentaram áreas superficiais menores que os irreduzíveis principalmente quando se comparam os catalisadores de Rh/Al₂O₃ e Rh/ CeO₂. Dessa forma, a baixa atividade de Rh suportados em óxidos reduzíveis poderia ser devido as suas baixas áreas superficiais [23].

GARETTO e APESTEGUÍA [35] estudaram catalisadores de Pt/Al₂O₃ com diferentes dispersões de Pt. Os dados cinéticos confirmaram que a abstração do primeiro hidrogênio do metano é a etapa limitante da reação. Neste caso, o valor de TOF aumentou com o tamanho das partículas metálicas.

2.6. Reforma autotérmica do metano.

A reação de reforma autotérmica combina as reações de oxidação parcial e reforma a vapor:



Devido a natureza exotérmica da oxidação parcial e endotérmica da reforma a vapor, pode-se ter um processo com menor energia requerida. Além disso, dependendo da mistura de alimentação de CH_4 , oxigênio e vapor, a reação de oxidação parcial supre todo o calor necessário para conduzir a reação de reforma a vapor tornando-se a reação de reforma autotérmica um processo termicamente “auto-sustentável”. Além dessa vantagem, a reforma autotérmica pode promover a redução de pontos quentes (*hot spots*) provenientes da reação de oxidação parcial evitando a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono [36].

Além das reações de oxidação parcial e reforma a vapor, a reação de deslocamento gás-água (reação *shift*) pode ocorrer na reação de reforma autotérmica:



Assim, em um processo industrial além do reformador autotérmico, tem-se um reator de *shift* onde o H_2 produzido é posteriormente purificado e usado como combustível em células a combustível que são dispositivos que produzem

eletricidade e calor por reações eletroquímicas entre um combustível e ar. As células combustíveis possuem a vantagem de serem eficientes e apresentarem baixo nível de emissão de gases e ruídos [37].

Existem cinco tipos de células a combustível [38]: célula a combustível de óxido sólido (SOFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível alcalina (AFC) e célula a combustível de polímero sólido (SPFC). Dentre elas, as células a combustível alcalina e de polímero sólido necessitam de hidrogênio muito puro como combustível, pois a primeira é contaminada pela presença de CO_2 enquanto que a segunda tem perda no desempenho com teores de $\text{CO} \geq 5$ ppm.

Muitos trabalhos na literatura referentes a reação de reforma autotérmica do metano foram desenvolvidos através de análise termodinâmica e simulação [39-43]. O principal objetivo tem sido o de encontrar a melhor condição de alimentação (O_2/CH_4 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$) para a máxima produção de H_2 [39- 43] para o uso em células a combustível.

Um estudo da reação de reforma autotérmica envolvendo catalisadores foi realizado por TAKEGUCHI e colaboradores [44]. Eles estudaram a atividade dos catalisadores de Ni suportado em ZrO_2 , CaO-ZrO_2 e $\text{CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Os autores concluíram que os catalisadores de Ni/ $\text{CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com maiores teores de CeO_2 foram os que apresentaram maior atividade em altas temperaturas ($\cong 800^\circ\text{C}$). Foi observado por difração de raios X que durante a reação de reforma autotérmica, partículas de NiO suportadas em $(\text{CaO})_{0,09}(\text{ZrO}_2)_{0,91}$ e $(\text{CaO})_{0,09}(\text{CeO}_2)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,91}$ foram reduzidas a Ni metálico com formação de grandes partículas. Por outro lado, pequenas partículas de NiO foram observadas

para os catalisadores suportados em $(\text{CaO})_{0,09}(\text{CeO}_2)_{0,05}(\text{ZrO}_2)_{0,86}$ e $(\text{CaO})_{0,09}(\text{CeO}_2)_{0,13}(\text{ZrO}_2)_{0,78}$. Os autores reportaram que a presença de CeO_2 estabilizou as partículas de NiO promovendo maior atividade em alta temperatura ($\cong 800^\circ\text{C}$).

AYABE e colaboradores [45] traçaram um diagrama C-H-O (carbono-hidrogênio-oxigênio) com o objetivo de prever a região de deposição de carbono. Esse diagrama foi estimado levando-se em conta o equilíbrio termodinâmico das reações de reforma a vapor, reação shift e a reação de deposição de carbono (craqueamento do metano).

Neste mesmo trabalho a reforma autotérmica foi investigada usando metais de Rh, Pd, Ni, Pt e Co suportados em alumina. As condições de reação foram 16,7% de CH_4 , 1,7% de O_2 , 41,6% de H_2O e 40% N_2 . Neste caso, o experimento foi conduzido numa região livre de deposição de carbono e a seqüência de atividade em 2% do metal em alumina foi a seguinte: $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$.

SOUZA e SCHMAL [36] estudaram recentemente a estabilidade dos catalisadores de $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma autotérmica do metano. A alta resistência a formação de carbono atribuída a interação entre $\text{Pt}-\text{Zr}^{n+}$ na interface metal-suporte foi a causa da alta estabilidade do catalisador $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comparada a Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os sítios interfaciais da Pt-suporte promoveram a dissociação de CO_2 aumentando a estabilidade do catalisador através da reação reversa de Boudouard: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

2.7- Estrutura dos metais.

Nos processos catalíticos, a interação entre a superfície e as moléculas adsorvidas é uma das etapas fundamentais. O tamanho, a forma e a morfologia das partículas metálicas são importantes variáveis que afetam diretamente o comportamento do catalisador. O controle da densidade eletrônica nas partículas metálicas suportadas é essencial em catalisadores metálicos desde que a adsorção, a ativação dos reagentes e a reatividade química sejam influenciadas como resultado da interação dos orbitais d do metal com os orbitais de valência dos reagentes [46]. Em função do corte nos cristais do metal em um determinado plano, orientações das faces ou arranjos dos cristais são expostos e apresentam átomos com densidade eletrônica diferente. O efeito eletrônico é relacionado à morfologia das partículas metálicas e a estrutura da superfície metálica exposta [47]. Assim, segundo o modelo de Blyholder [48], átomos na superfície com número de coordenação incompleto apresentam maior densidade eletrônica e são relatados a sítios tipo defeitos (steps e corners) e átomos com o número de coordenação completo são característicos de sítios tipo terraços [49-51].

Para metais que apresentam o empacotamento tipo cúbico de face centrada, como a Pt, Pd e Ni, a orientação (111) apresenta o empacotamento mais denso dos átomos sendo relacionada a sítios do tipo terraços; a orientação (110) apresenta um empacotamento menos denso [49-51], representando sítios do tipo defeitos como pode-se observar na Figura 2.5.

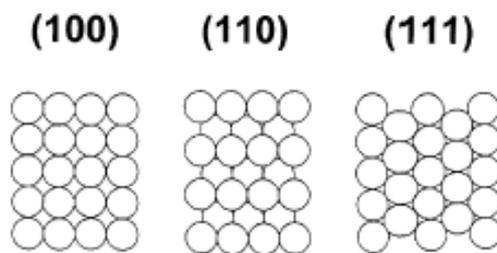


Figura 2.5: Arranjo dos átomos nas orientações (100), (110) e (111) de monocristais de metais com estrutura tipo cúbico de face centrada [49].

2.8- O CeO_2 e sua aplicação em catálise.

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o 3+ (ceroso) e o 4+ (cérico).

As numerosas aplicações do Ce incluem metalurgia, vidro, cerâmica e catalisadores. Nas indústrias de aço ele é usado para remover o oxigênio e enxofre formando oxissulfetos estáveis e retendo traços de elementos indesejáveis como o chumbo e o antimônio.

A utilização do óxido de cério (CeO_2) como componente em catalisadores TWC (*three-way catalysts*) para tratamento dos gases de exaustão dos veículos automotivos tem sido a sua mais importante aplicação e tem estimulado uma intensa pesquisa nesta área [4]. Outra aplicação catalítica da céria está na remoção de SO_x através do processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) e o uso como suporte em reações de oxidação.

O óxido de cério possui estrutura fluorita (CaF_2) conforme representado na Figura 2.6. Cada íon Ce^{4+} é rodeado por 8 íons O_2^- , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O_2^- em torno de cada íon Ce^{4+} . Dado que o número de íons O_2^- é o dobro o íon Ce^{4+} , o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo de modo que 4 íons Ce^{4+} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O_2^- .

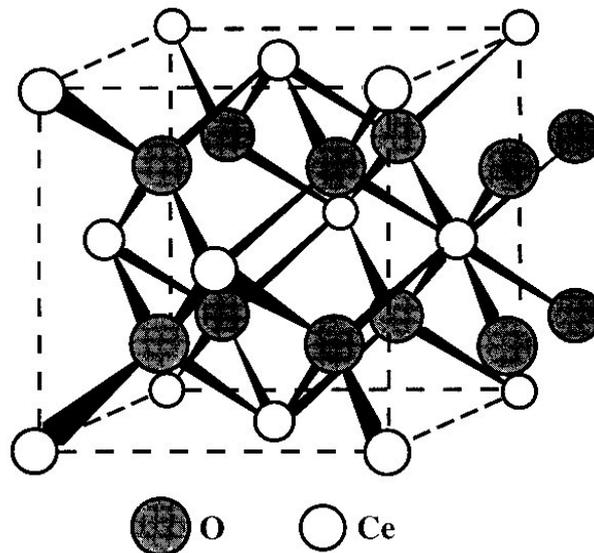


Figura 2.6: célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com estrutura fluorita [4].

O CeO_2 apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores. No caso de catalisadores do tipo TWC, a céria é geralmente usada por ser considerada um “reservatório de oxigênio” capaz de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras [52]. Além dessa característica, a céria é conhecida por [4]:

- Afetar a dispersão de metais suportados;
- Promover a reação de deslocamento gás-água (shift) nas reações de reforma a vapor;
- Aumentar a estabilidade térmica do suporte;
- Promover a redução e oxidação dos metais nobres, etc.

O CeO₂ foi estudado por Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) [53]. O espectro de XPS da região do Ce3d para o CeO₂, onde o Ce⁴⁺ apresenta a configuração eletrônica 4f(6d5s)⁰3d⁹, consiste de 6 componentes correspondentes aos 3 pares de dupletos spin-orbita, onde v representa a contribuição Ce 3d_{5/2}, em região de menor energia e u representa a contribuição Ce 3d_{3/2}, em região de maior energia.

As energias de ligação entre 882-897 eV correspondem as componentes v, v^{II} e v^{III}, respectivamente e as energias de ligação entre 899-916 eV correspondem a u, u^{II} e u^{III}, respectivamente.

De acordo com FUJIMORI [53], as componentes v^{III} e u^{III} correspondem as transições do estado inicial 4f⁰ para o estado final 4f^I. As componentes v e (u) correspondem as transições para o estado final 4f^I a partir do estado inicial 4f^I e as componentes v^I e v^{II} (u^I e u^{II}) correspondem ao estado final 4f², que surge a partir das transições shake up 4f a partir do estado inicial 4f^I. Um esquema dessas transições é mostrado na Figura 2.7.

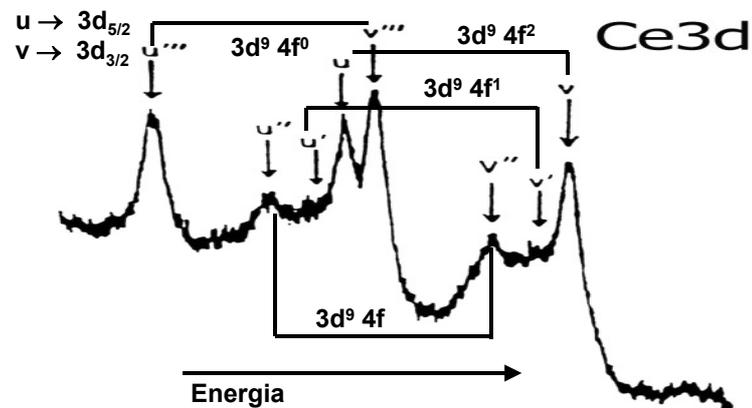


Figura 2.7: Espectro de XPS da região do Ce 3d para o CeO_2 .

O espectro de XPS do CeAlO_3 na região do Ce 3d está apresentado na Figura 2.8. Comparando os espectros do CeO_2 e do CeAlO_3 [54] pode-se observar algumas diferenças. Para o CeAlO_3 , onde o Ce^{3+} apresenta a configuração $4f^1$ $(6d5s)^0 3d^9$ a linha u^{III} é ausente e a intensidade relativa de v^{I} em relação a v (ou u^{I} em relação a u) aumenta substancialmente. A ausência do pico u^{III} para o CeAlO_3 pode ser interpretado como a falta da configuração $4f^0$ no estado Ce^{3+} . Por isso, qualquer transição envolvendo a configuração $4f^0$ não aparecerá neste espectro.

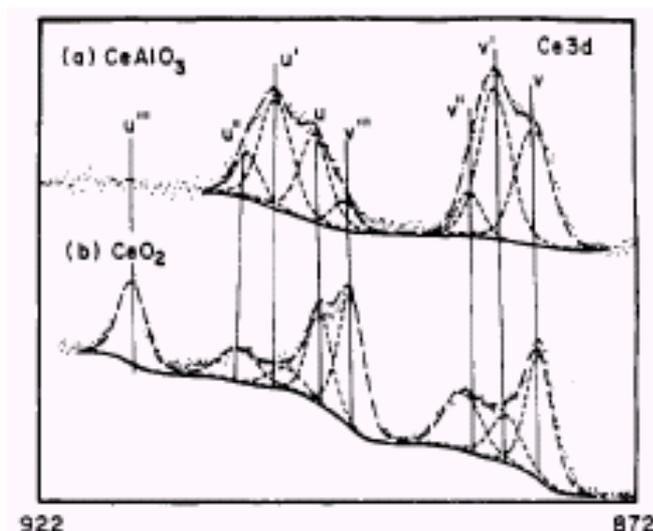


Figura 2.8: Espectro de XPS na região Ce 3d para CeAlO₃/Al₂O₃ (a) e CeO₂ (b) [54].

BERNAL e colaboradores [55] realizaram um estudo do catalisador Pt/CeO₂ através da Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HREM) com o objetivo de investigar o efeito da temperatura de redução. O tratamento consistiu em reduzir o catalisador nas temperaturas de 473, 623, 773 e 973 K por 1 hora. As imagens de HREM mostraram o recobrimento da Pt pelo CeO₂ em amostras reduzidas a 973 K o que explica a desativação do catalisador Pt/CeO₂ com o aumento da temperatura de redução.

DAMYANOVA e colaboradores [56] realizaram um estudo com o suporte CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ com o objetivo de verificar o efeito da temperatura de calcinação e o teor de céria nas propriedades texturais. Foi mostrado que durante o processo, diferentes espécies de óxidos de céria são formados dependendo do teor de céria e da temperatura de calcinação. Assim, para as amostras com conteúdo de céria menor que 3%, a céria está na fase

amorfa, indicando que a cérria encontra-se como uma monocamada sobre a superfície da alumina. Nanocristalitos de cérria sobre a alumina são formados quando o conteúdo de cérria é maior que 6%.

PIRAS e colaboradores [57] estudaram a estabilidade térmica e estrutural sob diferentes atmosferas nos suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de CeO_2 variando entre 2 e 12,5 %. O tratamento sobre condições redutoras afeta fortemente a estabilidade em termos de área superficial. Em atmosferas oxidantes a 1473 K, a cérria já não é totalmente efetiva como agente estabilizador enquanto que para condições redutora e oxidante (isto é, redução a 1073 K e oxidação a 1473 K e oxidação a 1473 K), o efeito da cérria é fortemente aumentado. Isto foi relacionado com a formação de Ce^{3+} presente na forma de CeAlO_3 que inibe o crescimento dos cristais e previne a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que está associada com a perda de área específica.

Em metais suportados em cérria tem-se observado que a cérria é capaz de quimissorver grande quantidade de H_2 via o fenômeno de spillover. Como consequência a aparente dispersão determinada por quimissorção pode provocar engano devido a superestimação dos dados de dispersão.

SALASC e colaboradores [58] estudaram a influência dos precursores de cloretos na propriedade redox da cérria preparando dois catalisadores com H_2PtCl_6 e acetil acetato de platina. Para ambos os catalisadores o fenômeno de spillover é obtido. Entretanto, seu efeito é muito maior para o catalisador isento de cloro. Esse efeito foi interpretado como sendo devido à substituição do oxigênio da cérria pelo cloro vindo do precursor que limita a migração das espécies de hidrogênio.

Em relação ao trabalho de SALASC, um ponto que se deve salientar é que as amostras contendo cloreto foram calcinadas a 773K em nitrogênio puro por 2 h e depois reduzidas a 573 K. Esse procedimento tem-se mostrado pouco eficaz para remover os íons cloreto. Muitos trabalhos citam que uma calcinação sobre oxigênio a 773 K é capaz de remover a maioria dos íons cloretos presentes [55].

Como já mencionado anteriormente, o CeO_2 possui a propriedade tanto de liberar como de estocar oxigênio. Essa propriedade é chamada de capacidade de armazenamento de oxigênio e a presença de metais nobres como Pt, Pd e Rh pode aumentar essa propriedade.

KAKUTA e colaboradores [59] investigaram o comportamento da Pt e CeO_2 em catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ através da medida do armazenamento de oxigênio. Foram preparadas diferentes misturas entre os catalisadores de Pt e os suportes: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$, $\text{Pt}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}/\text{CeO}_2$. Todos eles foram comparados após o tratamento a 1273 K utilizando uma mistura de 1% O_2/He e 1% H_2/He , ambos em termos de volume. Para as amostras frescas, na temperatura de 773 K, é visível o aumento da OSC para os catalisadores $\text{Pt}/\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}/\text{CeO}_2$ comparado com $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$. O maior valor da OSC ocorreu para as misturas onde a CeO_2 , apresenta íntimo contato com a Pt. O papel da Pt foi facilitar a reação reversível $2\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow 2\text{CeAlO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Por outro lado, o valor da OSC para o catalisador $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi superior a todas as misturas físicas. Para este catalisador, a céria pode estar altamente dispersa e estabilizada sobre a alumina, sugerindo que a dispersão da céria desempenha um importante papel no aumento da OSC. Para as amostras tratadas, a capacidade de armazenamento de

oxigênio em todos os catalisadores diminuiu sendo esse efeito mais pronunciado a 773 K. Para as amostras que em a céria não é suportada em alumina, o perfil da OSC decresceu mais fortemente. A OSC de Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/ Al₂O₃ + CeO₂/Al₂O₃ diminuiu nas temperaturas de 773 K e 973 K exceto para 1173 K que foi superior aos demais catalisadores. Por isso, a dispersão de céria suportada em alumina é presumida ser útil para suprir a queda do OSC pelo tratamento a 1273 K. Além disso, a Pt pode ainda ser ativa para aumentar o OSC nos catalisadores de Pt/CeO₂/Al₂O₃ e seu papel tem sido o de facilitar a reação $2\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow 2\text{CeAlO}_3 + 1/2\text{O}_2$. Segundo os autores, esta pode ser a explicação do aumento do OSC a 1173 K quando Pt existe na CeO₂/Al₂O₃.

Entretanto, HOLMGREN e ANDERSSON [60] verificaram que o valor da OSC foi menor para a amostra Pt/CeO₂-Al₂O₃ do que Pt/CeO₂ porque o íntimo contato entre Pt e céria é menor quando a alumina está presente

As medidas de OSC para os catalisadores de Pd, Pt, Rh, Pd-Rh e Pd-Rh suportados em Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃ foram estudadas por DESCORME e colaboradores [61]. Foi mostrado que o valor de OSC foi fortemente dependente da natureza do metal se oxidado ou reduzido. Rh apresentou ser o melhor promotor para o OSC. A adição de céria a alumina aumentou em quatro vezes o valor de OSC do catalisador Rh/CeO₂-Al₂O₃ quando comparada a Rh/Al₂O₃.

RIGUETTO e colaboradores [62] estudaram a adsorção de CO sobre Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de céria através da Espectroscopia de Reflectância difusa na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-CO). Os espectros de FTIR-CO obtidos estão apresentados na Figura 2.9

para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 500°C. Nos espectros foram observados:

- i) uma banda principal de alta intensidade entre as posições de 2065-2049 cm⁻¹;
- ii) um ombro em aproximadamente 2077 cm⁻¹ cuja intensidade comparada à banda principal aumenta com o aumento do teor de CeO₂;
- iii) uma banda a 1835 cm⁻¹ que está presente para altos teores de CeO₂ (12%).

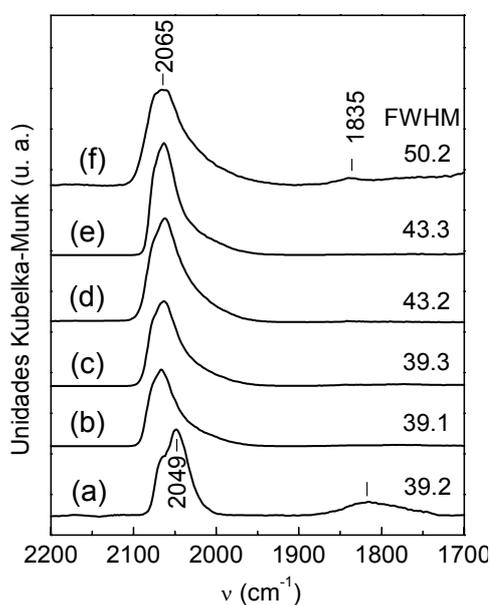


Figura 2.9: Espectros FTIR-CO adsorvido sobre os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ a 500 °C, (a) Pt/Al₂O₃, (b) 0,5, (c) 1, (d) 3, e (e) e (f) 12% de CeO₂ [62].

As bandas nas posições de 2067-2065 cm^{-1} são atribuídas à interação linear do CO com a Pt e a banda em 1835 cm^{-1} pode ser atribuída à adsorção do CO na forma bidentada sobre a Pt, Pt₂-CO. A presença de bandas em diferentes posições sugere a presença de diferentes sítios de Pt. Assim, a morfologia, bem como as propriedades eletrônicas das partículas de Pt são fortemente influenciadas pelo tipo de suporte e pela temperatura de redução em função do tipo de suporte. Com o aumento do conteúdo de CeO₂ até 6% tem-se um aumento na intensidade das bandas em maior frequência. Estas bandas podem ser relacionadas a sítios de Pt tipo defeitos causados pela interação da Pt com o suporte CeO₂-Al₂O₃.

Os catalisadores de metais nobres suportados em CeO₂ ou em CeO₂-Al₂O₃ se mostraram efetivos para a reação de oxidação de hidrocarbonetos. OTSUKA e colaboradores [63] demonstraram que a céria é capaz de converter metano a gás de síntese com uma razão H₂/CO igual a 2 na temperatura entre 800 e 1073 K. Por esse método, conforme esquematizado na Figura 2.10, CH₄ reage com CeO₂ produzindo H₂ e CO com uma razão de 2. O óxido de cério reduzido (CeO_{2-x}) pode ser restabelecido a CeO₂ ou reagir com CO₂ ou H₂O no passo 2 produzindo CO e H₂ simultaneamente.

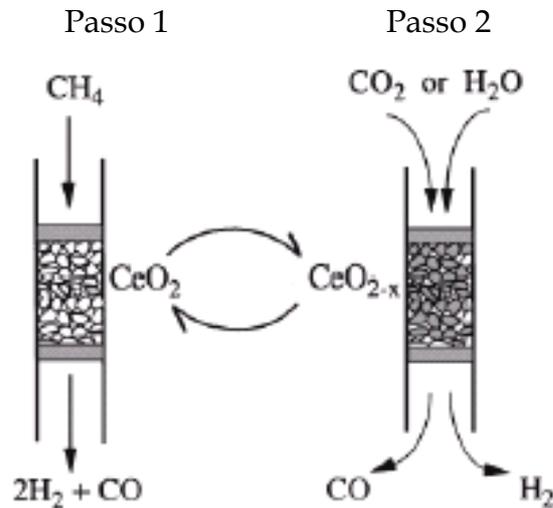
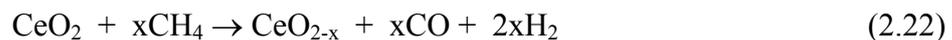


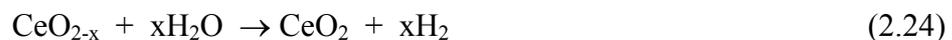
Figura 2.10: Método de conversão direta do CH₄ a gás de síntese utilizando o método redox da CeO₂ [63].

As equações (2.22), (2.23), (2.24) resumem as reações que ocorrem nestes dois passos:

Passo 1:



Passo 2:



Neste mesmo trabalho, os autores estudaram a influência de aditivos na oxidação de metano com CeO₂. Foram utilizados os óxidos BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Li₂O, Na₂O, K₂O e os metais Pt e Pd. A taxa de formação de H₂ e CO na presença de diferentes aditivos são mostrados na Figura 2.11. É conhecido que a presença de óxidos de alcalinos terrosos como CaO e SrO resulta na formação de soluções sólidas com CeO₂, gerando oxigênios de rede com defeitos. Apesar da

difusão do ânion de oxigênio poder ser acelerada, a taxa de formação de H_2 e CO não teve um apreciável aumento como na Pt.

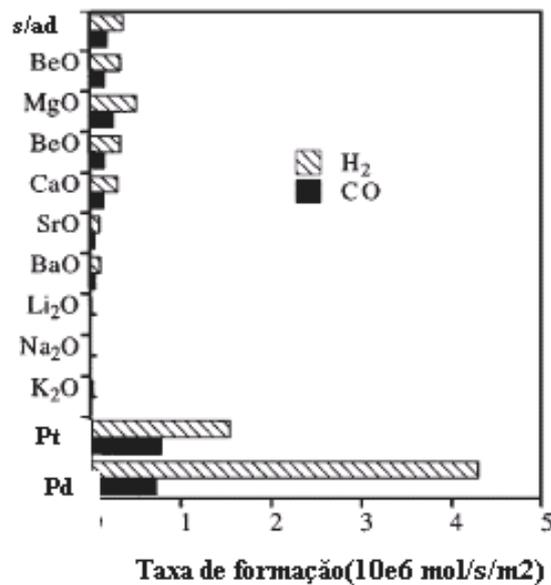


Figura 2.11: Taxa de formação de H_2 e CO na presença de diferentes aditivos. s/ad representa sem aditivos, ou seja apenas CeO_2 [63].

A adição de metais alcalinos como Li_2O e Na_2O e K_2O decresceu de forma marcante a taxa de formação de H_2 e CO . Por outro lado, a adição de Pd e Pt acelerou bastante a taxa de ambos os produtos. No caso do Pd, a formação de H_2 foi maior do que os demais produtos, entretanto na razão H_2/CO obtida foi em torno de 6, o que excede a razão esperada de 2. Essa alta razão indicou a deposição de carbono no catalisador de Pd adicionado a ceria. No caso da Pt a razão H_2/CO foi de 2,05. Dessa forma a Pt acelerou a reação estequiométrica da equação 2.23 sem a deposição de carbono.

PANTU e GAVALAS [23] estudaram catalisadores de Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ com teor de Pt de 0,5% em peso para a reação de oxidação parcial. Os dados de atividade são mostrados na Tabela 2.4. Até 650 °C, Pt/CeO₂ apresentou conversão de CH₄ e seletividades para CO e H₂ maiores que Pt/Al₂O₃, mas em temperaturas maiores que 700 °C, as seletividades e atividades para ambos os catalisadores foram comparáveis. Essa maior atividade tanto para a reação de oxidação parcial quanto para a reforma seca do metano foi atribuída à característica da céria em utilizar o oxigênio de rede e reoxidar através de CO₂ e H₂, conforme comentado no trabalho de OTSUKA e colaboradores [63]. A altas temperaturas, o efeito promotor da céria torna-se menos importante e ambos os catalisadores apresentaram comparável conversão e seletividade.

Uma observação a ser feita quanto ao trabalho de PANTU e GAVALAS é em relação à temperatura de reação. Os autores não informaram a temperatura do leito, apenas a do forno. Dessa forma tem-se dificuldade em comparar os catalisadores de Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ quanto a atividade uma vez que se desconhece a real temperatura de reação. Conforme discutido anteriormente, esses autores criticaram o trabalho de RUCKEINSTEIN e WANG [34] quando eles afirmaram que os óxidos redutíveis possuem maior atividade que os não redutíveis. PANTU e GAVALAS [23] justificam dizendo que a baixa atividade dos catalisadores de Rh suportados em óxidos redutíveis poderia ser devido às suas baixas áreas superficiais. Assim, algumas observações devem ser revistas para ambos os trabalhos.

Tabela 2.4: Dados de atividade para 0,5%Pt/CeO₂ e 0,5%Pt/Al₂O₃. m=50 mg, Razão de alimentação: CH₄:O₂= 1,8-2, He: CH₄= 8,5. Vazão total = 50 ml/min [23].

Catalisador	Temperatura	Conversão	Seletividade	Seletividade	H ₂ /CO
	forno (°C)	CH ₄ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	
Pt/CeO ₂	600	69	79	88	2,2
	650	82	91	93	2,0
	700	95	94	94	2,0
Pt/Al ₂ O ₃	600	53	60	72	2,4
	650	72	84	89	2,1
	700	91	95	95	2,0

PANTU e GAVALAS [23] também testaram Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ para a reação de reforma com CO₂. O catalisador Pt/CeO₂ também foi mais ativo do que Pt/Al₂O₃. PINO e colaboradores [64] obtiveram resultados semelhantes ao estudar Pt/CeO₂, verificando que esse catalisador foi estável e com alta seletividade para H₂ e CO.

A reação de oxidação parcial do metano sobre catalisadores de Ru e Pt suportados em CeO₂-ZrO₂ foi estudada na ausência de oxigênio gasoso por PANTU e colaboradores [65]. O procedimento envolveu a adição de CH₄ e He no reator por 7 min. O leito do catalisador foi posteriormente purgado com Ar ou He por 10 min na temperatura de reação que foi entre 823 e 973 K. Oxigênio foi depois adicionado a corrente de purga a 5% volume para reoxidar o óxido e

queimar qualquer depósito de carbono. A adição de CeO_2 em ZrO_2 aumentou consideravelmente a taxa de oxidação do metano e aumentou a redutibilidade do CeO_2 , porém diminuiu a seletividade para H_2 e CO . Devido a ausência do oxigênio gasoso, a deposição de carbono ocorreu mais rapidamente em altas concentrações de metano. A comparação entre os dois metais mostrou que Pt foi mais ativa do que Ru.

MATTOS e colaboradores [66] verificaram que os catalisadores de Pt/ CeO_2 - ZrO_2 foram mais estáveis que Pt/ ZrO_2 para a reação de oxidação parcial do metano. Os resultados de redução à temperatura programada (TPR) mostraram um aumento na redutibilidade com a adição de ZrO_2 . Esse alto grau de redução resultou no aumento da mobilidade de oxigênio do bulk do suporte para a superfície metálica, permitindo uma contínua remoção dos depósitos de carbono favorecendo a estabilidade do catalisador. O experimento de TPSR mostrou que a oxidação parcial do metano procedeu através de um mecanismo via dois passos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Reagentes utilizados.

Os reagentes utilizados na preparação das amostras, análises e ensaios catalíticos foram:

Alumina	Engelhard
Hexacloroplatinato(IV) de hidrogênio	Degussa
Hexanitratocerato(IV) de diamônio 99,99%	Aldrich
Hélio 99,997%	AGA
Hidrogênio 99,997%	AGA
Nitrogênio 99,997%	AGA
Metano 99,999%	AGA
Oxigênio 99,999%	AGA
Ar comprimido medicinal	AGA
Ar sintético SS	AGA

3.2- Preparação dos catalisadores.

3.2.1- Preparação do suportes.

O CeO_2 foi obtido a partir da calcinação do sal Hexanitratocerato(IV) de diamônio, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. A calcinação foi realizada em fluxo de 80 ml/min

de ar sintético, com aquecimento a 3 K/min até 773 K e mantida nesta temperatura por 4 horas.

O suporte γ -Al₂O₃ foi calcinado a 773 K por 2 horas com rampa de aquecimento de 10 K/min e fluxo de ar sintético de 80 ml/min.

Os óxidos CeO₂-Al₂O₃ com teores de CeO₂ de 0,5, 1, 3, 6, 12 e 20 % em peso foram preparados por impregnação da alumina, previamente tratada nas condições citadas acima, com uma solução aquosa de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. A γ -Al₂O₃ foi adicionada a essa solução e a mistura foi mantida em rotaevaporador por 2 horas a temperatura ambiente. Em seguida, a água foi removida por evaporação a 333 K. As amostras foram secadas em estufa a 383 K por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram calcinadas em ar à 773 ou 1173 K por 4 horas.

3.2.2- Preparação das amostras Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃.

As amostras Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ foram preparadas por impregnação do correspondente suporte com o ácido hexacloroplatinato(IV) de hidrogênio (H₂PtCl₆.6H₂O). Inicialmente o ácido foi dissolvido em etanol e em seguida adicionado ao suporte. Após a mistura em temperatura ambiente por 1 hora, o etanol foi removido em rotaevaporador a 343 K. As amostras foram secas em estufa a 333 K durante 12 horas. Posteriormente, a amostra foi calcinada a 773 K por 2 horas em fluxo de ar sintético de cerca de 80 ml/min. Para todas as amostras o teor de Pt foi de 1% em peso. As amostras foram referidas como Pt/Al, Pt/Ce e Pt/xCeAl sendo x o teor de CeO₂ teórico.

3.3- Caracterização dos catalisadores.

3.3.1- Análise Química.

A análise química foi realizada através da técnica de Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP) no espectrômetro modelo AtomScan 25 marca Thermo Jarrel Ash.

O procedimento de preparação das amostras a serem analisadas foi o seguinte: em um balão volumétrico de 100 ml de material teflon, foram adicionados 60 mg do catalisador com 6 ml de ácido fluorídrico 49 % e 2 ml de HNO₃ concentrado. A solução foi colocada sob agitação em banho-maria a 343 K até completa dissolução da amostra. A solução permaneceu a temperatura ambiente por 12 horas. Depois, adicionou-se água deionizada até completar o volume do balão.

3.3.2- Área Superficial Específica e volume total de poros (BET).

Na determinação da área superficial específica e volume de poros das amostras utilizou-se o método BET. O experimento foi realizado em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

A amostra foi previamente ativada a 573 K e levada a temperatura criogênica, usando o nitrogênio líquido que tem ponto de ebulição de -195,8 °C a 1 atm de pressão onde se dá a adsorção do gás sobre o sólido.

3.3.3- Difração de Raios X (DRX).

Para verificar a cristalinidade das amostras, estas foram submetidas à análise de difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX 2500 PC utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de 2θ de 5 a 75° com velocidade de varredura de $0,12^\circ/\text{min}$.

Os tamanhos de cristal (D_{DRX}) das amostras contendo CeO_2 foram determinados usando o pico de difração do plano (111) do CeO_2 , $2\theta = 28,5^\circ$ e a equação de Scherrer [67] que é dada pela equação 3.1:

$$D_{\text{DRX}} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde:

λ = comprimento de onda da radiação ($\text{CuK}\alpha_1$);

θ = ângulo de difração;

K = uma constante (em geral igual a 0,9);

β = largura a meia altura da linha de difração.

A equação (3.1) deve ser corrigida devido ao erro instrumental, que é a correção que leva em consideração as variáveis da experiência do tipo e dimensões de colimador, velocidade de varredura, não paralelismo de feixe, etc [68].

A correção instrumental é feita medindo a largura a meia altura de uma amostra com tamanho de cristalito grande e sem microdeformações. Neste trabalho foi utilizado o quartzo.

Dessa forma, a correção para obter a largura a meia altura da amostra sem o efeito instrumental foi a seguinte:

$$\beta = (B_a^2 - B_r^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

sendo B_a a largura a meia altura relativa a amostra e B_r e a largura a meia altura relativa a amostra padrão (quartzo).

3.3.4- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (DRS).

Na Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-VIS a luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e na reflexão difusa, na qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Na caracterização de catalisadores contendo metais de transição, torna-se necessário operar em reflectância uma vez que os materiais absorvem fortemente a radiação. Se a componente especular for pequena, o espectro de reflectância difusa é semelhante ao de transmissão/absorção com algumas diferenças nas intensidades relativas das bandas [69,70].

Os espectros eletrônicos de íons e complexos de metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta. Os espectros de absorção trazem informações sobre o comprimento de onda da luz absorvida, isto é, sobre a energia necessária para promover um elétron de um determinado nível de energia

para um nível mais elevado. Por outro lado, os espectros de emissão trazem informações sobre a energia emitida quando um elétron retorna do nível excitado para o estado fundamental. Geralmente, as transições envolvendo os elétrons do nível mais externo são observadas na faixa de números de onda e a maioria das transições eletrônicas ocorre na faixa de comprimento de onda entre 200 a 1000 nm. A interpretação dos espectros constitui uma ferramenta muito útil para descrever e compreender os níveis de energia de átomos e moléculas e na dos ligantes, simetria e geometria das moléculas [71].

Os catalisadores contendo Pt, após a etapa de calcinação, foram submetidos a técnica de Espectroscopia de reflectância difusa no UV-visível. As análises de DRS permitiram identificar o estado de oxidação do precursor da fase ativa através das transições d-d características dos metais de transição, como a platina.

Os espectros de DRS foram coletados em um equipamento Cary 5G UV-Vis-NIR, marca VARIAN, utilizando um comprimento de onda na faixa de 250-800 nm. Para todas as amostras foi usado o MgO como referência.

3.3.5- Redução a temperatura programada (TPR).

A técnica de redução a temperatura programada (TPR) permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução da Pt e do suporte além de revelar as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

Os ensaios de TPR foram realizados no equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705 contendo um detector de condutividade térmica (TCD).

As amostras contendo 100 mg previamente calcinadas foram colocadas em um microreator de quartzo e foram inicialmente ativadas a 473 K por 1 hora em fluxo de He com a finalidade de remover a umidade da amostra. Após ser resfriada a temperatura ambiente, 30 ml/min de uma mistura de 5% H₂/N₂ foi passada sobre a amostra e aquecida até 1273 K com uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

3.3.6- Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

A principal característica da espectroscopia fotoeletrônica de raios X é sua sensibilidade à superfície dos materiais estudados. O processo fundamental envolvido é o efeito fotoelétrico onde um material é excitado com raios X de energia conhecida e é medida a energia cinética de elétrons característicos produzidos pela interação dos fótons com o material estudado. Os fotoelétrons detectados durante a análise de XPS tem sua origem nas últimas camadas da superfície, numa região de 5 até 50 Å, dependendo das características do material e das condições de análise. Por meio da espectroscopia XPS é possível determinar e quantificar a presença de qualquer elemento (menos H e He), além de tornar possível a determinação do estado ou ambiente químico em que se encontra cada um dos elementos presentes na superfície estudada [72].

Os espectros de XPS para os catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ foram obtidos no espectrofotômetro VG Scientific ESCALAB II. A fonte de radiação usada para excitar os fotoelétrons foi a Al K α com energia de 1486, 6 eV. Os catalisadores em pó foram prensados em forma de pastilhas e

submetidos ao processo de redução em H₂ a 500 °C. Durante a realização das medidas, a pressão no interior da câmara de XPS foi menor que 1x 10⁻⁹ Torr. Os valores de energia de ligação dos elementos O 1s, Ce 3d, Pt 4d e Al 2p foram determinados por análise computacional dos espectros obtidos e a linha do C 1s com energia em 248,6 eV foi utilizada como referência. As energias de ligação foram determinadas com precisão de ± 0,2 eV. As razões atômicas dos elementos na superfície dos catalisadores foram calculadas como razão de intensidade de cada pico corrigidas através dos fatores teóricos de sensibilidade baseados nas secções transversais de fotoionização de Scofield [73] dada pela equação:

$$N^i_{\%} = \frac{\frac{S_i}{\sigma_i}}{\sum_{n=1}^m \frac{S_i}{\sigma_n}} \quad (3.3)$$

onde:

Nⁱ = concentração atômica

S = área do pico

σ = constante em relação ao carbono

3.3.7- Reação de desidrogenação do cicloexano.

A dispersão de Pt em catalisadores contendo CeO₂ utilizando o método de quimissorção de H₂ ou CO pode não ser muito bem estimada pelo fato de que ambos os gases adsorvem no CeO₂. Dessa forma, um método indireto baseado na desidrogenação do cicloexano foi empregado.

A reação de desidrogenação do cicloexano é classificada como sendo uma reação insensível a estrutura. No caso de catalisadores baseados em Pt, a reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação bastante seletiva na faixa de temperatura de 533 a 633 K, com formação apenas de benzeno, segundo a reação:



Esta reação tem sido utilizada como uma medida indireta da dispersão metálica [74]. Assim, a reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada para calcular a dispersão de Pt nos catalisadores de Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃.

A reação foi realizada utilizando massa de catalisador de 50 mg em um microreator de vidro. Inicialmente, a amostra foi reduzida a 773 K por 1 hora. Em seguida a amostra foi resfriada a temperatura de reação de 573 K. A mistura reagente foi obtida pelo arraste a vapor do cicloexano por uma corrente de H₂ utilizando um saturador mantido a temperatura de 285 K. A composição desta mistura foi determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador. A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Hewlett Packard 5890 série II equipado com detector de ionização em chama e com uma coluna capilar HP-INNOWax (Polietileno Glicol).

Para determinar a dispersão das amostras, a reação de desidrogenação do cicloexano foi conduzida utilizando catalisadores de Pt/Al₂O₃ com diferentes dispersões de Pt, determinadas previamente por quimissorção de H₂. Assim, foi obtida uma relação entre os valores da taxa para a reação de desidrogenação do cicloexano para estes catalisadores e seus respectivos valores de dispersão. Essa relação foi utilizada para determinar a dispersão de Pt para os demais

catalisadores contendo CeO_2 assumindo que a taxa de desidrogenação é independente do suporte.

3.3.8- Medida da Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).

As medidas de OSC para as amostras contendo CeO_2 foram realizadas em um micro-reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As amostras de Pt/CeO_2 e $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram previamente reduzidas em fluxo 30 ml/min de H_2 puro a 773 K em rampa de aquecimento de 10 K/min e mantida nesta temperatura por 1 hora. Em seguida, as amostras foram submetidas a um aquecimento de 773 até 1073 K, a 5 K/min em 50 ml/min de He. As amostras foram então resfriadas até 723 K sob fluxo de He. Ao atingir 723 K, introduziu-se uma mistura de 5% O_2/He e o sinal de oxigênio foi acompanhado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto do reator foi determinado pela mudança de gás para 5% O_2/He . Após a análise foram injetados pulsos de N_2 para se fazer uma determinação quantitativa do oxigênio consumido pela amostra utilizando-se fatores de calibração previamente determinados.

3.4- Testes de atividade catalítica.

3.4.1- Redução das amostras.

Antes dos ensaios de atividade catalítica, as amostras foram reduzidas em fluxo de 50 ml/min de H_2/N_2 da temperatura ambiente até 773 K. A velocidade de aquecimento foi de 10 K/min durante 1 hora. Em seguida, as amostras foram submetidas em fluxo de N_2 e ativadas nas condições de reação.

3.4.2- Equipamento utilizado.

Os testes de atividade catalítica foram realizados na linha de reação esquematizada na Figura 3.1.

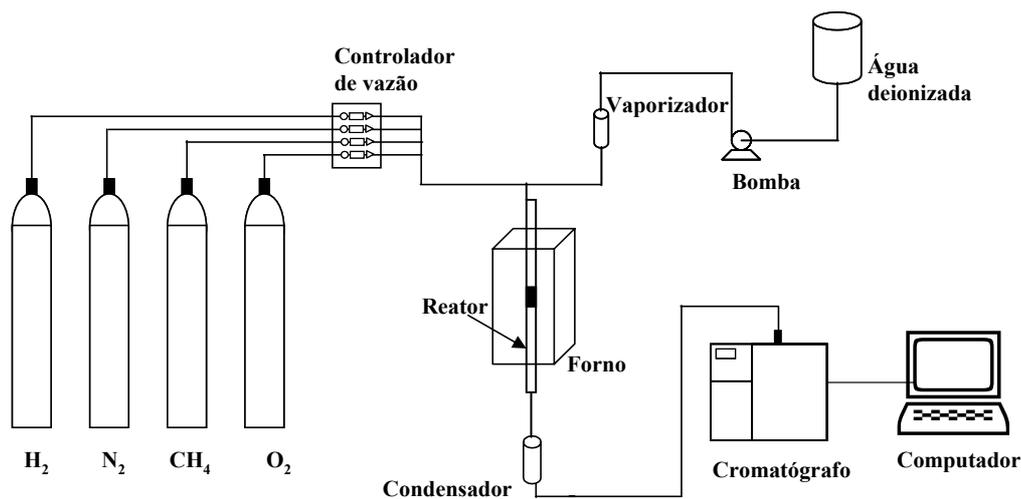


Figura 3.1: Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.

Os testes de atividade catalítica foram realizados num reator tubular de quartzo. Um poço também de quartzo foi adicionado ao reator para inserir o termopar, que realizava a medição de temperatura do leito.

A vazão de entrada era controlada através de um controlador de fluxo mássico, modelo MKS e a vazão de saída foi medida através de um fluxímetro de bolha.

3.4.3 - Análise dos efluentes.

A análise dos efluentes foi realizada por cromatografia gasosa utilizando dois cromatógrafos VARIAN conectados em série sendo um modelo 3400 para análise do H₂ e o outro modelo 3800, ambos com detector de condutividade térmica. Ambos os cromatógrafos tinha a mesma configuração de sistema de válvulas.

Os componentes injetados eram absorvidos em duas colunas em série: uma Porapak N, para separação do dióxido de carbono e uma peneira molecular 5A, para a separação do hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono.

O sistema de análise e amostragem era composto por duas válvulas colocadas em série; a primeira de 6 vias e a segunda de 8 vias. Conforme fosse a posição das válvulas era possível ter uma configuração série bypass das duas colunas cromatográficas. O sistema é apresentado na Figura 3.2 e pode ser explicado da seguinte forma [75]:

A posição original das válvulas quando não está sendo realizada a análise é a (-1) e (-2). Nesta situação a amostra está sendo passando pelo *looping* de amostragem. Para injetar a amostra a válvula de 6 vias é acionada para a posição

(1) e a amostra que naquele instante estiver no *looping* é desviada para a coluna Porapak N. Pode se verificar pela Figura 3.2 que nesta situação, (1) (-2), as duas colunas estão em série juntamente com o detector de condutividade. A coluna Porapak N só retém o dióxido de carbono, os outros componentes passam direto para a outra coluna (peneira molecular), onde ocorrerá a separação de hidrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono. Após a saída dos compostos que ficaram retidos na peneira molecular, a válvula de 8 vias é acionada para a posição (2) (*bypass*). Nesta situação o dióxido de carbono que ficou retido na coluna Porapak N, quando liberado não passará da peneira molecular, mas irá diretamente para o detector.

As condições de operação do cromatógrafo foram:

- Gás de arraste: N₂ para análise de H₂ e He para análise dos demais produtos
- Temperatura da coluna: 50 °C
- Temperatura do detector: 170 °C
- Temperatura de injeção: 150 °C
- Vazão do gás de arraste: 30 ml/min

Um computador acoplado ao cromatógrafo processava e armazenava os cromatogramas através de um software adequado.

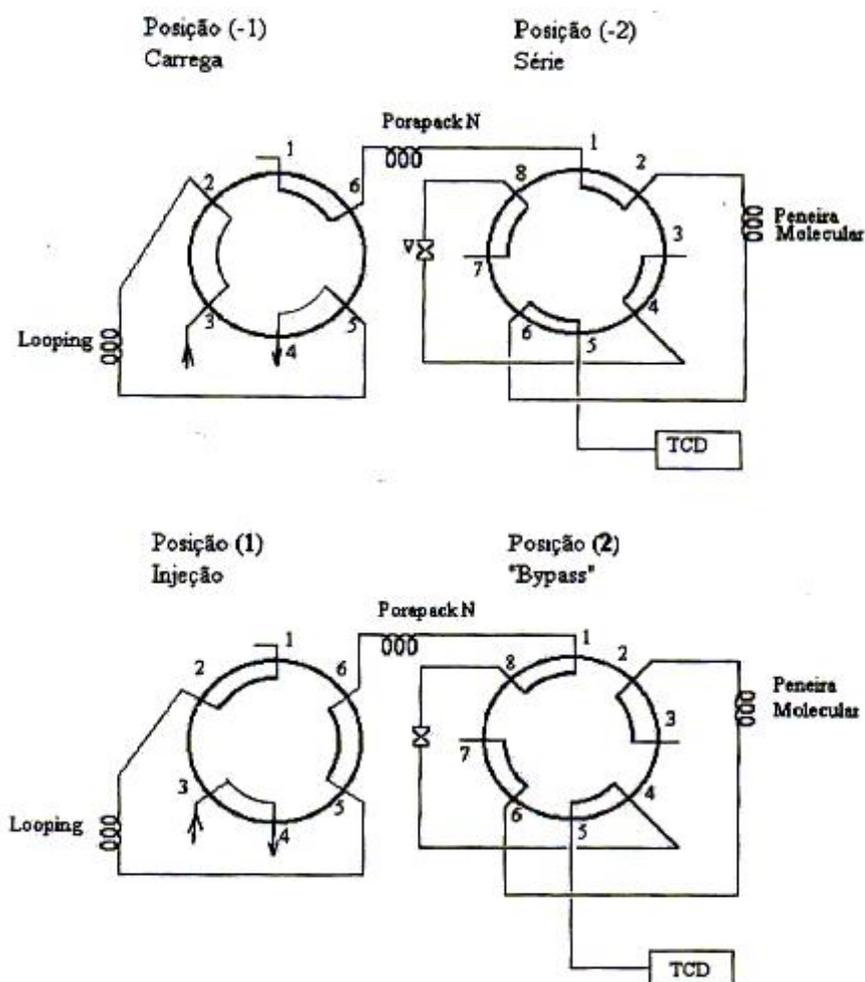


Figura 3.2: Esquema da válvula de amostragem [75].

3.4.4- Reação catalítica.

3.4.4.1- Oxidação parcial do CH_4 .

Os testes de atividade catalítica para a reação de oxidação parcial do CH_4 foram realizados utilizando massa de 50 mg de catalisador. Após a redução a 773 K em fluxo de H_2 , o sistema foi aquecido em fluxo de N_2 até 1073 K onde a mistura reacional foi adicionada sendo a vazão de CH_4 de 60 ml/min e 30 ml/min

de O₂ (CH₄/O₂= 2:1). As análises foram realizadas nas temperaturas de 773, 873, 973 e 1073 K.

Para o teste de estabilidade foi utilizada massa de catalisador de 20 mg e vazão total de alimentação de 100 ml/min, mantendo a razão CH₄:O₂ igual a 2. O tempo de reação foi de 24 horas na temperatura de 1073 K.

O cálculo da conversão foi baseado no balanço de carbono descrito da seguinte forma:

$$X = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i} \quad (3.4)$$

Sendo:

CH₄ⁱ = moles de CH₄ inicial que por balanço de carbono pode ser descrito como a soma da quantidade em moles de CO, CO₂ e CH₄ que saem do reator.

CH₄^f = moles de CH₄ que saem do reator.

Os cálculos de seletividades para, CO, CO₂ e H₂ foram determinados respectivamente pelas seguintes relações:

$$\text{Sel CO} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}} \quad (3.5)$$

$$\text{Sel CO}_2 = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}} \quad (3.6)$$

$$\text{Sel H}_2 = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.7)$$

Sendo **n** a quantidade em termos de moles.

3.4.4.2- Reforma a vapor do CH₄.

A reação de reforma a vapor do CH₄ foi conduzida em fluxo de 75 ml/min de CH₄. Para os testes de atividade a razão H₂O/CH₄ utilizada foi de 2,5. Neste caso, a amostra após a ativação a 773 K, foi aquecida em fluxo de N₂ e H₂ até 1073 K onde se adicionou a alimentação de vapor. Esperou-se 10 minutos para a estabilização do sistema, ou seja, para garantir a chegada do vapor até ao leito catalítico. Em seguida, o sistema foi alimentado com CH₄, interrompendo a vazão de H₂ na alimentação. Aguardou-se novamente a estabilização do sistema e em seguida iniciou-se a análise. A atividade foi medida nas temperaturas de 773, 873, 973 e 1023 K.

Para os testes de estabilidade utilizou-se uma razão H₂O/CH₄ de 0,5. O procedimento consistiu em aquecer a amostra após a redução até 1023 K em fluxo de N₂ e H₂. Vapor foi admitido a amostra e após a estabilização, CH₄ foi adicionado. Em seguida interrompeu-se o fluxo de H₂ e as medidas foram realizadas durante 6 horas.

Para determinar a energia de ativação aparente utilizou-se uma razão H₂O/CH₄ de 3. Após redução a 773 K, a amostra foi alimentada com vapor e posteriormente CH₄, na mesma temperatura de redução onde se iniciaram as medidas de atividade. A temperatura foi variada de forma que a conversão não ultrapassasse em 20%. A medida da energia de ativação aparente foi realizada através da equação de Arrhenius plotando o logaritmo neperiano da constante da velocidade da reação em função do inverso da temperatura de reação (1/T).

A conversão foi descrita da seguinte forma:

$$X = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i} \quad (3.4)$$

Sendo:

CH_4^i = moles de CH_4 inicial que por balanço de carbono pode ser descrito como a soma da quantidade em moles de CO, CO_2 e CH_4 que saem do reator.

CH_4^f = moles de CH_4 que saem do reator.

O rendimento de H_2 , CO e CO_2 foi determinado através da seguinte relação:

$$R = \frac{\text{mol do produto}}{\text{mol de } CH_4} \quad (3.8)$$

Onde R é o rendimento do produto de interesse (H_2 , CO ou CO_2) e o mol de CH_4 se refere ao metano alimentado ao sistema.

3.4.4.3- Reforma autotérmica do CH_4 .

A reação de reforma autotérmica foi conduzida utilizando massa de catalisador de 100 mg com vazão de CH_4 de 60 ml/min. Foram utilizadas duas razões de alimentação descritas da seguinte forma:

Condição 1: $O_2/CH_4 = 0,25$; $H_2O/CH_4 = 2,5$

Condição 2: $O_2/CH_4 = 0,5$; $H_2O/CH_4 = 0,65$

Após a redução, a amostra foi aquecida em fluxo de N_2 e H_2 até 1073 K onde se adicionou vapor. Esperou-se 10 minutos para a estabilização do sistema. Em seguida foi alimentado com O_2 puro e, em seguida, CH_4 . A alimentação de H_2

foi interrompida e após a estabilização da temperatura, iniciou-se a análise. Os testes de atividade foram conduzidos a 773, 873, 973 e 1073 K.

O cálculo da conversão e rendimento para H₂, CO e CO₂ para a reação de reforma autotérmica foi o mesmo descrito anteriormente para as reações de oxidação parcial e reforma a vapor do metano.

O cálculo da entalpia de reação (ΔH_r) pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_i (\text{produtos}) - \sum \Delta H_i (\text{reagentes})$$

Assim, para determinar a entalpia para cada componente temos que

$$\Delta H_i = \Delta H_f + \int n C_p dT$$

sendo

ΔH_f a entalpia padrão de formação;

n a composição molar;

C_p a capacidade calorífica em função da temperatura de reação.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Análise Química

Os resultados de análise química para os catalisadores Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ obtidos por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP) estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados de análise química obtidos por ICP.

Amostra	CeO ₂ (%)
Pt/Al ₂ O ₃	0
Pt/1CeAl	0,97
Pt/3CeAl	2,96
Pt/6CeAl	5,64
Pt/12CeAl	11,2
Pt/20CeAl	19,3

Os teores de CeO₂ estão próximos aos valores nominais, desta forma, pode-se dizer que o método de preparação empregado na preparação dos suportes mostrou-se adequado para obtenção dos teores de céria desejados.

4.2. Área superficial específica e volume de poros.

Os valores de área superficial específica e volume de poros para os suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 773 e 1073 K determinado pelo método BET estão apresentados na Tabela 4.2. Os valores em parênteses correspondem a temperatura de calcinação de 1073 K.

Tabela 4.2: Resultados de área superficial específica e volume de poros para os suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	(Vp) (cm^3/g)
CeO_2	9,0	0,02
Al_2O_3	153 (78)	0,24 (0,20)
1CeAl	172 (100)	0,24 (0,23)
3CeAl	170 (87)	0,23 (0,21)
6CeAl	170 (81)	0,23 (0,21)
12CeAl	158 (75)	0,20 (0,19)
20CeAl	133 (63)	0,19 (0,18)

Valores em parênteses indicam temperatura de calcinação de 1173 K

Para os suportes de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 773 K foi observado que para teores de $\text{CeO}_2 \leq 6\%$, não ocorreu uma variação considerável da área superficial (S_{BET}) e volume de poros (Vp) com o aumento do teor de céria. Para estas amostras a área específica foi maior do que da alumina. Porém, para teores de

$\text{CeO}_2 > 6\%$ tem-se um decréscimo de S_{BET} e V_p devido ao bloqueio dos poros da alumina pelo CeO_2 .

Com o aumento da temperatura de calcinação para 1073 K um decréscimo significativo na área superficial específica é observado sem ocorrer uma redução significativa do volume de poros. Este resultado pode ser atribuído a uma cristalização do CeO_2 com o aumento da temperatura de calcinação de 773 para 1173 K. Resultados semelhantes já haviam sido observados por DAMYANOVA e colaboradores [56] e CHEN e colaboradores [76] que atribuíram a variação da área superficial da alumina com o conteúdo de céria à influência da CeO_2 na estabilidade térmica da alumina.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados de S_{BET} e V_p para as amostras Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 que tiveram os suportes calcinados a 773 e a 1173 K. Da mesma forma observada para o suporte CeO_2 - Al_2O_3 , um decréscimo significativo nos valores de S_{BET} e V_p é observado para teores de $\text{CeO}_2 > 6\%$.

Tabela 4.3: Resultados de área superficial específica e volume de poros para as amostras Pt/CeO₂-Al₂O₃.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	(Vp) (cm ³ /g)
Pt/Al	157	0,22
Pt/Ce	8,5	0,02
Pt/1CeAl	166	0,23
Pt/3CeAl	158 (91)	0,23 (0,22)
Pt/6CeAl	154	0,22
Pt/12CeAl	132 (72)	0,18 (0,19)
Pt/20CeAl	130 (69)	0,18 (0,18)

Valores em parênteses indicam temperatura de calcinação do suporte a 1173 K

4.3-Difração de raios X

Os difratogramas obtidos para os suportes calcinados a 773 K e 1173 K estão apresentados nas Figura 4.1A e 4.1B, respectivamente.

Nos difratogramas apresentados observa-se que a estrutura fluorita do CeO₂ apresenta quatro picos característicos em $2\theta = 28,6, 33,3, 47,5$ e $56,4^\circ$. Para as amostras de CeO₂-Al₂O₃ os difratogramas indicam que para teores de CeO₂ $\leq 3\%$ não é possível identificar os picos de difração característicos da estrutura fluorita do CeO₂. Entretanto, para teores de CeO₂ $\geq 6\%$ já se observam mais claramente estes picos que se tornam mais intensos com o aumento do teor de CeO₂.

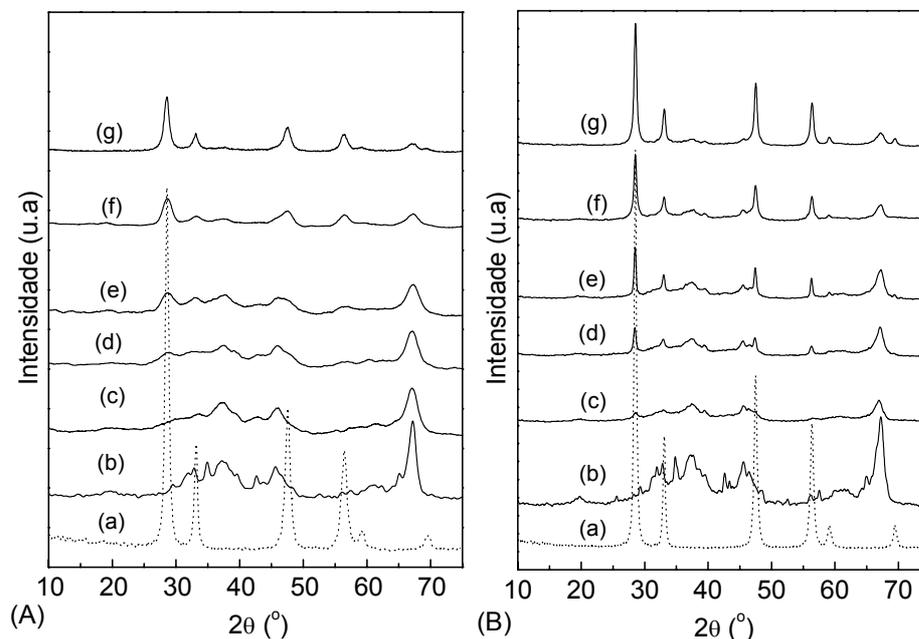


Figura 4.1: Difractogramas das amostras de CeO_2 (a), Al_2O_3 (b) e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de CeO_2 calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B): 1 (c); 3 (d); 6 (e); 12 (f) e 20 (g) % de CeO_2 .

Esses resultados indicam que nas amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \leq 3\%$, o CeO_2 estaria em um estado amorfo ou que suas partículas seriam muitas pequenas e dessa forma não detectáveis por DRX. Entretanto foi descrito em trabalhos anteriores [56] que nano-cristalitos de CeO_2 são formados sobre a superfície da Al_2O_3 quando o conteúdo de $\text{CeO}_2 \geq 6\%$ enquanto que para os suportes com teores de $\text{CeO}_2 \leq 3\%$ a céria interage com a superfície da Al_2O_3 na forma de CeAlO_3 .

Em trabalho anterior, a Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível foi utilizada na análise dos nanocristalitos de CeO_2 , os quais estão abaixo do limite de detecção por raios X [56]. O comprimento de onda correspondente à absorção na região do UV de um semicondutor como a céria pode ser usado na

análise qualitativa para caracterizar nanocristalitos. O espectro do CeO₂ bulk apresentou dois picos com o máximo próximo a 275 e 350 nm. Para o suporte CeO₂-Al₂O₃ quando o teor de CeO₂ diminuiu, um deslocamento de 370 nm (para CeO₂ bulk) para próximo de 325 e 315 nm (respectivamente para 0,5 e 1% de CeO₂) foi observado[56]. BENSALÉM [77] e colaboradores verificaram para o suporte CeO₂-SiO₂ que com o decréscimo do teor de CeO₂, a absorção em 275 nm diminuiu e para teor de CeO₂ igual a 2% somente o pico em 350 nm permaneceu. O decréscimo no tamanho de cristalitos de semicondutores implica no deslocamento para menor comprimento de onda da banda de absorção. De acordo com a literatura [76] uma absorção em região ≤ 375 nm implica na presença de pequenos cristalitos, os quais escapam ao limite de detecção por raios X (≤ 4 nm).

Para as amostras de CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 1173 K observa-se um aumento na intensidade dos picos de difração do CeO₂ comparada as amostras calcinadas a 773 K. Essa observação sugere uma progressiva cristalização do CeO₂ na superfície do suporte.

Os resultados de DRX para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ calcinados a 773 e a 1173 K estão apresentados na Figura 4.2A e 4.2B, respectivamente. Os difratogramas para as amostras contendo Pt foram semelhantes aos difratogramas de seus respectivos suportes. Da mesma forma verificada para os suportes CeO₂-Al₂O₃, nenhum pico de difração da estrutura fluorita da céria foi observado para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teores de céria $\leq 3\%$. Entretanto os quatro picos referentes à estrutura do CeO₂ estão bem definidos para teores de CeO₂ $\geq 6\%$.

Os difratogramas das amostras Pt/20CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 773 e 1173 K posteriormente reduzidas a 773 K estão representados na Figura 4.2 (A,h) e (B,d) respectivamente. É verificada uma diminuição na intensidade dos picos de difração da fase de CeO₂ para as amostras após a redução para ambas temperaturas de calcinação (773 e 1173 K). Essa diminuição na intensidade é explicada pela redução da céria bulk e formação do aluminato de cério (CeAlO₃). SHYU e OTTO [54] estudaram a influência da temperatura de redução na estrutura do CeO₂ em uma amostra de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Após a redução a 920 °C foi possível identificar por DRX a formação do CeAlO₃. Nenhuma espécie de Ce₂O₃ foi detectado, apenas Pt^o, γ -Al₂O₃ e CeAlO₃. DAMYANOVA e colaboradores [56] mostraram para o suporte 12CeO₂-Al₂O₃ que a intensidade da fase CeO₂ decresceu com o aumento da temperatura de redução (873 e 1173 K) devido à redução do bulk do CeO₂ a Ce₂O₃ em pequena quantidade, e a formação do CeAl₂O₃ como fase dominante. No caso de nossas amostras que foram reduzidas em menor temperatura de redução (773 K) embora não seja possível identificar as fases do Ce₂O₃ ($2\theta= 30,6$) e do CeAl₂O₃ ($2\theta= 23,5; 33,5; 41,4; 60^\circ$) observa-se uma diminuição na intensidade dos picos característicos do CeO₂.

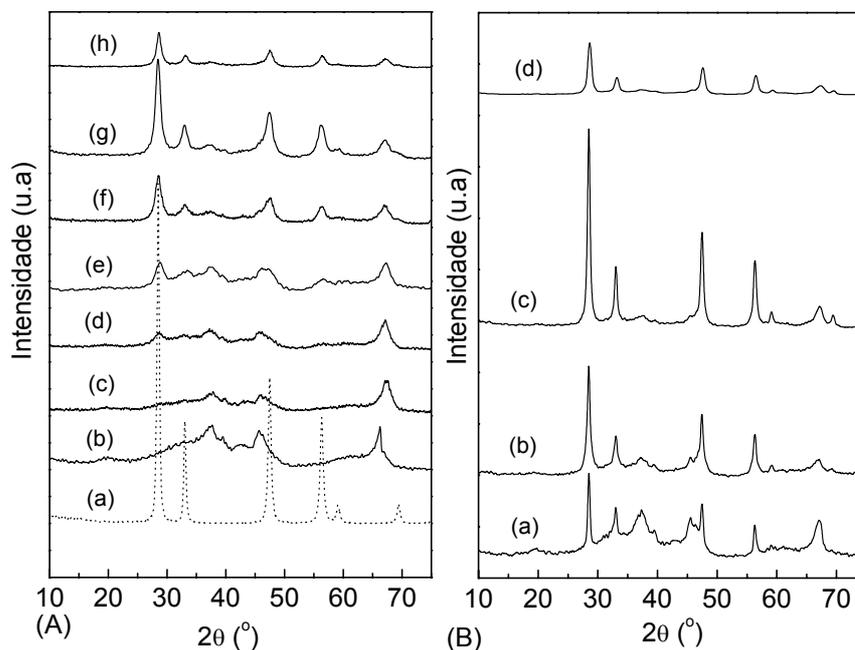


Figura 4.2: Difratoogramas das amostras de Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B). (A): Pt/CeO₂ (a); Pt/Al₂O₃ (b); 1 % (c); 3 % (d); 6 % (e); 12 % (f); 20 % (g); 20 % reduzida a 773 K (h). (B): 3 % (a); 12 % (b); 20 % (c); 20 % reduzida a 1173 K (d).

Nenhum pico referente ao óxido de Pt, situado em torno de $2\theta = 39,9^\circ$ foi observado para as amostras que tiveram os suportes anteriormente calcinados a 773 e 1173 K. Uma vez que, após a adição da Pt, ambas as amostras foram novamente calcinadas a 773 K, pode-se dizer que nestas condições a Pt encontra-se bem dispersa na superfície destas amostras.

Entretanto, um estudo realizado anteriormente para estes catalisadores mostrou a influência da temperatura de calcinação nas amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de céria [77]. Neste trabalho, Pt foi impregnada ao suporte CeO₂-Al₂O₃ e posteriormente o material foi calcinado a 773 e 1073 K. Para as

amostras calcinadas a 773 K, nenhum pico referente ao óxido de Pt foi observado, enquanto que para as amostras calcinadas a 1073 K uma grande aglomeração de Pt foi verificada. Outro fato observado foi que nenhum pico referente à sinterização de Pt foi observado após a redução em H₂ à 873 e 1173 K indicando que o processo de redução converteu espécies de óxidos de Pt em Pt metálica bem dispersa.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os tamanhos de cristais (D_{DRX}) calculados através dos dados de DRX e a equação de Scherrer [67].

Tabela 4.4. Valores de tamanho de cristais (D_{DRX})

Amostra	D_{DRX} (nm)	Amostra	D_{DRX} (nm)
CeO ₂	28,0	Pt/Ce	28,0
1CeAl	---	Pt/1CeAl	---
3CeAl	---	Pt/3CeAl	---
6CeAl	4,4 (10,4)	Pt/CeAl	6,3
12CeAl	7,0 (17,4)	Pt/12CeAl	7,3 (17,5)
20CeAl	8,3 (20,0)	Pt/20CeAl	11,0 (19,9)
		Pt/20CeAl	8,9 (10,2)
		reduzida	

Valores em parênteses indicam temperatura de calcinação do suporte de 1173 K

A fase cristalina formada dependeu da quantidade de CeO₂ e da temperatura de calcinação. Para os suportes calcinados a 773 K verifica-se a presença de pequenos cristalitos de CeO₂ para as amostras 6CeO₂-Al₂O₃ (4,4 nm),

12CeO₂-Al₂O₃ (7,0 nm) e 20CeO₂-Al₂O₃ (8,3 nm) em comparação às amostras calcinadas a 1173 K que apresentaram valores de D_{DRX} de 10,4; 17,4 e 20 nm para 6CeO₂-Al₂O₃, 12CeO₂-Al₂O₃ e 20CeO₂-Al₂O₃, respectivamente. Entretanto esses valores estão abaixo do valor de CeO₂ que apresentou um tamanho de cristal igual a 28 nm.

Para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ os valores de tamanhos de cristal praticamente não variaram com a adição de Pt em relação a seus respectivos suportes.

A amostra de Pt/20CeO₂-Al₂O₃ calcinada a 773 K apresentou um valor de tamanho de cristal igual a 11,0 nm enquanto que para amostra reduzida este valor foi de 8,9 nm. Para a amostra de Pt/20CeO₂-Al₂O₃ calcinada a 1173 K o valor de DRX foi de 19,9 nm e após a redução este valor foi de 10,2 nm, confirmando a menor cristalinidade do CeO₂ após a redução conforme discutido anteriormente.

4.4-Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS) para as amostras Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ estão apresentados na Figura 4.3. Para comparação, o espectro da amostra CeO₂ bulk também foi adicionado a Figura. Nos espectros de DRS, para as amostras contendo Pt foram observadas bandas de absorção em 270, 340, 450 e 550 nm. Estas bandas podem ser atribuídas a presença das espécies [PtCl₆]²⁻, [Pt^{IV}(OH)_xCl_y] e [PtO_xCl_y] [79]. A banda em 270 nm pode ser atribuída a transferência de carga representando a transferência eletrônica do Cl para a Pt, e as bandas em 340, 450 e 550 nm

representam as transições d-d. A banda de transferência de carga, nas amostras Pt/CeO₂-Al₂O₃, apresenta um pequeno deslocamento para região de maior número de onda, de 260 para 270 nm, como resultado da interação química das espécies com a superfície do suporte.

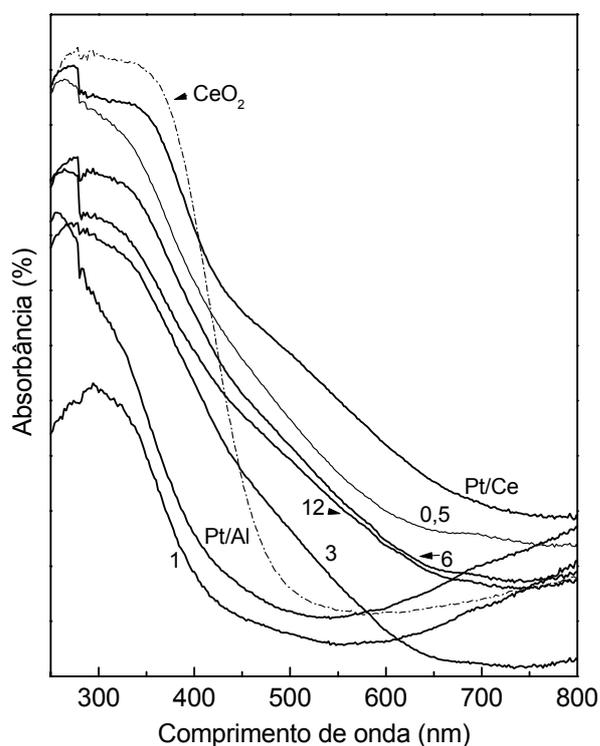


Figura 4.3: Espectros de reflectância difusa na região UV-Vis para as amostras de Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂.

As espécies [PtCl₆]²⁻, [Pt^{IV}(OH)_xCl_y] e [PtO_xCl_y] são formadas durante a impregnação e pelo tratamento das amostras em ar em função do aumento da temperatura [79]. O complexo [PtCl₆]²⁻ é formado durante a impregnação da γ -Al₂O₃ com H₂PtCl₆ e secagem da amostra a 120 °C. Na superfície da amostra o

complexo $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ é adsorvido sobre um sítio de Al carregado positivamente pela troca de um ligante OH^- ou Cl^- por $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e a fixação do complexo na superfície é preservada após secagem a 120 °C apenas com uma leve distorção da estrutura do complexo. O tratamento das amostras contendo $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em oxigênio a 300 °C acarreta a transformação do complexo em uma nova espécie, $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$, e o tratamento a 500 °C resulta na formação da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ [79]. Segundo LIESKE e colaboradores [79] a redução em H_2 a 500 °C das amostras de Pt contendo as espécies $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ acarreta na formação de partículas metálicas de Pt altamente dispersas. Assim, para obter catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com uma maior dispersão da Pt, na preparação dos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ utilizou-se como precursor de Pt o composto contendo cloreto, H_2PtCl_6 .

4.5- Redução à temperatura programada (TPR).

Os perfis de TPR para os suportes CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de céria calcinados a 773 e 1173 K estão apresentados na Figura 4.4.

O CeO₂ apresenta dois principais picos de redução à aproximadamente 890 K e 1200 K e um pico menor a 800 K. Segundo a literatura [54,80], o pico a 760 K está associado à redução da céria superficial enquanto o pico a 890 K é atribuído redução do CeO₂ com a formação de espécies não estequiométricas de CeO₂ (CeO_x, sendo x na faixa de 1,9 a 1,7) [81]. A presença do pico a 1200 K está associado a redução de CeO₂ bulk com a formação de Ce₂O₃, devido ao sinal de alta temperatura. A contribuição destes picos depende da área superficial do CeO₂ [54].

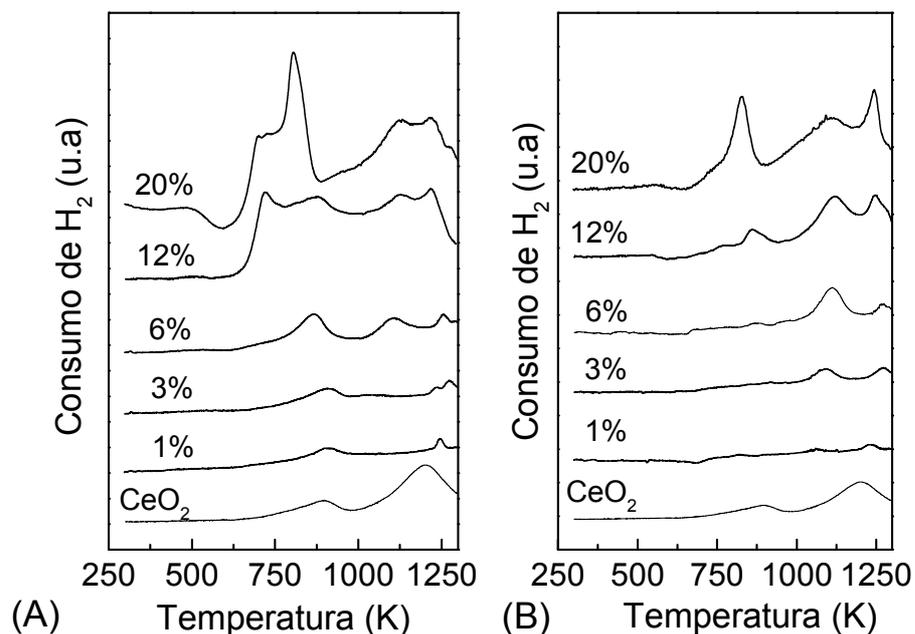


Figura 4.4: Perfil de TPR para as amostras CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃ com 1, 3, 6, 12 e 20 % de CeO₂ calcinadas a 773 K (A) e 1173 K (B).

Para suportes de CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 773 K, tem-se a presença de três picos principais: a 890, 1100 e 1280 K, aproximadamente. Para cada um destes picos observa-se um aumento na intensidade com o aumento do teor de CeO₂.

As amostras CeO₂-Al₂O₃ com menor teor de CeO₂ ($\leq 3\%$) e calcinadas a 773 K, apresentam dois picos principais, a 890 e 1200 K. O pico a 890 K está associado a redução de pequenos cristalitos de CeO₂ enquanto que pico a 1200 K é atribuído como sendo da redução da céria com formação do Ce₂O₃. Considerando os estudos por XPS do suporte CeO₂-Al₂O₃ [56] estes picos podem estar associados a redução de pequenas quantidades de CeO₂ que estão aglomeradas.

O pico a 1100 K torna-se mais pronunciado com o aumento do teor de CeO_2 ($\geq 6\%$). Esta espécie pode ser atribuída a redução da céria que se encontra interagindo com a superfície da alumina com a formação do CeAlO_3 . Para as amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ verificam-se picos a 830 K com um ombro a 730 K e o pico a 1200 K torna-se mais intenso com o aumento do teor de CeO_2 de 12 para 20%. Segundo SHUY e OTTO [54] a céria atinge a cobertura de monocamada na alumina em torno de 6% de CeO_2 . Desta forma é de se esperar que para as amostras com maiores teores de CeO_2 , fases dispersas e partículas de CeO_2 possam coexistir.

Os perfis de TPR para as amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \leq 6\%$ e calcinadas a 1173 K (Figura 4.3B) indicam que o pico a 1100 K que é atribuído a redução do CeO_2 com a formação do CeAlO_3 , se torna mais intenso comparado às amostras calcinadas a 773 K. Além disso, não se verifica nestas amostras nenhum pico em temperatura de redução abaixo de 1100 K. Este resultado revela que a formação do CeAlO_3 é favorecida com o aumento da temperatura de redução. Devido a forte interação entre a céria e a alumina, nenhuma remoção do oxigênio proveniente do precursor do CeAlO_3 ocorre até que a temperatura em torno de 1100 K seja alcançada para a formação do CeAlO_3 . Estes resultados foram similares aos descritos por SHYU e colaboradores [81]. Os perfis de TPR para as amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ e calcinados a 1173 K apresentam picos em torno de 890, 1100 e 1200 K sendo estes picos mais pronunciados do que nas amostras calcinadas em menor temperatura (773 K). Isso indica que as principais espécies presentes nas amostras

com maiores teores de CeO_2 e calcinadas a altas temperaturas são precursores do CeAl_2O_3 e aglomerados de CeO_2 .

Na Figura 4.5 têm-se os perfis de TPR para as amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/CeO_2 e para $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas quais os suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram calcinados a 773 e 1173 K.

O catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou picos a 560 K e a 690 K. O primeiro pico está relacionado a redução de óxidos de Pt ou a redução de espécies do complexo de oxocloroplatínico $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$ na superfície, enquanto que o pico de menor intensidade a 690 K está associado a redução de espécies PtO_x dispersas na alumina [81].

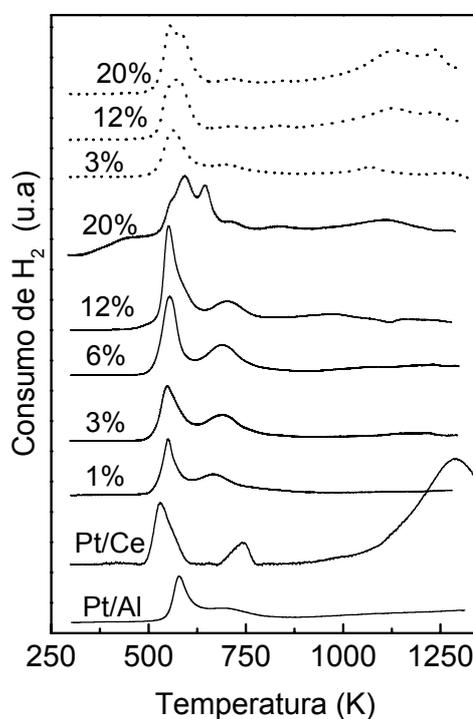


Figura 4.5: Perfil de TPR para as amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/CeO_2 e $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a 773 K (linhas contínuas) e 1173 K (linhas pontilhadas).

A amostra Pt/CeO₂ apresenta picos a 520, 740 e 1280 K. O pico a 520 K é atribuído à redução do óxido de Pt e/ou à redução da céria que se encontra interagindo com a Pt. O pico em torno de 740 K é atribuído a redução do CeO₂ com a formação de espécies não estequiométricas (CeO_x) e o pico a 1280 K, à redução da céria bulk que não interage com a alumina com a formação do Ce₂O₃. Comparando o perfil de TPR do CeO₂ (Figura 4.4) com o de Pt/CeO₂ (Figura 4.5) pode-se observar que o pico em baixa temperatura do CeO₂ é deslocado para menor temperatura na amostra de Pt/CeO₂, sugerindo que a presença da Pt promoveu a redução do CeO₂ superficial através do hidrogênio *spillover* que migra para a superfície do CeO₂. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura que sugerem que a presença de metais nobres sobre a superfície do CeO₂ facilita a sua redução [54,55, 82, 83]. Um outro comportamento observado no perfil de TPR é que o pico a alta temperatura do CeO₂ é deslocado para maior temperatura na amostra de Pt/CeO₂. Esse comportamento pode ser consequência da presença de cloretos residuais provenientes do precursor de Pt decrescendo assim, a quimissorção do hidrogênio pela céria [83]. A presença de cloretos pode substituir os íons de oxigênios provenientes da rede da céria durante o processo de redução sobre fluxo de H₂ e formar as espécies do tipo CeOCl ou Ce(OH)₂Cl [84, 85].

Para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 773 K observa-se picos de redução em torno de 550 e 700 K com maior e menor intensidade, respectivamente. A intensidade do pico a 550 K aumenta com o aumento do teor de CeO₂. Comparando o perfil de TPR do suporte e das amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃, verifica-se que os principais picos atribuídos ao precursor do CeAlO₃

presente no suporte $6\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ não são observados na amostra $\text{Pt}/6\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim pode-se sugerir que o pico a 550 K seja atribuído tanto a redução da Pt, quanto a redução de precursores do CeAlO_3 e nanopartículas de CeO_2 . O pico a 700 K pode estar associado a redução de espécies PtO_x dispersa na alumina similar ao observado para as amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Para a amostra $\text{Pt}/20\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é verificado um duplete dos picos em torno de 630 K. Comportamento semelhante já havia sido observado por YAO e YAO [80] que atribuíram este comportamento à interação entre PtO_2 e CeO_2 com vários estados de agregação.

O aumento da temperatura de calcinação do suporte para 1173 K resulta em um decréscimo na intensidade do pico a 700 K para as amostras de $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para os catalisadores de $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 12 e 20% de CeO_2 os picos a alta temperatura que correspondem a presença de espécies como os precursores do CeAlO_3 e Ce_2O_3 , tornam-se mais intensos com o aumento da temperatura de calcinação.

4.6- Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC).

Os resultados de medida da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) para as amostras de $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiveram os suportes calcinados a 773 e 1173 K estão apresentados na Tabela 4.5. A capacidade de armazenamento de oxigênio do CeO_2 está em agir como uma “fonte” de oxigênio liberando e estocando oxigênio através do acoplamento de sua reação redox $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$ onde

Ce^{4+} (em condições oxidantes) muda para Ce^{3+} (em condições redutoras) e vice-versa.

Tabela 4.5: Valores de OSC

Amostra	OSC ($\mu\text{moles/g cat}$)	OSC ($\mu\text{moles/g CeO}_2$)
Pt/Ce	626,0	626
Pt/3CeAl	45,0	1586
Pt/12CeAl	115,0	1204
Pt/20CeAl	113,0	677
Pt/12CeAl*	75,0	771
Pt/20CeAl*	110,0	661

* Suportes calcinados a 1173 K.

Os valores de OSC para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 773 K aumentam com o aumento do teor de CeO₂, entretanto, estes valores são bem menores quando comparado ao da Pt/CeO₂. Com o aumento da temperatura de calcinação de 773 K para 1173 K, verifica-se uma diminuição nos valores de OSC para a amostra Pt/12CeO₂-Al₂O₃.

Embora não se tenha os valores de OSC dos suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem a Pt, muitos estudos [58- 61, 86-89] têm demonstrado que a presença do metal nobre aumenta o valor de OSC nestes suportes. Segundo HOLMGREN e ANDERSON [60] a presença da Pt facilita a redução/oxidação da céria nas amostras de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porém de forma menos eficiente que Pt/CeO_2 porque uma pequena fração da céria está em contato direto com Pt quando a alumina também está presente.

4.7- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

4.6.1- XPS da Pt 4d

Os espectros de XPS na região de Pt 4d para as amostras de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas estão apresentados na Figura 4.6. Os valores das energias de ligação para os subníveis Pt $4d_{5/2}$ e Pt $4f_{7/2}$ estão apresentados na Tabela 4.6. Para efeito de comparação, os valores dos óxidos PtO e PtO_2 retirados da literatura [54] foram adicionados a Tabela 4.6.

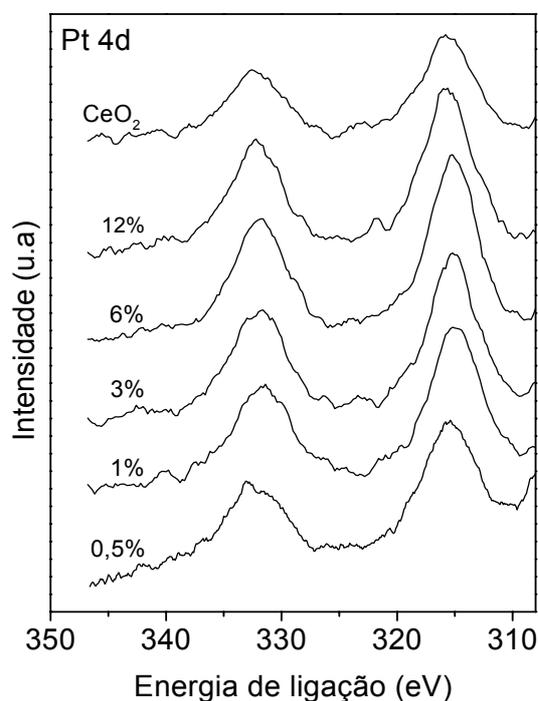


Figura 4.6: Espectros de XPS na região de Pt 4d para o CeO₂ e para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂.

O estudo por XPS das linhas Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} em catalisadores contendo alumina é muito difícil, devido à sobreposição das linhas da Pt com as linhas do Al 2p na região entre 70-80 eV. Assim só foi possível realizar a análise nesta região para a amostra Pt/CeO₂. Devido ao alargamento das linhas Pt 4d e da baixa concentração de Pt presente nos catalisadores, é necessário uma análise cuidadosa na determinação dos valores de energia de ligação.

Tabela 4.6: Energia de ligação e razão atômica superficial para os catalisadores Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ obtidas por análise de XPS.

Amostra	Al 2p	O 1s	Ce 3d _{5/2}	Pt 4d _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Pt/Ce	Pt/Al
Pt/0,5CeAl	73,7	530,3 (3,1)*	881,5	315,0	-	0,277	0,009
Pt/1CeAl	73,7	530,6 (3,2)	881,6	315,0	-	0,296	0,011
Pt/3CeAl	73,6	530,5 (3,4)	881,5	315,0	-	0,124	0,009
Pt/6CeAl	73,9	529,4**, 530,7 (3,7)	882,0	315,6	-	0,075	0,012
Pt/12CeAl	74,3	529,5**, 531,1 (3,9)	882,0	315,8	-	0,051	0,008
Pt/CeO ₂	-	529,7 (2,9)	882,7	316,1	73,2	0,073	-
Pt/Al ₂ O ₃	74,4	513,3 (3,2)	-	315,5	-	-	0,026
PtO [54]				315,3±0,3			
PtO ₂ [54]				317,0±0,3			

* Valores em parênteses representam o valor da largura a meia altura do pico.

** indica a presença de um ombro.

Analisando os resultados da Tabela 4.6 da região Pt 4d, verifica-se que a amostra Pt/CeO₂ apresentou alto valor de energia de ligação (316,1 eV). Como o suporte CeO₂ apresenta baixa área superficial, aglomerados de Pt podem estar presentes sobre a superfície da céria. Portanto, pode-se sugerir que o deslocamento na energia de ligação corresponde a uma transferência eletrônica a partir da Pt para o suporte devido à existência de uma interação entre Pt e céria.

Comparando os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ na região da Pt 4d verifica-se que para teores de CeO₂ ≤ 3% nenhuma mudança no valor de energia de ligação foi observada sendo o valor de energia de ligação para estas amostras de 315,0 eV. Entretanto, para as amostras Pt/6CeO₂-Al₂O₃ e Pt/12CeO₂-Al₂O₃ os valores de energia de ligação aumentaram para 315,6 e 315,8 eV, respectivamente, sugerindo dessa forma, um aumento da energia de ligação com o aumento do teor de CeO₂.

O pequeno deslocamento eletropositivo na energia de ligação para Pt 4d_{5/2} nas amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com 6 e 12% de CeO₂ sugere que a Pt está levemente mais oxidada comparada a amostra Pt/Al₂O₃ (315,5 eV). Nas amostras com teores de CeO₂ ≤ 3% a Pt está menos oxidada comparada a Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂ que é sugerido ser devido a uma mudança na interação entre Pt-céria.

Assim, pode-se dizer que os sítios de Pt na superfície das amostras apresentam estados de oxidação diferentes (Pt²⁺ e/ou Pt⁴⁺) em função do teor de CeO₂.

As razões atômicas (Pt/Al e Pt/Ce) superficiais dos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ estão apresentados na Tabela 4.6. As razões atômicas foram calculadas como a razão da intensidade de cada pico e corrigidas através dos fatores teóricos de sensibilidade baseados nas secções transversais de fotoionização de Scofield [73]. Pode-se verificar que para todas as amostras que a razão Pt/Ce é significativamente maior quando comparado às razões de Pt/Al. Esse resultado sugere que pode estar ocorrendo uma maior interação entre Pt e Ce. O valor da razão Pt/Ce aumenta para a amostra com até 1% de CeO₂ e um

decréscimo com o aumento do teor de CeO₂. Estes resultados sugerem uma maior dispersão da Pt para as amostras com 0,5 e 1% de CeO₂.

4.7.2- XPS da Ce3d

Os espectros de XPS na região do Ce3d para o CeO₂ e para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinadas estão apresentados na Figura 4.7.

O espectro de XPS da região do Ce 3d para o CeO₂, onde o Ce está no estado de oxidação Ce⁴⁺ e apresenta a configuração eletrônica 4f(6d5s)⁰3d⁰, consiste de 6 componentes correspondentes aos 3 pares de dubletos spin-órbita, onde v representa a contribuição do subnível Ce 3d_{5/2} em região de menor energia e u representa a contribuição do Ce 3d_{3/2}, em região de maior energia [81].

As energias de ligação em 881,5; 887,5 e 897,5 eV correspondem as componentes v, v^{II} e v^{III}, respectivamente e as energias de ligação em 899,7; 906,2 e 915,6 eV correspondem a u, u^{II} e u^{III}, respectivamente.

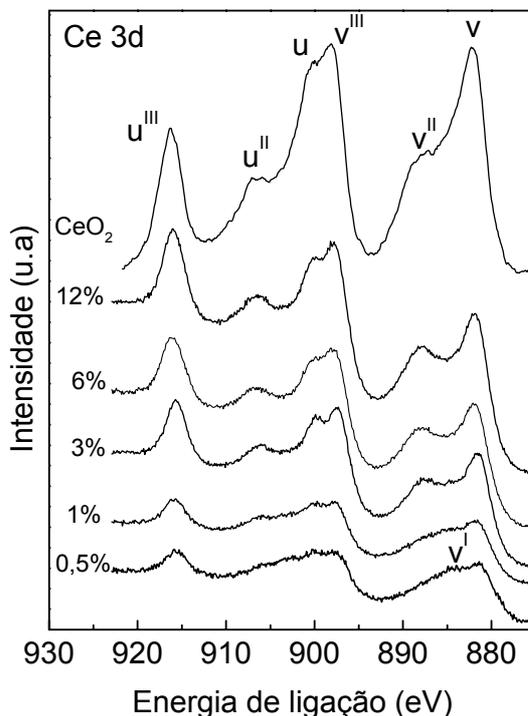


Figura 4.7: Espectros de XPS na região de Ce 3d para o CeO₂ e para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂.

Comparando os espectros de XPS das amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com o CeO₂ puro, observam-se diferenças dependendo do teor de CeO₂ e da presença de Pt. Um novo pico (v^I) a 884,5 eV aparece quando o teor de CeO₂ é $\leq 1\%$. A intensidade do pico v^{II} aumenta com o aumento do teor de CeO₂ no suporte. A diminuição na intensidade do pico v^{II} e o aparecimento do pico v^I sugerem que o Ce está no estado de oxidação III. Assim, para as amostras com baixos teores de CeO₂ ($\leq 3\%$) uma alta contribuição de Ce³⁺ foi observado. Esses resultados estão consistentes com os dados de TPR que mostraram que para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com CeO₂ $\leq 6\%$ que praticamente todo Ce⁴⁺ está reduzido a Ce³⁺

na região de menor temperatura de redução (773 K), enquanto que para teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ uma maior temperatura de redução é necessária para reduzir todo Ce^{4+} presente.

O alargamento das linhas com o decréscimo do conteúdo de CeO_2 foi observado. Esse comportamento pode ser devido a presença de diferentes espécies de Ce na superfície [78]. Ao mesmo tempo foi verificada uma diminuição na intensidade do pico u^{III} com o decréscimo do teor de CeO_2 . No espectro de XPS da região do Ce 3d para o CeAlO_3 [81], o pico u^{III} é ausente, o qual pode ser interpretado como a falta da configuração $4f^0$ no estado de oxidação III. Entretanto deve-se levar em conta que a parcial redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} pode ser obtida durante o pré-tratamento das amostras na câmara de análise de XPS sob vácuo ou com aumento da temperatura [90] pela eliminação progressiva dos grupos OH e oxigênio na superfície da céria sob tratamento em ultra alto vácuo.

Para as amostras Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 , um deslocamento positivo na energia de ligação do Ce $3d_{5/2}$ (v) foi observado com o aumento do teor de CeO_2 (882,0 para 881,5 eV). Para o CeO_2 este valor é maior (882,3 eV). Este comportamento parece indicar uma transferência eletrônica entre a céria e a alumina bem como uma transferência eletrônica entre a Pt e a céria.

Pode-se observar que o Ce sobre a superfície dos catalisadores Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 está em menor estado de oxidação se comparado aos suportes que não contém Pt. A análise da região Cl $2p_{3/2}$ identificou uma energia de ligação de 198 eV nos espectros de XPS para as amostras calcinadas a 773 K sugerindo a presença de íons Cl^- . Esta região não foi apresentada nos espectros de XPS devido à baixa intensidade dos picos [62, 78]. De acordo com os resultados de DRS UV-

Vis ocorre na superfície das amostras a formação das espécies $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ e $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$. Assim, pode ocorrer a reação do Ce com os íons Cl^- e a formação das espécies do tipo $\text{Ce}^{\text{III}}\text{OCl}$ ou $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{Cl}$, as quais são estáveis a altas temperaturas de calcinação e redução, mesmo em temperatura superior a 973 K [85, 91, 92].

4.7.3- XPS da O 1s

Os espectros de XPS na região do O 1s para as amostras de Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinadas estão apresentadas na Figura 4.8. As energias de ligação correspondentes e os respectivos valores de largura a meia altura estão apresentados na Tabela 4.6.

Analisando a Figura 4.8 e a Tabela 4.6, verifica-se que os picos e as energias de ligação são sensíveis ao teor de CeO_2 e a presença de Pt. Para o CeO_2 bulk foi observado um pico em 529,7 eV com um alargamento do pico em região de maior energia de ligação, o qual pode ser atribuído a oxigênio adsorvido ou a grupos hidroxil na superfície do CeO_2 . Com a adição de Pt ao CeO_2 o pico do O1s apresenta um deslocamento para maior energia de ligação e se torna mais simétrico. Estas mudanças podem ser devido às alterações no ambiente químico e/ou no número de coordenação do Ce em função da substituição dos oxigênios da céria por íons Cl^- provenientes do precursor de Pt.

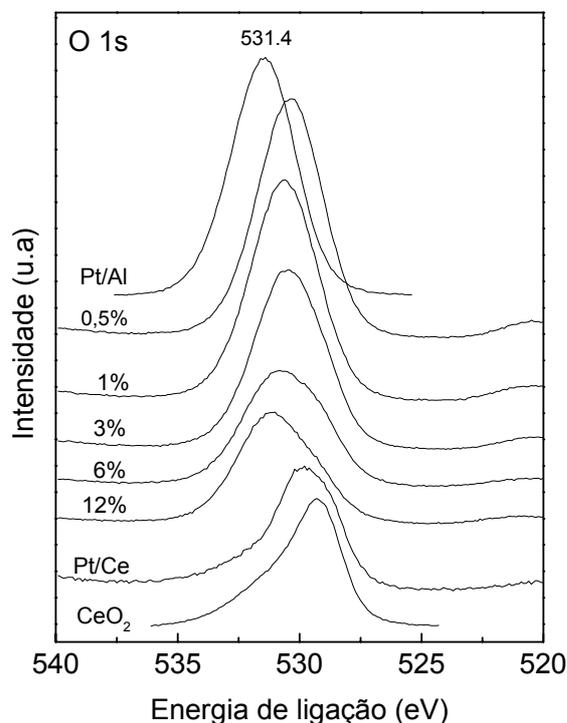


Figura 4.8: Espectros de XPS na região de O 1s para a Al₂O₃, CeO₂ e para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂.

O espectro do O 1s para a Al₂O₃ apresenta um pico simples a 531,4 eV. Os perfis dos picos do O 1s para as amostras Pt/CeO₂-Al₂O₃ são mais complicados devido à sobreposição da contribuição do oxigênio de ambos os suportes, bem como das espécies de óxidos de Pt. Os espectros para as amostras Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teores de CeO₂ ≤ 3% apresentam picos em 530,3 eV, 530,6 e 530,5 eV para 0,5, 1 e 3% de CeO₂, respectivamente. Com o aumento do teor de CeO₂, foi observado o deslocamento do pico para região de maior energia em 530,7 para 6% de CeO₂ e 531,1 eV para 12% de CeO₂. Para estas amostras, também foi observado um ombro causado pela contribuição dos oxigênios do CeO₂. Em

função do aumento do conteúdo de CeO₂ tem-se um aumento nos valores de FWHM (Tabela 4.6). O deslocamento na energia de ligação dos picos do O 1s poderia estar relacionado a dispersão dos metais (Pt e Ce) na superfície e a interação entre eles.

4.8- Desidrogenação do cicloexano

Na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados de dispersão de Pt e energia de ativação aparente obtidos a partir da reação de desidrogenação do cicloexano para as amostras Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂-Al₂O₃.

Os valores de energia de ativação aparente da reação de desidrogenação do cicloexano foram de 26 ± 4 Kcal/mol para as amostras contendo Pt. Esses resultados indicam que a energia de ativação da reação não foi afetada pela adição do CeO₂ estando de acordo com a definição de que a reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível a estrutura [93]

A amostra Pt/CeO₂ apresentou uma dispersão de Pt de 0,28 enquanto que para Pt/Al₂O₃ esse valor foi de 0,64. A menor dispersão para a amostra Pt/CeO₂ pode estar relacionada a baixa área superficial da céria comparada a da alumina.

Tabela 4.7: Resultados de dispersão de Pt obtidos da reação de desidrogenação do cicloexano

Amostra	Dispersão	E _a (Kcal/mol)
Pt/Al	0,66	26,1
Pt/Ce	0,28	26,3
Pt/1CeAl	0,62	28,8
Pt/3CeAl	0,72	26,2
Pt/6CeAl	0,69	30,6
Pt/12CeAl	0,54	26,0
Pt/20CeAl	0,51	29,8
Pt/3CeAl*	0,84	25,4
Pt/12CeAl*	0,69	23,0
Pt/20CeAl*	0,69	25,11

*Suporte calcinado a 1173 K

Para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 773 K observa-se um aumento da dispersão para teores de CeO₂ de até 6%. Para teores de CeO₂ ≥ 12% verifica-se um decréscimo na dispersão de Pt. Entretanto, quando os suportes foram calcinados a 1173 K, as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teores de CeO₂ ≥ 12% apresentaram uma maior dispersão. O aumento na temperatura de calcinação dos suportes CeO₂-Al₂O₃ de 773 para 1173 K promove a formação de grandes partículas de CeO₂ como pode ser observado pelos valores de tamanhos de cristal apresentados na Tabela 4.4. Com a presença de grandes partículas de CeO₂ pode ocorrer à migração da Pt para regiões ricas em CeO₂ na superfície do suporte.

Como descrito anteriormente por SHYU e OTTO [54], a Pt interage preferencialmente com a céria na presença de maior quantidade de Al_2O_3 . A migração da Pt para regiões ricas em céria e a formação das espécies CeOCl ou $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$ durante o processo de redução das amostras de $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ estaria fixando as partículas de Pt evitando a sinterização [4, 94] e promovendo uma maior dispersão das partículas metálicas.

RIGUETTO e colaboradores [62] mostraram por Espectroscopia no Infravermelho com adsorção de CO (FTIR-CO) que o suporte (Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) influencia de diferentes formas a estrutura superficial da Pt, assim como a interação entre a Pt e o suporte. O modelo de Blyholder [48] prediz que quanto menor o número de coordenação do átomo metálico (isto é, menor número de vizinhos), menor será a frequência de estiramento da ligação CO. Em outras palavras, a adsorção de CO sobre partículas de Pt altamente dispersas produz bandas no infravermelho em região de menor frequência comparada a adsorção de CO em grandes partículas.

A amostra $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma alta dispersão (0,66) embora os espectros de FTIR-CO sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentem uma banda principal em 2049 cm^{-1} com um ombro em região de maior número de onda, 2070 cm^{-1} , e uma banda de intensidade fraca em 1816 cm^{-1} . Os resultados sugerem pelo menos a presença de dois diferentes sítios de Pt na amostra $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: um altamente disperso com alta densidade eletrônica e outro cristalino.

Para a amostra Pt/CeO₂ que apresentou baixa dispersão (0,28) os espectros de FTIR-CO [62] apresentaram bandas em 2087 e 2070 cm⁻¹, características da presença de grandes partículas de Pt. Na amostra Pt/CeO₂ o deslocamento das bandas para a região de maior frequência (2087 e 2070 cm⁻¹) comparada a Pt/Al₂O₃ (2070 e 2049 cm⁻¹) sugere sítios de Pt com menor densidade eletrônica. Estes sítios podem estar relacionados à interação da Pt com a céria e/ou a diferentes morfologias dos sítios de Pt.

As amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teores de CeO₂ de 3 e 6% apresentaram alta dispersão da Pt, 0,72 e 0,69, respectivamente. Os espectros FTIR-CO [62] apresentaram bandas na região de 2063-2065 cm⁻¹ com um ombro na região de maior frequência em 2077 cm⁻¹, e nos espectros não foi observada a banda em 1816 cm⁻¹. As bandas podem ser relacionadas a sítios de Pt com baixa densidade eletrônica. As bandas de CO adsorvido para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teores de CeO₂ de 3 e 6% estão em região de maior frequência comparada a amostra de Pt/Al₂O₃. Assim, para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teor de CeO₂ até 6% tem-se a predominância de sítios de Pt com alta dispersão metálica. A alta dispersão da Pt e a ausência da banda em 1840 cm⁻¹ para as amostras de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com teor de CeO₂ ≤ 6 % sugerem que a adição de CeO₂ a Al₂O₃ evita a possível aglomeração das espécies PtO₂ durante a calcinação. Isto produz uma alta dispersão e uma distribuição mais uniforme das partículas de Pt com menor densidade eletrônica comparada à amostra de Pt/Al₂O₃. Assim, pode-se supor que a menor densidade eletrônica das partículas de Pt pode ser causada pela interação entre PtO₂ e o suporte CeAlO₃, o qual

promoveria as mudanças na morfologia das partículas de Pt em relação à amostra de Pt/Al₂O₃.

4.9- Resultados de atividade catalítica.

4.9.1- Oxidação parcial do CH₄.

Os valores de atividade de CH₄ em termos de TOF (moléculas reagidas por átomo de metal por unidade de tempo) a 773 K para os catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ estão apresentados na Tabela 4.8.

De acordo com o mecanismo de oxidação parcial do CH₄, esta reação pode proceder através de dois passos onde primeiro ocorre a combustão total do CH₄ com formação de CO₂ e H₂O. No segundo passo, o CH₄ não reagido produz H₂ e CO através das reações de reforma com CO₂ e H₂O.

Considerando que o valor do TOF observado (TOF_{obs}) foi medido a 773 K e sendo a reação de combustão total muito rápida, o TOF_{obs} pode ser descrito como o resultado do acoplamento das reações de combustão total do CH₄ com as reações de reforma com CO₂ e H₂O. Dessa forma, o valor de TOF para as reações de reforma (TOF_{ref}) pode ser descrito pela seguinte relação:

$$\text{TOF}_{\text{ref}} = \text{TOF}_{\text{obs}} - \text{TOF}_{\text{ox}} \quad (4.1)$$

onde TOF_{ox} é o valor da atividade específica para a reação de combustão total. Sendo assim, o valor de TOF de CH_4 para as reações de reforma (TOF_{ref}) foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores de TOF de CH_4 . Vazão de alimentação: 60 ml/min, massa de catalisador = 50 mg.

Amostra	$\text{TOF}_{\text{obs}} \text{CH}_4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\text{TOF}_{\text{ref}} \text{CH}_4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Pt/Al	4,2	0,16
Pt/Ce	11,8	2,28
Pt/1CeAl	4,5	0,17
Pt/3CeAl	4,4	0,74
Pt/6CeAl	4,8	0,93
Pt/12CeAl	7,1	2,17
Pt/20CeAl	8,6	3,34
Pt/3CeAl*	4,7	1,52
Pt/12CeAl*	6,6	2,78
Pt/20CeAl*	6,2	2,31

* Suportes calcinados a 1173 K

O valor de TOF_{ref} para o catalisador Pt/CeO₂ foi de 2,28 s⁻¹, muito maior que para Pt/Al₂O₃ que foi 0,16 s⁻¹. Os valores de TOF_{ref} para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ calcinados a 773 K, variaram entre os valores de Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ e foram dependentes do teor de CeO₂. Para o catalisador Pt/1CeO₂-Al₂O₃, que apresenta baixo teor de CeO₂, o valor de TOF_{ref} foi próximo ao

catalisador Pt/Al₂O₃. Os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com altos teores de CeO₂ ($\geq 12\%$) foram os mais ativos para ambas as temperaturas de calcinação do suporte (773 K e 1173 K).

A estabilidade dos catalisadores foi testada em condições de reação durante 24 horas utilizando uma massa de catalisador de 20 mg e uma vazão de alimentação de 100 ml/min. Na Figura 4.9 está apresentado o perfil de conversão de CH₄ em função do tempo de reação. Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentados respectivamente, os perfis de seletividade para H₂, CO e CO₂ em função do tempo de reação.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou forte desativação com o tempo de reação. Entretanto, para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ a estabilidade dependeu fortemente do teor de CeO₂.

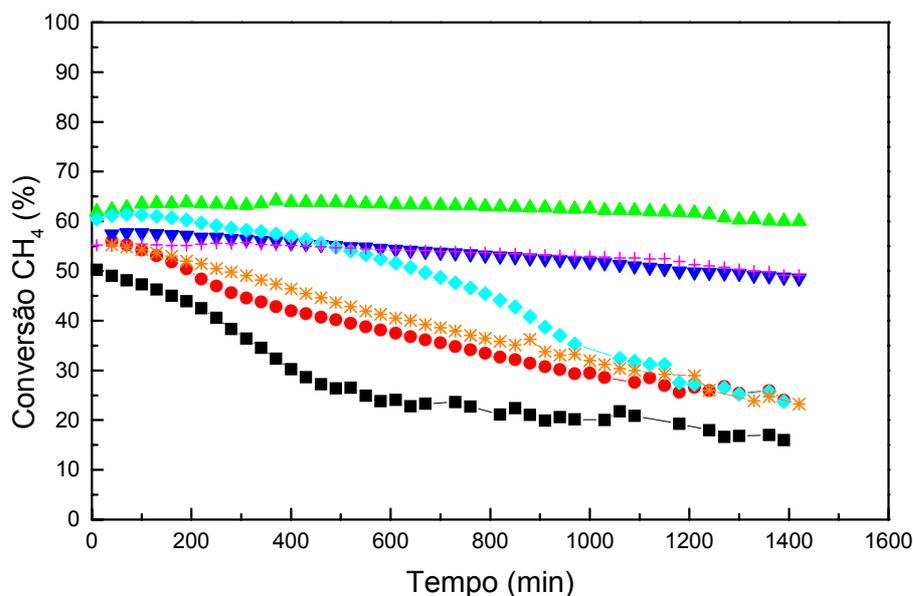


Figura 4.9: Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para os suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/3CeAl, (+) Pt/12CeAl.

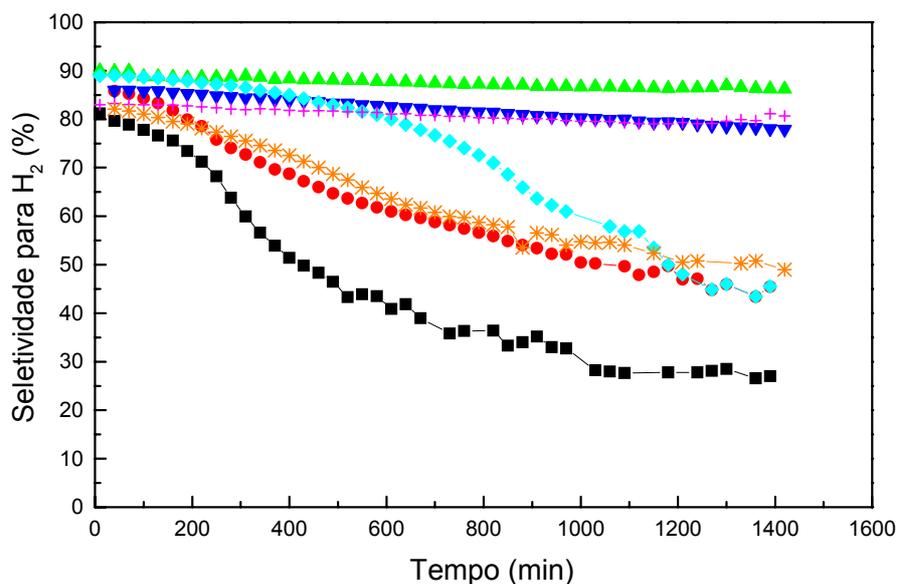


Figura 4.10: Seletividade para H₂ em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/ 3CeAl, (+) Pt/12CeAl

Para teores de CeO₂ ≤ 6% os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ apresentaram uma considerável desativação com o tempo de reação. Entretanto para teores de CeO₂ ≥ 12% os catalisadores mostraram ser bastante estáveis. As seletividades para H₂ seguiram a mesma tendência dos resultados de conversão de CH₄.

As seletividades para CO e CO₂ praticamente não mudaram com o tempo de reação para os catalisadores de Pt/12CeO₂-Al₂O₃ e Pt/20CeO₂-Al₂O₃. Por outro lado, a formação de CO decresce para Pt/Al₂O₃, Pt/3CeO₂-Al₂O₃ e Pt/6CeO₂-Al₂O₃ enquanto que a produção de CO₂ aumenta com o tempo de reação.

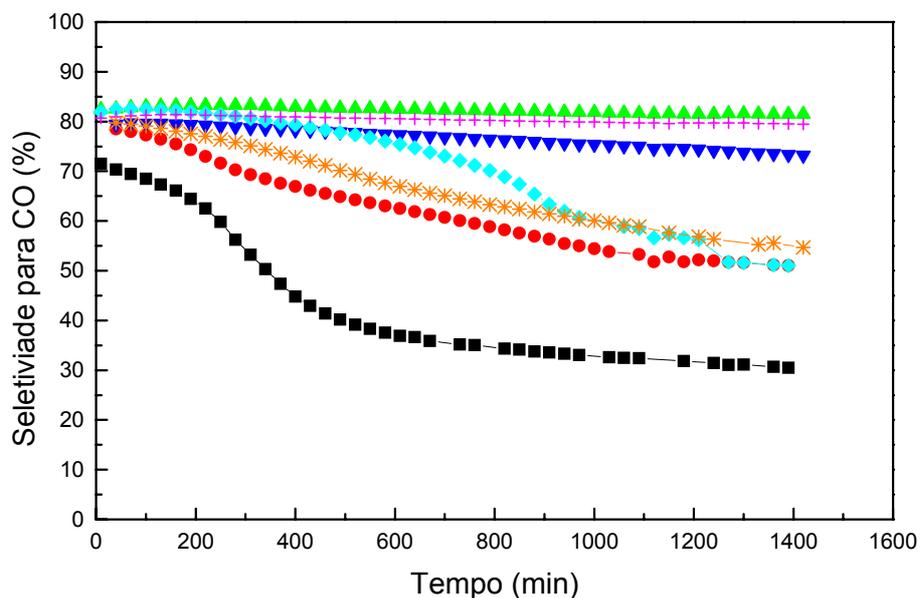


Figura 4.11: Seletividade para CO em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/3CeAl, (+) Pt/12CeAl

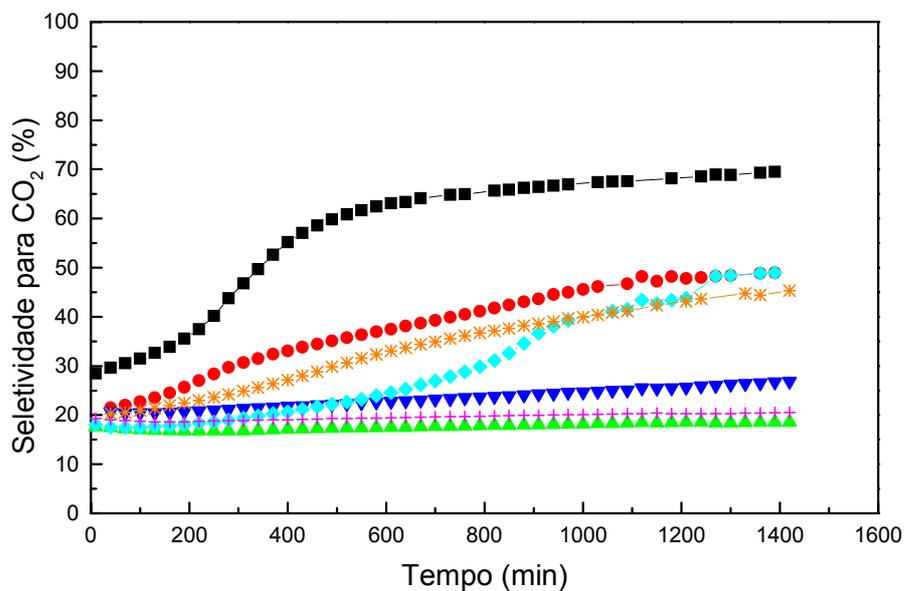


Figura 4.12: Seletividade para CO₂ em função do tempo de reação para as suportes calcinados a 773 K: (■) Pt/Al, (●) Pt/3CeAl, (*) Pt/6CeAl, (▲) Pt/12CeAl, (▼) Pt/20CeAl e a 1173 K: (◆) Pt/3CeAl, (+) Pt/12CeAl.

Muitos trabalhos na literatura têm descrito que a atividade dos catalisadores de metais suportados depende da natureza do suporte [16, 95-97]. Entretanto WEI e colaboradores [22, 98] mostraram recentemente que os valores de TOF para as reações de reforma do CH₄ com CO₂ e H₂O não dependem da natureza do suporte. A quebra da ligação C-H nas reações de reforma seria exclusivamente realizada pelo metal não sendo afetada pela presença dos co-reagentes (CO₂ e H₂O). Assim, o aumento no valor de TOF seria devido ao decréscimo do tamanho de partícula do metal aumentando a dispersão, e não pela natureza do suporte.

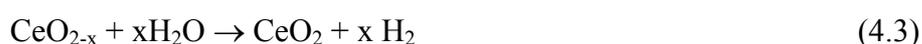
Como discutido anteriormente (item 4.7), os resultados de FTIR-CO realizados para estas amostras [62] mostraram que o catalisador Pt/Al₂O₃ apresenta sítios tipo terraços e defeitos, com a predominância de sítios tipo terraços (2050 e 1840 cm⁻¹), ou seja, grandes partículas de Pt com planos de alta densidade eletrônica. Para o catalisador Pt/CeO₂ observaram-se bandas em 2070 e 2085 cm⁻¹, sítios tipo terraços e sítios de baixa coordenação (2085 cm⁻¹) do tipo defeitos (steps e corners) os quais apresentaram uma menor densidade eletrônica. Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ verifica-se um aumento de sítios de baixa densidade eletrônica com o aumento do teor de CeO₂.

Considerando que os sítios de alta densidade eletrônica para Pt presentes no catalisador Pt/Al₂O₃ deveriam apresentar uma maior atividade para ativação do CH₄ em relação aos sítios de menor densidade eletrônica presente no catalisador de Pt/CeO₂, é de se esperar uma maior atividade para Pt/Al₂O₃ em relação a Pt/CeO₂, porém os dados de atividade para oxidação parcial do CH₄ mostraram um comportamento contrário a este.

WEI e IGLESIA [22] realizaram estudos isotópicos e medida da taxa direta do CH₄ para os catalisadores de Ni suportados para as reações de reforma com CO₂ e H₂O. Eles propuseram que o CH₄ se decompõe a carbono quimissorvido (C*) através de um passo elementar de abstração de H. Estas espécies de carbono são removidas usando H₂O ou CO₂. Uma vez que o passo de abstração do primeiro H do CH₄ é a etapa limitante da reação, é razoável supor que a atividade e a estabilidade dos catalisadores poderiam estar relacionadas com a razão entre a abstração do primeiro H na decomposição do CH₄ e a etapa de remoção do C*. Dessa forma, para catalisadores ativos e estáveis em que os sítios metálicos não estão parcialmente bloqueados, as velocidades de ativação do CH₄ e remoção do carbono devem estar em equilíbrio.

YAO e YAO [80] mostraram que o suporte de CeO₂-Al₂O₃ reduzido a alta temperatura pode parcialmente ser restaurado através da reoxidação em torno de 773 K, correspondendo a espécies redutíveis na região de baixa temperatura. Isso significa que CO₂ e H₂O podem ser parcialmente ativado por espécies CeO_x redutíveis a baixas temperaturas nos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃.

OTSUKA e colaboradores [63] mostraram que a céria é capaz de converter metano a gás de síntese através das seguintes reações:



Os resultados de DRX para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ mostraram que o tamanho de cristal aumenta com o aumento do teor de CeO₂ (Tabela 4.4). Desta forma, a presença do CeO₂ pode resultar em uma maior eficiência de remoção de carbono da superfície do metal tornando os sítios de Pt disponíveis para a reação de reforma à medida que se aumenta o teor de CeO₂.

A formação de carbono a altas temperaturas pode ocorrer pela decomposição do metano através de sucessivos passos de dissociação do CH₄ (equação 4.2) produzindo espécies de C* e pelo desproporcionamento de CO (equação 4.4) a baixas temperaturas [22, 99]:



BENGAARD e colaboradores [100] mostraram através de cálculos da Teoria de Densidade Funcional (DFT) que o C* apresenta maior reatividade em sítios de Ni(211) superficiais do tipo *steps* do que em sítios terraços como Ni(111). Em outras palavras, a nucleação do carbono pode iniciar em sítios do tipo *steps*. Diante disso, pode-se presumir que a estabilidade nos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ possa ser influenciada pelas diferenças nas estruturas superficiais da Pt. Embora os estudos por Espectroscopia no Infravermelho com adsorção de CO [62] para Pt/CeO₂-Al₂O₃ sugerem um aumento no número de átomos vizinhos Pt-Pt, ou seja, maior número de coordenação da Pt com o aumento do teor de CeO₂, uma maior estabilidade foi observada para os catalisadores com teores de CeO₂ ≥ 12%. Nestas amostras, parte do Ce⁴⁺ está reduzido em região de baixa

temperatura (500 a 750 K), entretanto uma maior temperatura é necessária para reduzir a maioria do Ce^{4+} . De acordo com PERRICHON e colaboradores [101] a abstração do oxigênio da superfície e do bulk da céria depende do tamanho de cristalitos de CeO_2 . Considerando o fato de que os testes de estabilidade foram realizados em alta temperatura (1073 K) e alta conversão de CH_4 , podemos concluir que nestas condições correspondem a altas condições redutoras. A menor estabilidade dos catalisadores de $Pt/CeO_2-Al_2O_3$ com menores teores de CeO_2 pode ser devido a predominância do Ce na forma de Ce^{3+} . Conseqüentemente o equilíbrio da reação:



onde s representa a superfície e V_{os} a vacância de oxigênio na superfície, não é favorecido por uma possível transferência de oxigênio da superfície do CeO_2 para a superfície da Pt através da ativação do CH_4 e H_2O [102]. Por outro lado, para as amostras de $Pt/CeO_2-Al_2O_3$ com altos teores de CeO_2 ($\geq 12\%$) onde a CeO_2 está na forma bulk (Ce_b) e é redutível a alta temperatura, a temperatura de redução da céria é similar aos testes de estabilidade. Conseqüentemente nestas condições, a reação de equilíbrio:



(sendo b referente ao bulk) pode favorecer a transferência de oxigênio da céria para a superfície da Pt e o oxigênio da rede é substituído pelo oxigênio proveniente da dissociação do CO_2 através de um mecanismo de difusão [102, 103].

Embora, a estrutura superficial da Pt não apresente um papel determinante para a elevada estabilidade dos catalisadores $Pt/CeO_2-Al_2O_3$ com teores de $CeO_2 \geq 12\%$, as diferentes estruturas da Pt podem mostrar diferentes velocidades para a

ativação do metano. Assim, as espécies de C* sobre a superfície da Pt poderiam ser removidas parcialmente via o mecanismo de transferência de oxigênio a partir do suporte para a Pt. Além disso, a capacidade de armazenamento de oxigênio da céria está associada com a habilidade de estocar e liberar oxigênio devido ao ciclo redox Ce^{4+}/Ce^{3+} . Assim, a quantidade de espécies $CeAlO_3$ e $CeO_x-Al_2O_3$ na superfície dos catalisadores com baixo teor de céria pode também contribuir para o processo de desativação, uma vez que os íons Ce^{3+} permanecem no mesmo estado de oxidação e não participam do ciclo redox a altas temperaturas.

4.9.2- Reforma a vapor do CH_4

Os testes de atividade para a reação de reforma a vapor foram conduzidos utilizando três diferentes razões H_2O/CH_4 :

- $H_2O/CH_4= 3$, para os ensaios de determinação da energia de ativação aparente da reação. De acordo com cálculos termodinâmicos realizados por AYABE e colaboradores [45] essa condição está na região livre de deposição de carbono;
- $H_2O/CH_4= 2$, para os ensaios de atividade.
- $H_2O/CH_4= 0,5$, para os ensaios de estabilidade acelerados.

A seguir são apresentados os resultados obtidos utilizando cada uma das razões H_2O/CH_4 descritas anteriormente.

4.9.2.1- Reforma a vapor do CH₄ utilizando razão H₂O/CH₄= 3

Os valores de energia de ativação aparente e TOF_{CH₄} para os catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Energia de ativação aparente e TOF_{CH₄} a 773 K. Condições de reação: H₂O/CH₄= 3, massa de catalisador= 100 mg.

Amostra	Ea _{ap} (kJ/mol)	TOF _{CH₄} 773 K
Pt/Al	56,0	1,4
Pt/Ce	51,0	3,6
Pt/1CeAl	54,6	0,8
Pt/3CeAl	54,9	1,2
Pt/6CeAl	53,1	1,4
Pt/12CeAl	52,0	2,2
Pt/20CeAl	53,9	2,3

Os valores apresentados na Tabela 4.9 indicam que a energia de ativação aparente (Ea_{ap}) para os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ praticamente não variou em função do suporte e os seus valores estão próximos de 54 ± 2 kJ/mol.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou um valor de TOF_{CH₄} igual a 1,4 s⁻¹ enquanto para Pt/CeO₂ o valor encontrado foi de 3,6 s⁻¹. Pode ser verificado que para Pt/CeO₂, o valor de TOF é bem maior, apesar de apresentar uma dispersão menor que Pt/Al₂O₃.

Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃, os valores de TOF_{CH₄} variaram entre os valores de Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂.

ANDERSON e MALONEY [104] através de cálculos baseados em modelo de orbitais moleculares encontraram um valor de 43 kJ/mol para a energia de ativação do CH₄ para a superfície de Pt(111). Uma energia de ativação para o CH₄ de 46 e 67 kJ/mol foram reportados em Pt(110) (terraços) e Pt(111) (*steps*), respectivamente [105, 106]. WEI e colaboradores [98] através do cálculo da taxa da reação direta do CH₄ reportaram uma energia de ativação bem maior, de 75 kJ/mol.

Estudos da ativação do CH₄ utilizando modelos de superfície indicaram que a ativação da ligação C-H dependeu sensivelmente da estrutura superficial do metal; superfícies do tipo *steps* se mostraram mais ativas do que a superfícies do tipo terraços. Entretanto, alguns resultados da literatura têm mostrado que o efeito das superfícies do tipo terraços nas reações de dissociação de moléculas tem sido contraditórios [107, 108]. SALMERON e colaboradores [108] mostraram que a dissociação do H₂ não é ativa para Pt(332) mas procede em Pt(111) (terraços). Como relatamos anteriormente, os resultados de FTIR-CO [62] mostraram que a morfologia, bem como, as propriedades eletrônicas das partículas de Pt suportadas em Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃ são fortemente influenciadas pelo tipo de suporte e pelos diferentes teores de CeO₂ na superfície da alumina. Embora os resultados indiquem uma variação no valor de TOF com a dispersão para os catalisadores de Pt esta variação de TOF para estes catalisadores foi muita pequena, o que sugere que as diferentes morfologias da Pt nestes catalisadores não tiveram um papel determinante na atividade do CH₄ para a reação de reforma a vapor.

Conforme discutido anteriormente no item 4.7.1, WEI e colaboradores [98] reportaram que os valores de TOF para as reações de reforma do CH₄ com CO₂ e H₂O não dependeu da natureza do suporte e o aumento de TOF estaria relacionado com o aumento da dispersão do metal uma vez que a quebra da ligação C-H é a etapa limitante na taxa de reação. A quebra da ligação C-H nas reações de reforma seria exclusivamente realizada pelo metal. Os resultados de energia de ativação aparente indicam que o suporte não influenciou na taxa de ativação do CH₄.

4.9.2.2- Reforma a vapor do CH₄ utilizando razão H₂O/CH₄= 2.

A velocidade de CH₄ (mol CH₄/gPt.h) em função da temperatura de reação para os catalisadores de Pt suportados estão apresentados na Tabela 4.10. Para baixa temperatura de reação (773K) os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ apresentaram a mesma velocidade específica. Com o aumento da temperatura de reação, a velocidade específica de ambos os catalisadores aumentou porém o catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou uma velocidade maior que o catalisador Pt/CeO₂.

Tabela 4.10: Velocidade específica de CH₄ (mol CH₄/gPt.h) para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: H₂O/CH₄= 2, m= 100 mg.

Catalisador	r (mol CH ₄ /gPt.h)			
	773 K	873 K	973 K	1023 K
Pt/Al	16,7	35,2	64,9	79,7
Pt/Ce	16,7	33,4	59,3	85,3
Pt/1CeAl	13,0	11,1	48,2	72,3
Pt/3CeAl	16,7	22,2	44,5	72,3
Pt/6CeAl	18,5	29,7	51,9	68,6
Pt/12CeAl	20,4	48,2	83,4	100,0
Pt/20CeAl	21,0	31,5	51,9	68,6

Para os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ a velocidade foi dependente do teor de CeO₂. Na temperatura de 773 K, os valores da velocidade destes catalisadores variaram entre 13 e 21 mol CH₄/gPt.h e aumentaram com o aumento do teor de CeO₂. Entretanto na temperatura de reação de 1023 K, a velocidade para os catalisadores com teores de CeO₂ ≤ 6% foi a mesma. Os catalisadores Pt/6CeO₂-Al₂O₃ e Pt/20CeO₂-Al₂O₃ também apresentaram a mesma velocidade (68,6 mol CH₄/gPt.h) enquanto que o catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ obteve uma velocidade de 100 mol CH₄/gPt.h, maior que os demais catalisadores.

WANG e LU reportaram que a atividade catalítica é afetada pela adição e pela quantidade de promotores [109]. A adição de grande quantidade de promotores leva geralmente a um decréscimo na atividade catalítica devido ao

recobrimento dos sítios ativos. YAO e YAO [80] indicaram que o suporte CeO₂-Al₂O₃ atinge a saturação em torno de 2,5 μmol/m². De acordo com estes dados e sabendo que a área superficial específica da alumina para nossos catalisadores é de 153 m²/g (BET), a monocamada de CeO₂ sobre a alumina seria atingida com aproximadamente 7% de CeO₂. Os resultados de DRX mostraram um aumento do tamanho de cristal de CeO₂-Al₂O₃ com o aumento do conteúdo de CeO₂ enquanto que a área superficial decresceu com o aumento do conteúdo de CeO₂ devido ao bloqueio dos poros da Al₂O₃ por cristais de CeO₂. Porém foi verificado que a atividade catalítica não decresceu com a área superficial o que sugere que a área superficial do CeO₂-Al₂O₃ não tem um efeito aparente na atividade catalítica. Embora se observe uma maior atividade do catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ comparado a Pt/20CeO₂-Al₂O₃, este último apresentou uma atividade maior que os catalisadores com teores de CeO₂ ≤ 3% que apresentaram maiores áreas superficiais dentre os catalisadores de Pt/20CeO₂-Al₂O₃. Além disso, a dispersão de Pt para os catalisadores Pt/12CeO₂-Al₂O₃ e Pt/20CeO₂-Al₂O₃ foi praticamente a mesma (0,54 e 0,51, respectivamente).

Os perfis de rendimento de H₂, CO e CO₂ em função da temperatura de reação estão representados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente.

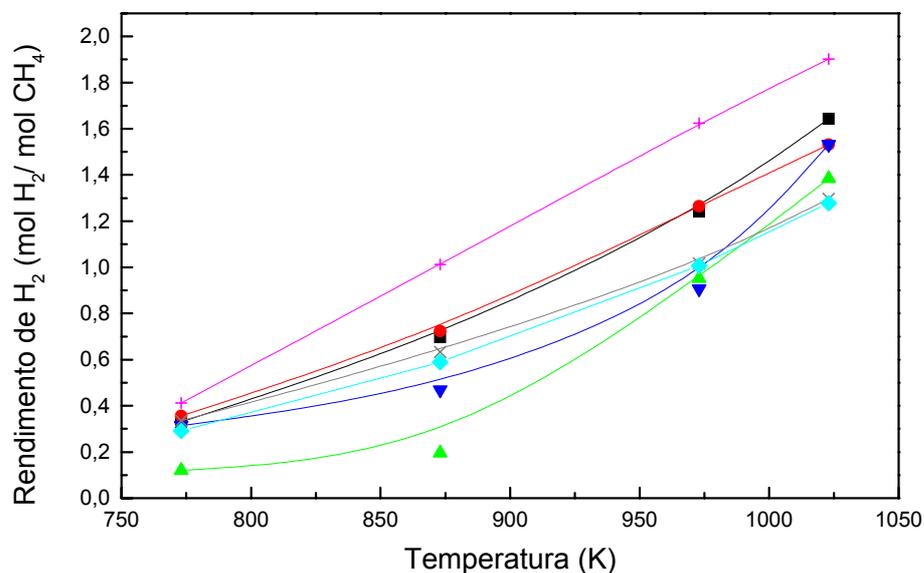


Figura 4.13: Rendimento de H₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: H₂O/CH₄= 2, m= 100 mg.

O rendimento de H₂ para os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ foram próximos para temperaturas menores que 973 K. Acima desta temperatura Pt/CeO₂ apresentou rendimento de H₂ maior que Pt/Al₂O₃.

O rendimento de H₂ foi dependente do teor de CeO₂ para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Na temperatura de 773 K, estes catalisadores apresentaram rendimento de H₂ muito próximos, como pode ser observado na Figura 4.13. Entretanto, com o aumento da temperatura de reação, maiores diferenças no rendimento de H₂ para estes catalisadores puderam ser observadas. O catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ foi o que apresentou maior rendimento de H₂ em todas as temperaturas de reação.

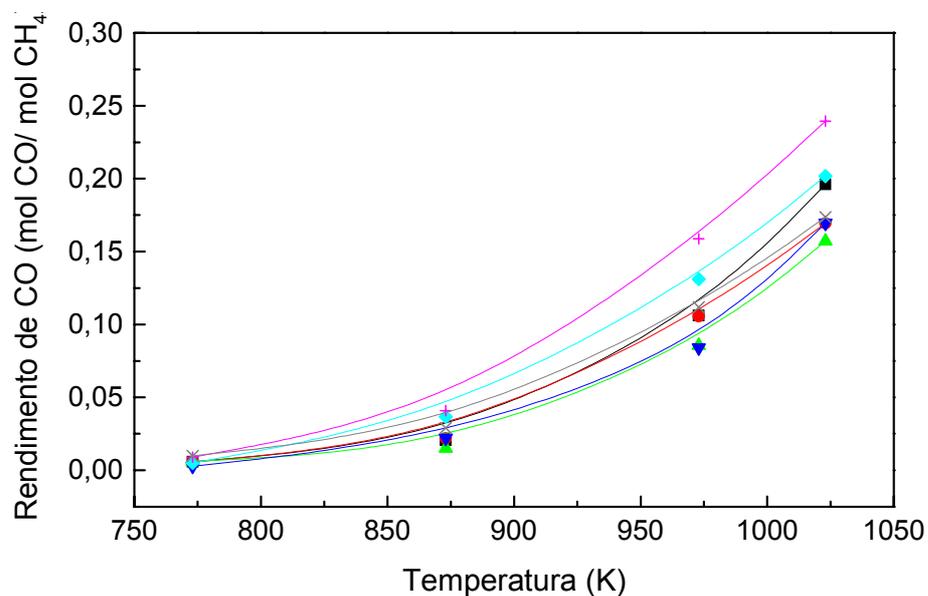


Figura 4.14: Rendimento de CO em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◈) Pt/20CeAl. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 2$, $m = 100$ mg.

O rendimento para CO e CO_2 seguiram a mesma tendência do rendimento de H_2 , ou seja, aumentaram com o aumento de temperatura e foi dependente do teor de CeO_2 para os catalisadores de Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 . O catalisador Pt/12 CeO_2 - Al_2O_3 também foi o que apresentou o maior rendimento de CO e CO_2 em todas as temperaturas de reação.

Sabe-se que além da reação de reforma a vapor (equação 4.6), a reação de deslocamento gás-água (equação 4.7) está presente no processo:



Portanto, em baixas temperaturas onde se apresentam menores conversões de CH_4 , tem-se uma maior concentração de vapor. Assim, a reação de deslocamento gás-água é favorecida o que justifica a formação de CO_2 e o baixo rendimento de CO em baixa temperatura (773 K), como pode ser observado na Figura 4.14. Entretanto, à medida que se aumenta a temperatura de reação, a conversão da reação de deslocamento gás-água tende a cair pelo fato de ser exotérmica. Dessa forma um aumento no rendimento de CO é observado.

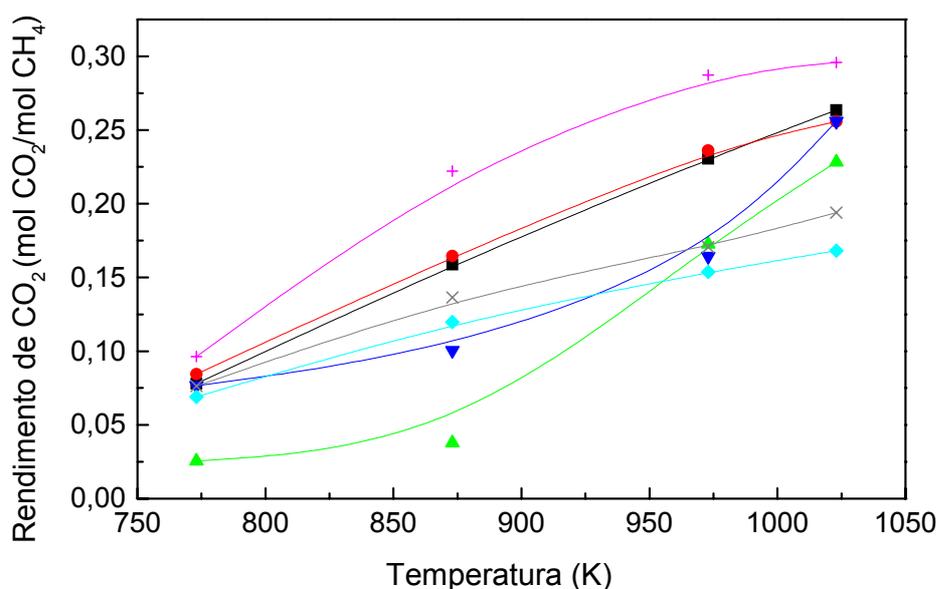


Figura 4.15: Rendimento de CO_2 em função da temperatura de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/3CeAl, (◆) Pt/6CeAl (+) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$, $m = 100$ mg.

As razões H_2/CO e $H_2/(CO + CO_2)$ estão apresentadas nas Tabelas 4.11 e 4.12, respectivamente. A razão H_2/CO foi muita alta principalmente em menor temperatura (773 K) para todos os catalisadores em estudo, devido ao baixo rendimento de CO. Com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição da razão H_2/CO e favorecimento da formação de CO, conforme discutido anteriormente.

Tabela 4.11: Razão H_2/CO para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 2$, $m = 100$ mg.

Catalisador	H_2/CO			
	773 K	873 K	973 K	1023 K
Pt/Al	62,0	33,3	12,25	9,0
Pt/Ce	58,0	32,3	12,5	8,5
Pt/1CeAl	27,4	32,3	10,7	8,8
Pt/3CeAl	97,5	13,1	11,8	9,2
Pt/6CeAl	67,8	16,3	7,9	6,3
Pt/12CeAl	46,0	25,2	10,3	7,9
Pt/20CeAl	34,0	21,8	9,3	7,5

A razão $H_2/(CO + CO_2)$ diminui ligeiramente com o aumento da temperatura de reação para todos os catalisadores. Essa razão foi maior do que 3 para todas as temperaturas. Na temperatura de 773 K, cerca de 3,9 moles de

hidrogênio foram produzidos por 1 mol de CH_4 reagido, indicando que a reação de deslocamento gás- água está presente no processo como reação secundária.

Tabela 4.12: Razão $\text{H}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ para os catalisadores de Pt em função da temperatura de reação. Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$, $m = 100$ mg.

Catalisador	$\text{H}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$			
	773 K	873 K	973 K	1023 K
Pt/Al	3,9	3,9	3,7	3,6
Pt/Ce	3,9	3,9	3,7	3,6
Pt/1CeAl	3,8	3,7	3,7	3,6
Pt/3CeAl	4,0	3,8	3,7	3,6
Pt/6CeAl	3,9	3,7	3,5	3,5
Pt/12CeAl	3,9	3,8	3,6	3,5
Pt/20CeAl	3,9	3,8	3,6	3,5

4.9.2.3- Reforma a vapor do CH_4 utilizando razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,5$.

Os testes de estabilidade foram conduzidos a 1023 K, utilizando uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,5$. Esta razão foi escolhida com o objetivo de investigar o efeito dos catalisadores em condições de desativação. O perfil de conversão de CH_4 e os rendimentos de H_2 , CO e CO_2 em função do tempo de reação estão representados nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18, e 4.19, respectivamente.

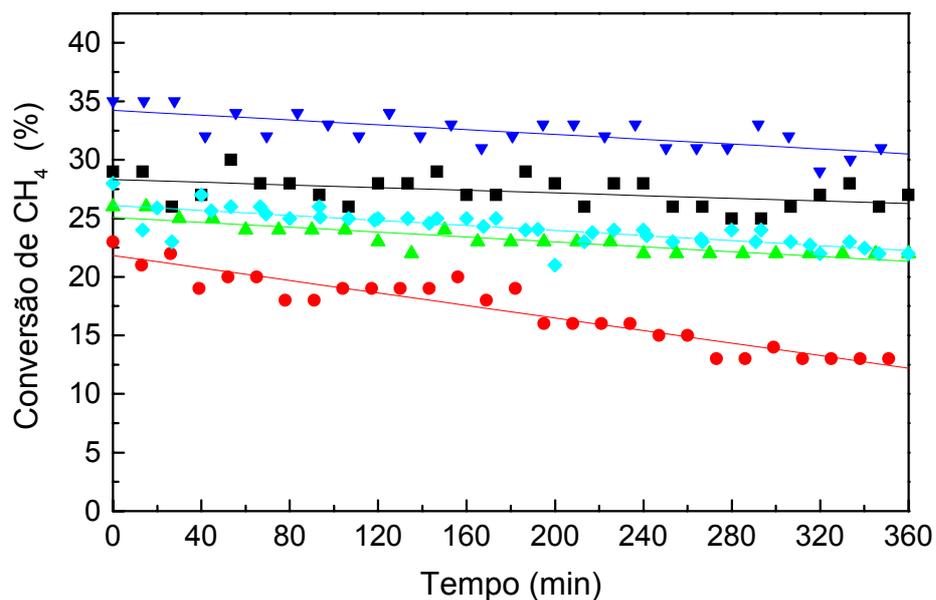


Figura 4.16: Conversão de CH_4 em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,5$, $T = 1023 \text{ K}$, $m = 100 \text{ mg}$

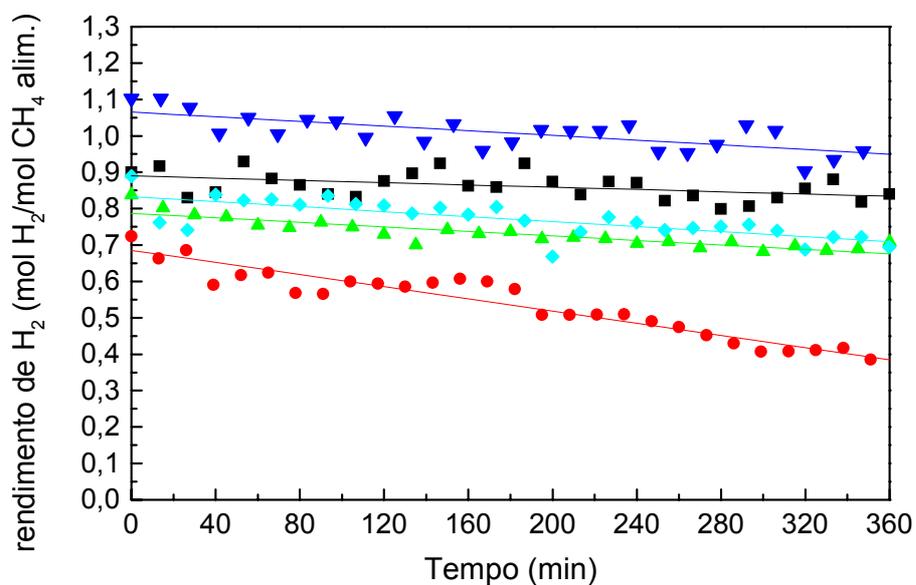


Figura 4.17: Rendimento de H_2 em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl. Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$, $m = 100 \text{ mg}$.

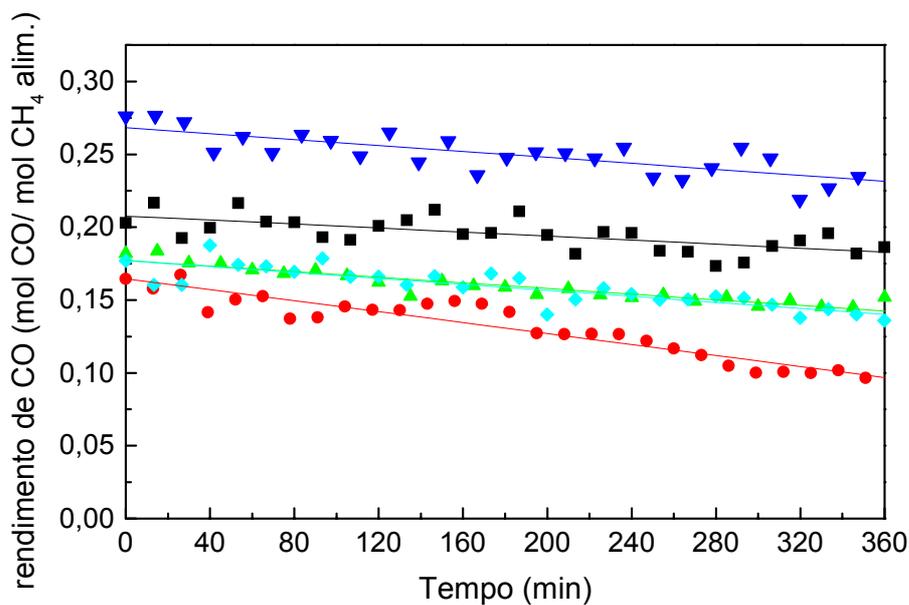


Figura 4.18: Rendimento de CO em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl.

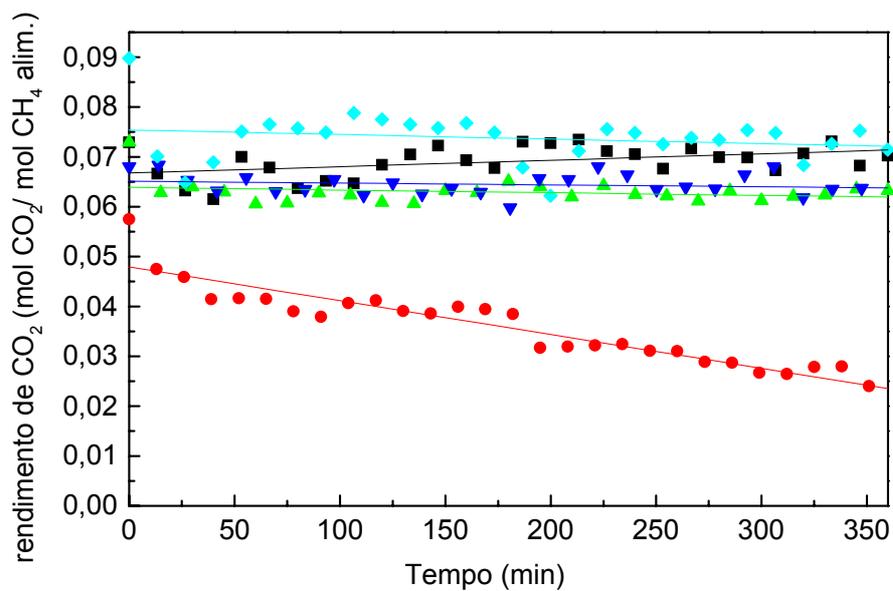


Figura 4.19: Rendimento de CO₂ em função do tempo de reação para os catalisadores (■) Pt/Ce, (●) Pt/Al, (▲) Pt/1CeAl, (▼) Pt/12CeAl e (◆) Pt/20CeAl.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou uma desativação com o tempo de reação com uma conversão inicial de CH₄ igual a 23,5 % e após 6 horas a conversão caiu para 12,5 %. Entretanto os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ foram estáveis com o tempo de reação.

A menor estabilidade atribuída ao catalisador Pt/Al₂O₃ poderia estar relacionada à modificação do suporte de γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃ devido às severas condições de reação. Essa transformação provoca uma sinterização da Pt com uma conseqüente desativação do catalisador.

Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ o rendimento foi dependente do teor de CeO₂. O catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ foi o que apresentou o maior rendimento de H₂ e CO.

Sabe-se que um dos principais problemas da reforma a vapor é a deposição de carbono. [99]. As reações envolvidas no processo de formação de carbono são principalmente a decomposição do metano através de sucessivos passos de dissociação do CH₄ produzindo espécies de C* (equação 4.4) e a reação de desproporcionamento do CO (equação 4.5) a baixas temperaturas [99].



A minimização do coque é um dos grandes fatores de controle nas indústrias que utilizam a reação de reforma a vapor. Os dados termodinâmicos predizem que a formação de coque não pode ser evitada mas pode ser controlada. O suporte tem um importante papel na estabilidade térmica do catalisador e na remoção de carbono pois ele pode promover a reação entre o vapor e o carbono.

No caso do CeO_2 , espécies CeO_x podem ativar as moléculas de H_2O acelerando a reação da H_2O com as espécies adsorvidas na superfície metálica presentes nas vizinhanças entre o metal e o suporte, evitando assim, a formação de carbono. Isto ocorre pelo fato do CeO_2 promover as espécies de oxigênio móveis através do ciclo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Assim, o carbono presente nos sítios ativos da Pt reage com o oxigênio spillover do CeO_2 e como resultado tem-se um decréscimo na deposição de carbono na superfície dos catalisadores.

4.9.3- Reação de reforma autotérmica do CH_4

Os ensaios de atividade catalítica para a reação de reforma autotérmica do CH_4 foram realizados utilizando duas condições de reação:

Condição 1: $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$.

Condição 2: $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,65$.

Os resultados obtidos para cada uma destas condições são relatados a seguir.

4.9.3.1- Reação de reforma autotérmica do CH_4 (Condição 1).

Os resultados de atividade catalítica a 773 K para os catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando a condição 1 estão apresentados na Tabela 4.12.

Analisando os valores de TOF_{CH_4} na Tabela 4.13, verifica-se que o catalisador Pt/ CeO_2 apresentou um valor de TOF_{CH_4} igual a $7,4 \text{ s}^{-1}$, maior que o

catalisador Pt/Al₂O₃ (TOF= 3,1 s⁻¹), embora a velocidade específica (r) tenha sido a mesma para ambos os catalisadores.

Tabela 4.13: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 773 K utilizando a condição 1 (O₂/CH₄= 0,25; H₂O/CH₄= 2,5).

Amostra	Conversão (%)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+ CO ₂)	r (mol CH ₄ /gPt.h)
Pt/Al	26,0	3,1	9,8	1,5	38,3
Pt/Ce	26,0	7,4	10,8	1,7	38,3
Pt/1CeAl	27,0	3,0	13,0	1,9	39,8
Pt/3CeAl	28,0	3,0	12,8	1,8	41,3
Pt/6CeAl	27,0	3,1	13,5	1,9	39,8
Pt/12CeAl	31,0	4,9	16,3	2,1	45,7
Pt/20CeAl	30,0	4,7	16,0	2,4	44,2

Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃, a velocidade (r) praticamente não se alterou para teores de CeO₂ ≤ 6%. Para estas amostras os valores de TOF_{CH₄} também não variaram em função do teor de CeO₂. Para teores de CeO₂ ≥ 12% observa-se uma maior velocidade comparado aos catalisadores com baixos teores de CeO₂.

Conforme discutido no item 4.8.1, o mecanismo proposto para a reação de oxidação parcial do CH₄ envolve dois passos onde primeiro ocorre a combustão do CH₄ seguida das reações de reforma a vapor e reforma com CO₂. Uma vez que a reação de reforma a vapor está presente no processo, a reação de deslocamento gás-água também pode ocorrer de forma a influenciar no produto final. Assim, podemos ter para a reação de reforma autotérmica do CH₄ as seguintes reações:



Os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂ apresentaram uma razão H₂/CO de 9,8 e 10,8, respectivamente. Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ a razão H₂/CO variou entre 13 e 16.

Esses resultados indicam que a 773 K o rendimento de CO é muito baixo comparado ao rendimento de H₂, como pode ser observado pelo perfil de rendimento representado na Figura 4.20. Nesta temperatura (773 K) a reação de deslocamento gás-água (reação 4) está ocorrendo, o que explica a formação de CO₂. Devido a reação de deslocamento gás-água ser termodinamicamente favorável a essa temperatura tem-se um excesso de água e dessa forma, a formação de dióxido de carbono é mais favorecida do que a formação de CO. Além disso a reação de combustão total do CH₄ (reação 1) também promove um aumento no rendimento de CO₂. Os resultados apresentados na Figura 4.20 confirmam o maior rendimento de CO₂ comparado ao rendimento de CO.

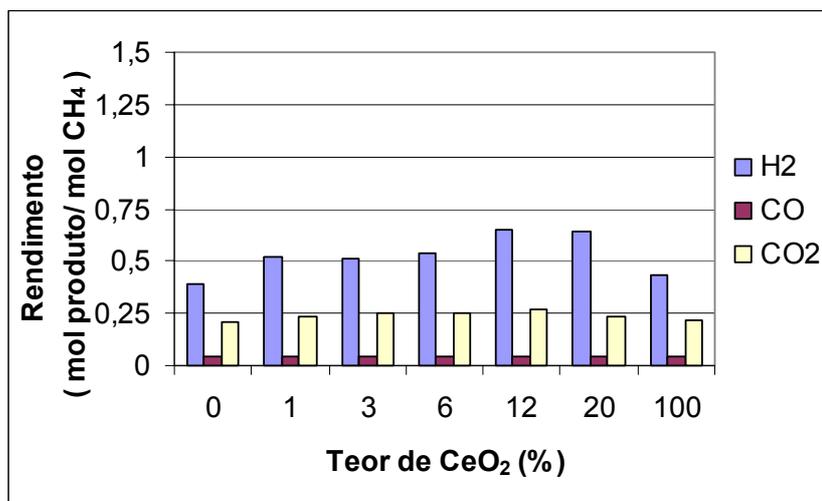


Figura 4:20: Distribuição do rendimento de H₂,CO e CO₂ em função do teor de CeO₂ utilizando a condição 1 na temperatura de 773 K. (O₂/CH₄= 0,25; H₂O/CH₄= 2,5).

A razão H₂/(CO + CO₂) foi de 1,5 para Pt/Al₂O₃ e 1,7 para Pt/CeO₂. Para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ esta razão variou de 1,7 a 1,9 para teores de CeO₂ ≤ 6 %. Para maiores teores de CeO₂ a razão H₂/(CO + CO₂) foi de 2,1 para Pt/12CeO₂-Al₂O₃ e de 2,4 para Pt/20CeO₂-Al₂O₃. Esses resultados indicam que a produção de H₂ por metano reagido foi maior para os catalisadores com maior conteúdo de CeO₂ (≥ 12%).

Os dados de atividade a 1073 K, utilizando a condição 1 estão apresentados na Tabela 4.14. À 773 K, os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Al₂O₃ apresentaram a mesma conversão, porém com o aumento da temperatura para 1073 K, uma maior conversão de CH₄ é observada para Pt/Al₂O₃ em relação a Pt/CeO₂.

Tabela 4.14: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 1073 K utilizando a condição 1 ($O_2/CH_4 = 0,25$; $H_2O/CH_4 = 2,5$).

Amostra	Conversão (%)	H_2/CO	$H_2/(CO + CO_2)$	r (mol $CH_4/gPt.h$)
Pt/Al	80,0	3,2	2,0	117,9
Pt/Ce	70,0	4,3	2,3	100,2
Pt/1CeAl	74,0	4,4	2,0	109,0
Pt/3CeAl	79,0	4,8	2,3	116,4
Pt/6CeAl	83,0	4,1	2,0	122,3
Pt/12CeAl	85,0	4,5	2,5	125,2
Pt/20CeAl	81,0	4,7	2,5	119,0

Para teores de $CeO_2 \leq 12\%$, a conversão de CH_4 para os catalisadores de Pt/ $CeO_2-Al_2O_3$ aumentou com o aumento do teor CeO_2 , decrescendo para o catalisador Pt/20 $CeO_2-Al_2O_3$, sendo que assim, os valores de velocidade específica (mol $CH_4/gPt.h$) para os catalisadores seguiram a mesma tendência.

A razão H_2/CO variou de 4,1 a 4,7. para os catalisadores de Pt/ $CeO_2-Al_2O_3$. A 1073 K, a reação de deslocamento gás-água tende ao equilíbrio, promovendo as reações de reforma a vapor e com CO_2 . Para a região de maior temperatura (1073 K) é observada uma diminuição na razão H_2/CO comparada a temperatura de 773 K indicando que a reações de reformas do CH_4 com CO_2 e H_2O estão ocorrendo de acordo com o mecanismo via dois passos para a oxidação. Assim, um aumento no rendimento de CO é observado, conforme apresentado na Figura 4.21.

Os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ foram os que apresentaram maior rendimento de H₂, sendo que para o catalisador Pt/12CeO₂-Al₂O₃ foi verificado o maior valor (2,11 mol H₂/mol CH₄).

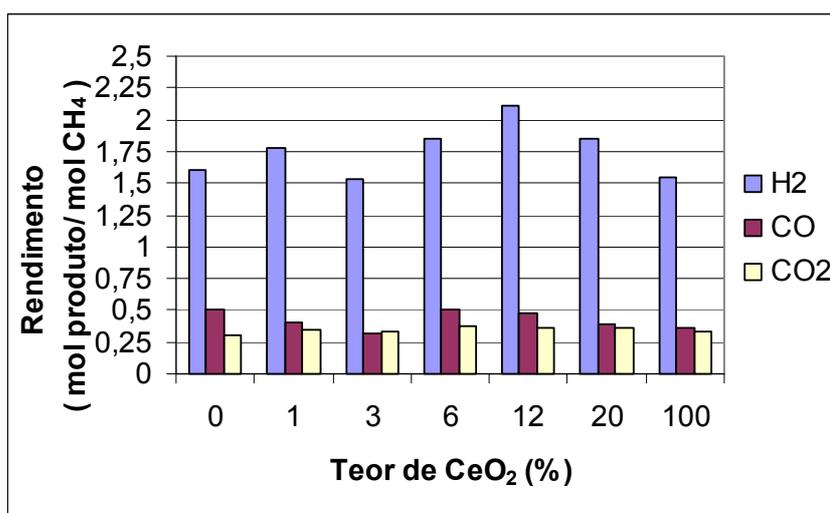


Figura 4.21: Distribuição do rendimento de H₂, CO e CO₂ em função do teor de CeO₂ utilizando a condição 1 na temperatura de 1073 K. (O₂/CH₄= 0,25; H₂O/CH₄= 2,5).

4.9.3.2- Reação de reforma autotérmica do CH₄ (Condição 2).

Na Tabela 4.15 estão apresentados os resultados de atividade catalítica para a reação de reforma autotérmica do CH₄ utilizando a condição 2 na temperatura de reação de 773 K. O perfil de rendimento para CO, H₂ e CO₂ está representado na Figura 4.22.

Tabela 4.15: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 773 K para a condição 2 ($O_2/CH_4 = 0,5$; $H_2O/CH_4 = 0,65$).

Amostra	TOF_{CH_4} (s^{-1})	$H_2/$ ($CO+CO_2$)	CO_2/CO	r (mol $CH_4/gPt.h$)
Pt/Al	7,1	1,5	1,7	86,9
Pt/Ce	11,7	1,2	4,8	60,4
Pt/1CeAl	4,5	1,2	1,6	60,4
Pt/3CeAl	4,9	1,3	1,5	73,7
Pt/6CeAl	5,6	1,6	3,1	70,7
Pt/12CeAl	8,6	1,5	2,3	81,0
Pt/20CeAl	9,9	1,5	2,3	92,8

O valor de TOF_{CH_4} para os catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ foi dependente do teor de CeO₂.

Os resultados indicam que os rendimentos de CO, H₂ e CO₂ na condição 2 foram maiores que os obtidos utilizando a condição 1. Por outro lado, a razão H₂/CO foi menor ficando na faixa de 2,0- 2,4.

Na Tabela 4.16 tem-se os dados atividades obtidos a 1073 K para a reação de reforma autotérmica utilizando a condição 2. T= 773 K.

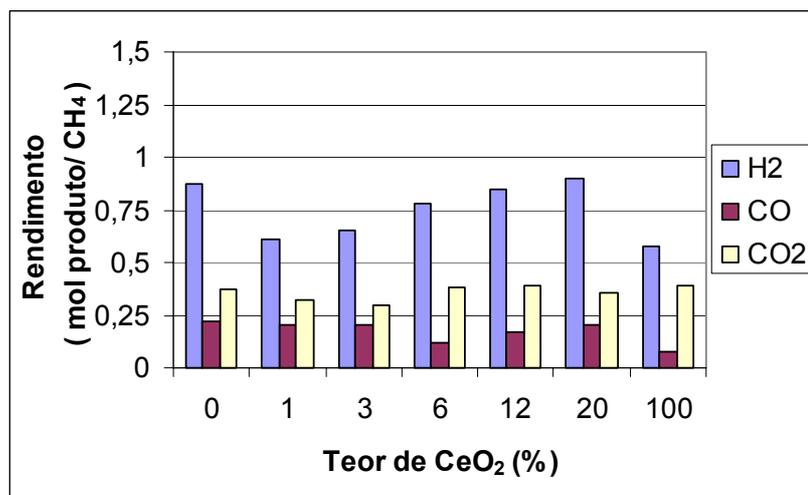


Figura 4.22: Distribuição do rendimento de H₂, CO e CO₂ em função do teor de CeO₂ utilizando a condição 2 (O₂/CH₄= 0,25; H₂O/CH₄= 2,5), T= 773 K.

Tabela 4.16: Dados de atividade para a reação de reforma autotérmica a 1073 K para a Condição 2 (O₂/CH₄= 0,5; H₂O/CH₄= 0,65).

Amostra	H ₂ /CO	H ₂ / (CO+ CO ₂)	r (mol CH ₄ / gPt.h)
Pt/Al	2,4	1,7	134,1
Pt/Ce	2,2	1,6	116,4
Pt/1CeAl	2,2	1,5	123,8
Pt/3CeAl	2,1	1,6	113,4
Pt/6CeAl	2,1	1,6	134,1
Pt/12CeAl	2,1	1,7	142,9
Pt/20CeAl	2,0	1,5	131,1

O perfil de rendimento de H₂ e CO em função do conteúdo de CeO₂ utilizando a condição 2 está representado na Figura 4.23.

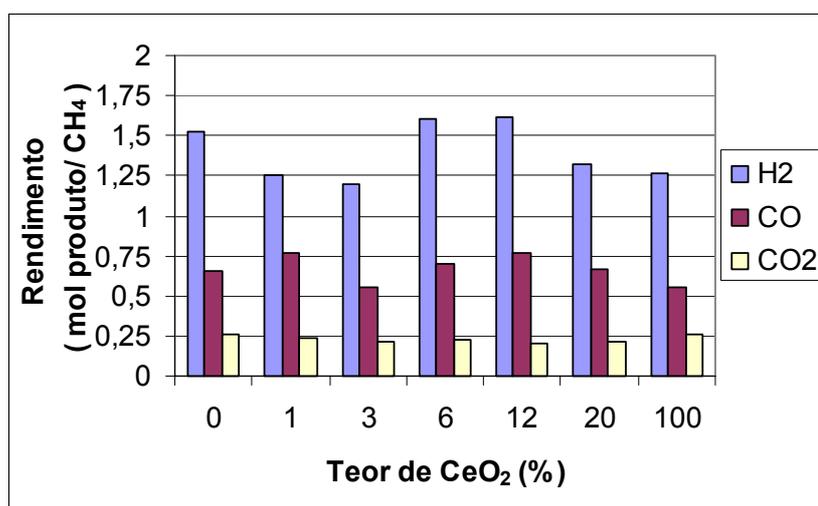


Figura 4.23: Distribuição do rendimento de H₂, CO e CO₂ em função do teor de CeO₂ na Condição 2 (O₂/CH₄= 0,5; H₂O/CH₄= 0,65), T= 1073 K.

Segundo alguns autores [99, 110] a dissociação do CH₄ ocorre na superfície metálica enquanto O₂ e H₂O se adsorvem competitivamente no metal e no suporte. Uma vez que a adsorção dissociativa do O₂ é mais fácil no metal e no suporte do que a da H₂O, o recobrimento de espécies de O vindas da adsorção do O₂ é muito maior do que as espécies O e OH vindas da adsorção da H₂O. Como resultado, os intermediários de C vindos da dissociação do CH₄ podem reagir preferencialmente com espécies de O vindos do O₂ para produzir CO. Uma vez que a oxidação parcial é mais rápida do que a reforma a vapor tem-se uma maior conversão de CH₄ com o aumento do conteúdo de O₂.

SOUZA e SCHMAL [36] estudaram recentemente a influência da adição de O_2 na reação de reforma autotérmica para os catalisadores de Pt/ZrO₂-Al₂O₃. Para isso uma razão constante de H₂O/CH₄ de 0,5 foi usada. Quando $O_2/CH_4 \leq 0,5$ as razões CO₂/CO mantiveram os mesmos valores indicando que a reação de combustão total do CH₄ ocorreu na mesma extensão; porém foi verificado que com o aumento da razão O_2/CH_4 para valores maiores que 1 tem-se uma diminuição no rendimento de CO e H₂ devido ao aumento da reação de combustão total. Por outro lado a presença de O_2 evita a deposição de resíduos carbonáceos promovendo uma maior estabilidade nos catalisadores de Pt/ZrO₂-Al₂O₃.

Uma vez que variou-se tanto a razão H₂O/CH₄ quanto a razão O_2/CH_4 não é possível confirmar nos dados obtidos para a reação de reforma autotérmica a influência da H₂O e O_2 . Entretanto, levando-se em conta os comentários dos trabalhos citados acima [36,109] e os resultados obtidos neste trabalho podemos analisar o seguinte: a alta razão CO₂/CO na condição 1 ($O_2/CH_4 = 0,25$; H₂O/CH₄ = 2,5) relativa a condição 2 ($O_2/CH_4 = 0,5$; H₂O/CH₄ = 0,65) em baixa temperatura de reação (773 K) indica que a combustão total é muito rápida e que neste caso, a presença de maior quantidade de O_2 (o caso da condição 2) promove maior atividade de CH₄ (mol CH₄/gPt h) comparada à condição 1. Entretanto, à medida que se aumenta a temperatura de reação (1073 K) as reações de reforma tornam-se predominantes. Assim, maior rendimento de H₂ é observado na presença de maior quantidade de vapor.

4.9.3.3- Estudo comparativo das condições 1 e 2 utilizadas na reação da reforma autotérmica do CH₄.

Para efeito de comparação são apresentados nas Figura 4.24, 4.25 e 4.26 os perfis de rendimento de CO, H₂ e CO₂ para os catalisadores de Pt/12CeO₂-Al₂O₃, Pt/1CeO₂-Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃, respectivamente, em função da temperatura de reação para as duas condições de reação utilizadas.

No caso do catalisador de Pt/12CeO₂-Al₂O₃, observa-se para temperaturas menores que 900 K, que o rendimento de H₂ foi maior na condição 2 do que na condição 1. Entretanto, acima desta temperatura maiores rendimentos de H₂ são observados quando se trabalha na condição 1.

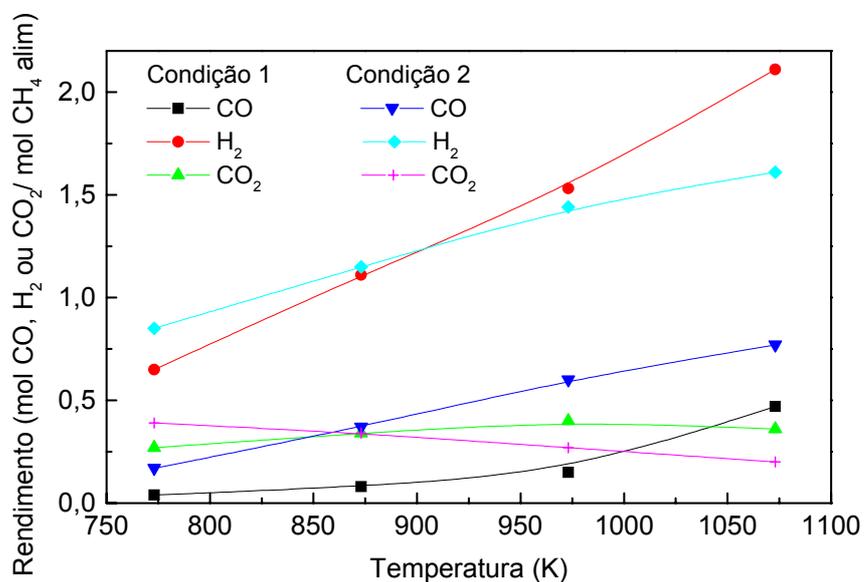


Figura 4.24: Rendimento de CO, H₂ e CO₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para Pt/12CeO₂-Al₂O₃.

No caso do rendimento de CO_2 , tem-se que este apresentou maiores valores na condição 2 para temperaturas menores que 890 K aproximadamente. Para temperaturas maiores que 890 K, a condição 1 promoveu maiores rendimentos.

O rendimento de CO para o catalisador $\text{Pt}/12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi maior na condição 2 em todo intervalo de temperatura estudado (773 - 1073K).

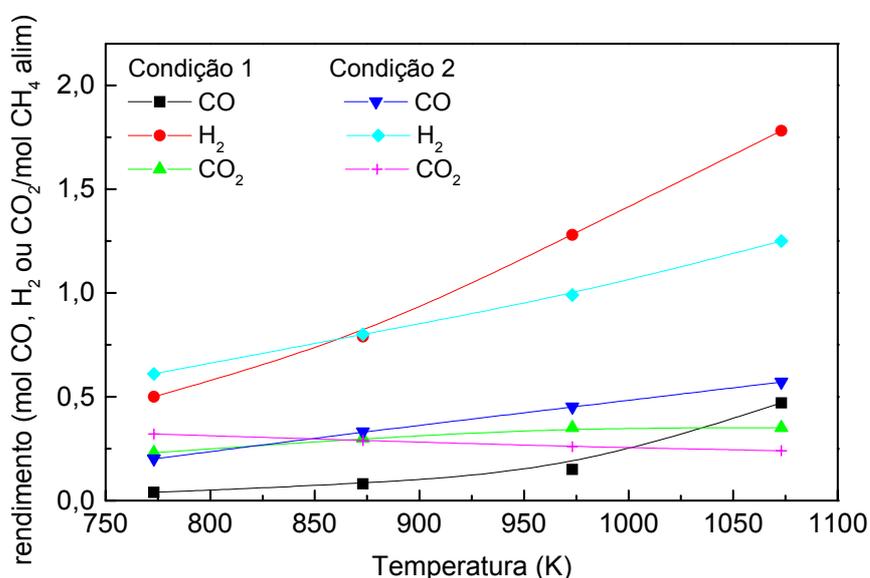


Figura 4.25: Rendimento de CO, H₂ e CO₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para $\text{Pt}/1\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para o catalisador $\text{Pt}/1\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ observou-se um comportamento semelhante ao do catalisador $\text{Pt}/12\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; maiores rendimentos de H₂ foram verificados para a condição 2 até aproximadamente 880 K, acima desta temperatura a condição 1 promoveu maiores rendimentos de H₂. O rendimento de CO₂ foi maior na condição 2 do que na condição 1, até aproximadamente 860 K, embora este valor não tenha sido muito diferente acima de 860 K para ambas

condições de reação. O rendimento de CO foi maior na condição 2 do que na 1 em todo intervalo de temperatura estudado (773 - 1073K).

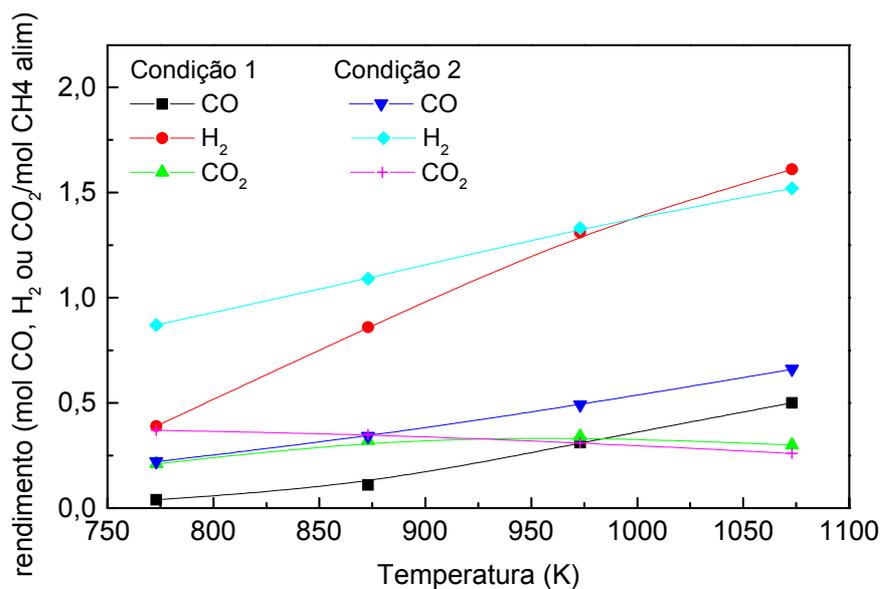


Figura 4.26: Rendimento de CO, H₂ e CO₂ em função da temperatura de reação utilizando as condições 1 e 2 para Pt/Al₂O₃.

O perfil de rendimento em função da temperatura para o catalisador Pt/Al₂O₃ indica que o rendimento de H₂ é maior na condição 2 do que na condição 1. Acima de 1000 K, observa-se uma inversão no perfil das duas condições, onde se verifica maiores valores de rendimento de H₂ na condição 2. Esta característica também tinha sido observada para os catalisadores Pt/1CeO₂-Al₂O₃ e Pt/12CeO₂-Al₂O₃, porém no caso destes catalisadores, a inversão do perfil foi verificada em menor temperatura (em torno de 900 K).

Diante destes resultados e a complexidade do mecanismo envolvido nas reação de reforma autotérmica torna-se difícil relacionar a influência da H_2O e O_2 na seletividade de um determinado produto quando se compara duas condições em que ambos os reagentes (H_2O e O_2) variaram. Entretanto, alguns comentários podem ser feitos. Conforme discutido anteriormente, a reação de reforma a vapor (assim, como a reação de reforma seca) é favorecida com o aumento da temperatura de reação. No caso da condição 1, onde se tem maior quantidade de vapor alimentado comparado a condição 2, espera-se que o H_2 formado seja maior que na condição 2. Deve-se lembrar que o excesso de vapor favorece a reação de deslocamento gás-água, permitindo um maior rendimento de H_2 .

Conforme discutido anteriormente, a dissociação do CH_4 ocorre na superfície metálica enquanto O_2 e H_2O se adsorvem competitivamente no metal e suporte [99, 110]. Uma vez que a adsorção dissociativa do O_2 é mais fácil no metal e no suporte do que a H_2O , o recobrimento de espécies de O vindas da adsorção do O_2 é muito maior do que as espécies O e OH vindas da adsorção da H_2O . Como resultado, os intermediários de C vindas da dissociação do CH_4 podem reagir preferencialmente com espécies de O vindo do O_2 para produzir CO. Assim, uma maior razão O_2/CH_4 , (como é o caso da condição 2 em relação a condição 1) favoreceria maior rendimento de CO.

Os perfis de entalpia de reação (ΔH) em função da temperatura para os catalisadores em estudo estão representados na Figura 4.27 e 4.28 para as Condições 1 e 2, respectivamente. Estes perfis são importantes para a reação de reforma autotérmica pois dessa forma é possível determinar a razão de mistura

vapor/oxigênio levando-se em conta a extensão exotérmica e endotérmica da reação [45].

Sabe-se que a reação de reforma a vapor acompanha uma alta absorção de calor, isto é, nas condições padrões $\Delta H_{298}^{\circ} = 49,25$ Kcal/mol. A oxidação parcial do CH_4 apresenta um $\Delta H_{298}^{\circ} = -8,5$ Kcal/mol, tendo assim, um caráter exotérmico.

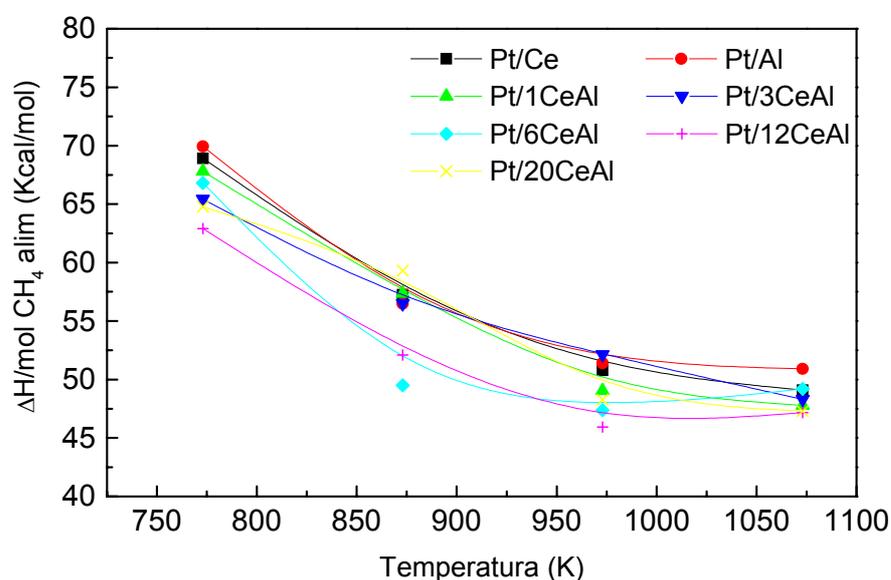


Figura 4.27: Entalpia de reação em função da temperatura para os catalisadores de Pt/CeO_2 , $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando a condição 1 ($\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$).

Na condição 1, os valores de ΔH (Kcal/ mol CH_4 alimentado) a 773 K para os catalisadores de Pt/CeO_2 , $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ variaram entre 63 e 71 Kcal/mol. Com o aumento da temperatura para 1073 K, os valores de ΔH diminuíram ficando em torno de 49 Kcal/mol.

Os valores de ΔH à 773 K utilizando a condição 2 foram em média de -20 Kcal/mol para os catalisadores de Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃. A 1073 K os valores de ΔH ficaram entre -4 e -11 Kcal/mol.

Com o aumento da temperatura de reação, tem-se o favorecimento das reações de reforma (CO₂ e H₂O) que são endotérmicas. Entretanto, devido a maior quantidade de H₂O em relação ao O₂ na alimentação utilizando a condição 1, a reação tem um caráter mais endotérmico, favorecendo a reação de reforma a vapor em relação a reação de oxidação parcial do CH₄.

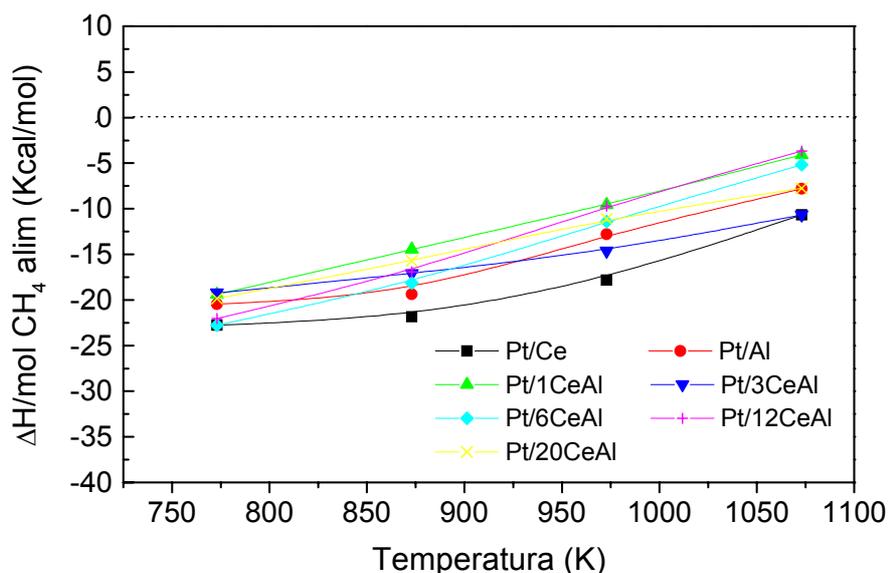


Figura 4.28: Entalpia de reação em função da temperatura para os catalisadores de Pt/CeO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂-Al₂O₃ utilizando a condição 2 (O₂/CH₄= 0,5; H₂O/CH₄= 0,65).

Na condição 2, a baixa concentração de vapor no meio reacional, favorece a reação de oxidação em menores temperaturas. Embora as reações de reforma

sejam favorecidas em maior temperatura, o mecanismo sugere um caráter mais exotérmico.

Em resumo, o que podemos evidenciar é que a reação de reforma autotérmica é um conveniente método para se produzir hidrogênio na razão H_2/CO desejada, principalmente em processos GTL (gás para líquido) em que a razão ótima de H_2/CO é de 2. Para isso, torna-se necessário apenas manipular as composições de alimentação. Além disso, através do perfil de entalpia da reação, pode-se ter uma idéia do comportamento exo-endotérmico da reação e também a região de condição autotérmica em que toda a energia liberada na reação de oxidação parcial poderia ser aproveitada para as reações de reforma seca e a vapor, promovendo assim, uma menor energia requerida no processo.

5- CONCLUSÃO

- Os valores de área superficial específica indicam que a céria promoveu a estabilização da área superficial da alumina nas amostras de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para teores de $\text{CeO}_2 \leq 6\%$.
- Os dados de DRX indicaram que a estrutura fluorita do CeO_2 foi detectável apenas para as amostras com teores de $\text{CeO}_2 \geq 6\%$. Além disso nenhum pico referente ao óxido de Pt foi observado para as amostras $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiveram os suportes anteriormente calcinados a 773 e 1173 K indicando que a Pt encontra-se bem dispersa na superfície destas amostras.
- Os resultados de TPR mostraram que a presença da Pt promoveu a redução da céria em região de menor temperatura.
- A atividade dos catalisadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para as reações de oxidação parcial, reforma a vapor e autotérmica do metano foi dependente do teor de CeO_2 . Os catalisadores com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ apresentaram alta atividade e estabilidade para a reação de oxidação parcial do metano. A maior estabilidade dos catalisadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$ foi atribuída a combinação de diferentes fatores, como a

presença da estrutura fluorita do CeO_2 e a maiores valores de OSC nestes catalisadores.

- A estrutura superficial da Pt não apresentou um papel determinante para a elevada estabilidade dos catalisadores Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 com teores de $\text{CeO}_2 \geq 12\%$, porém as diferentes estruturas da Pt podem mostrar diferentes velocidades para a ativação do metano, resultando em uma maior eficiência de remoção de carbono da superfície do metal tornando os sítios de Pt disponíveis para a reação.

- A reação de reforma autotérmica do metano se mostrou eficiente para se produzir H_2/CO na razão desejada, sendo necessário apenas manipular as concentrações de H_2O e O_2 na alimentação.

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns experimentos adicionais são sugeridos para melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho:

- Variação do teor de Pt nos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ no intuito de verificar o efeito da sensibilidade à estrutura para as reações de oxidação parcial e reforma a vapor do metano;
- Realizar o estudo da reação de oxidação parcial do metano através da Espectroscopia no Infravermelho para estudar os modos de adsorção dos reagentes com os sítios de Pt na superfície dos catalisadores, o mecanismo de reação e identificar os sítios responsáveis pela reação;
- Realizar a caracterização dos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ pela técnica de EXAFS, visando determinar o tamanho das partículas de Pt. A técnica EXAFS permite investigar o tamanho das partículas metálicas em sistemas altamente dispersos;
- Utilizar a técnica de XANES para estudar o estado de oxidação e propriedades eletrônicas da Pt, e do suporte CeO₂-Al₂O₃ com o objetivo de quantificar a quantidade de Ce³⁺. Esta técnica pode ser utilizada sem a necessidade de ultra alto vácuo, evitando assim uma parcial redução do Ce⁴⁺ na câmara de análise;

- Preparar os suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método sol-gel para efeito de comparação das propriedades texturais do suporte e também para evitar a aglomeração e formação do CeO_2 bulk.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GHENCIU, A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell, *Solid State and Materials Science*, 6, 389-399, 2002.
2. CAVALLARO, S.; FRENI, S., Syngas and electricity production by an integrated autothermal Reforming/molten carbonate fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 76, 190-196, 1998.
3. SEO, Y.S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S.T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of three different reforming technologies, *Journal of Power Sources*, 108, 213-225, 2002.
4. TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing Materials, *Catalysis Review-Science Engineering*, 38, 439-519, 1996.
5. GÉLIN, P., PRIMET, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1023, 1-37, 2002.
6. PIECK, C.L.; PEIROTTI, E.M.; YORI, J.C.; VERA, C.R.; D'AMATO, M.A. Efecto del vapor de agua sobre la actividad de catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ para a combustion de CH₄. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11 e CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 1 , Bento Gonçalves- RS, 2001, Anais v.1, 426-431.
7. HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium, *Journal of Catalysis*, 122, 280-294, 1990.
8. EGUCHI, K. ARAI, H. Low temperature oxidation of methane over Pd-based Catalysts- Effect of support oxide on the combustion activity, *Applied Catalysis A: General*, 222, 359-367, 2001.
9. RIBEIRO, F.H.; CHOW, M.; BETTA, R.A.D. Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium catalysts, *Journal of Catalysis*, 146, 537-544, 1994.
10. BALDWIN, T.R.; BURCH, R. Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts, *Applied Catalysis*, 66, 337-358, 1990.
11. EDWARDS, J. H; MAITRA, A. M.; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Process Technology*, 42, 269-289, 1995.

12. van KEULEN, A. N.J.; SESHAN, K. HOEBINK; J. H. B.ROSS, J. R. H. TAP investigations of CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂, *Journal of Catalysis*, 166, 306-314, 1997.
13. ERDOHELYI, A.; CSERENYI, J.; SOLYMOSY, F. Activation of CH₄ and its reactions with CO₂ over supported Rh catalysts, *Journal of Catalysis*, 141, 287-295, 1994.
14. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. HANSEN, B.J.H. CO₂-reforming of methane over transitions metals, *Journal of Catalysis*, 144, 38-49, 1993.
15. NAKAMURA, J; AIKAWA, K.; SATO, K. UCHIJIMA, T. The role of support in methane reforming with CO₂ over Rhodium catalysts, *Studies in surface Sciences and Catalysis Acid-Base Catalysis II*, 90, 495-500, 1993.
16. BRADFORD, M.C.; VANNICE, M.A. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄, *Catalysis Today*, 50, 87-96, 1999.
17. MARK, M.F; MAIER, W.F. CO₂ reforming of methane on supported Rh and Ir catalysis, *Journal of Catalysis*, 164, 122-130, 1996.
18. FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRIGUES-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane and medium reaction temperatures os syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 170, 177-187, 1998.
19. ROH, H., JUN, K., DONG, W.,CHANG, J., PARK, S.JOE, Y. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181, 137-142, 2002.
20. ARMOR, J. N. The multiple roles catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General*, 176: 159, 1999.
21. 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*, 159, 140-149, 1996.
22. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic e Kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ e H₂O to form synthesis gas carbon on nickel catalysts, *Journal of Catalysis*, 224, 370-383, 2004.
23. PANTU, P.; GAVALAS, G. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 223, 253-260, 2002.

24. WANG, D.; DEWAELE, O.; GROTTÉ, A. M.; FROMENT, G. F. Reaction mechanism and Role of the support in the partial oxidation of methane on Rh/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 159, 418-426, 1996.
25. ELMASIDES, C. VERYKIOS, E. Mechanistic study of partial oxidation of methane to synthesis gas over modified Ru/TiO₂ Catalyst, *Journal of Catalysis*, 203, 477-47-86, 2001.
26. RAMIREZ-CABRERA, E., ATKINSON, A., CHADWICK, D. The influence of points defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis, *Solid State Ionics*, 136-137, 825-831, 2000.
27. LIU, S., XIONG, G., DONG, H. YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 202, 141-146, 2000.
28. MO, L., FEI, J., HUANG, C., ZHENG, X. Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/COAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 3373, 1-8, 2002.
29. CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., MAMMAN, A. S. Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous CO₂ and steam reforming reactions over Ni/AlPO₄, *Microporous and Mesoporous Materials*, 23,61-66, 1998.
30. TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A. G., SUZUKI, K., SHIMIZU, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca, Sr) (Ti, Ni) oxides, *Catalysis Today*, 24, 237-242, 1995.
31. WANG, H.Y., RUCKENSTEIN, E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO- and SiO₂-Supported Rhodium Catalysts, *Journal of Catalysis*, 186, 181-187, 1999.
32. 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* 132, 117-127, 1991.
33. ALBERTAZZI, S; ARPENTINIER, P; BASILE, F.; DEL GALLO; P.; FORNASARI, G.; GARY, D.; VACCARI, A. Deactivation of a Pt/γ-Al₂O₃ catalyst in the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 8534, 1-7, 2003.

34. RUCKENSTEIN, E., WANG, H. Y. Effect of support on partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts, *Journal of Catalysis*, 187, 151-159, 1999.
35. GARETTO, T. F. APESTEGUÍA, C. R. Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al₂O₃, *Catalysis Today*, 62, 189-199, 2000.
36. SOUZA, M.M.V.M, SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, in press, 2004.
37. OGDEN, J.M. Review of Small Stationery Reformers for Hydrogen production, Report to The International Energy Agency, 2001.
38. POIRIER, M.G., SAPUNDZHIEV, C. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, 429-433, 1997.
39. AVCI, A.K.; TRIMM, D.L.; ÖNSAN, Z.I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications, *Chemical Engineering Journal*, 90,77-87, 2002.
40. DOSS, E.D.; KUMAR, R.; AHLUWALIA, R.K.; KRUMPELT, M. Fuel processors for automotive fuel cell systems: a parametric analysis. *Journal of Power Sources*, 102, 1-15, 2001.
41. HAGH, B.J. Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press, 2004.
42. HEINZEL, A.; VOGEL, B.; HÜBNER, P. Reforming of natural gas-hydrogen generation for small state stationary fuel cell systems, *Journal of Power Sources*, 105, 202-207, 2002.
43. S. AHMED, S. KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 291-301, 2001.
44. TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.; INOUE, M.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ solid solution, *Applied Catalysis A: General*, 240, 223-233, 2003.
45. AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 241, 261-269, 2003.

46. BAZIN, D.; SAYERS, D.; REHR, J. J. MOTTET, C. Numerical simulation of the platinum L_{III} edge with line relative to nanometer scale clusters, *Journal Physical Chemistry B*, 101, 5332-5336, 1997.
47. MENACHERRY, P.V. HALLER, G.L. Electronic Effects and Effects of Particle Morphology in n-Hexane Conversion over Zeolite-Supported Platinum Catalysts, *Journal of Catalysis*, 177, 175-188, 1998.
48. BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed carbon Monoxide, *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 2772-2778, 1964.
49. SINFELT, J.H. Role of surface science in catalysis, *Surface Science*, 500, 923-946, 2000.
50. ZAERA, F. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead, *Science*, 500, 947-965, 2002
51. 5. LEBEDEVA, N.P., RODES, A., FELIU, J.M., KOPER, M.T.M. van SANTEN, R.A. Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: CO Adsorption and Oxidation on Stepped Platinum Electrodes As Studied by in situ Infrared Spectroscopy, *Journal Physical Chemistry B*, 106, (2002) 9863-9872.
52. FAJARDIE, F., TEMPERE, J., MAOLI, J., MARIADASSOU, G., BLANCHARD, G. Ceria lattice oxygen ion substitution by Cl⁻ during the reduction of Rh(Cl)/CeO₂ catalysts. Formation and stability of CeOCl, *Journal Chemical Society Faraday Trans*, 94, 3727-3735, 1998.
53. FUJIMORI, A. 4f- and core-level photoemission satellites in cerium compounds. *Physical Review B*, 27, 7, 1983.
54. SHYU, J.Z; OTTO, K. Characterization of Pt/ γ -alumina Catalysts Containing Ceria, *Journal of Catalysis* 115, 16-23, 1989
55. BERNAL, S.; CAUQUI, M. A.; CIFREDO, G. A.; GATICA, J. M., LARESE, C., PÉREZ OMIL, J. A. Chemical and Microstructural Investigation of Pt/CeO₂ Catalysts reduced at temperatures ranging from 473 to 973 K, *Catalysis Today*, 29, 77-81, 1996.
56. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, M.; BUENO, J.M.C. Characterization of ceria-coated alumina carrier, *Applied Catalysis A: General*, 234, 271-282, 2002.
57. PIRAS, A.; TROVARELLI, A.; DOLCETTI, G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 28, L 77-L 81, 2000.

58. SALASC, S.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; CHEVRIER, M.; MATHIS, F.; MORAL, N. Magnetic Study of Interactions of hydrogen with A Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: influence of the presence of chlorine, *Catalysis Today*, 50, 227-237, 1999.
59. KAKUTA, N.; MORISHIMA, N.; KOTOBUKI, M.; IWASE, T.; MISUSHIMA, T.; SATO, Y.; MATSUMURA, S., Oxygen Storage Capacity (OSC) of aged Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts: roles of Pt and CeO₂ supported on Al₂O₃, *Applied Surface Science*, 121/122, 408-412, 1997.
60. HOLMGREN, A.; ANDERSON, B.; Oxygen Storage dynamics in Pt/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts, *Journal of catalysis*, 178, 14-25, 1998.
61. DESCORME, C.; TAHA, R.; MOUADDIB-MORAL, N.; DUPREZ, D. Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions, *Applied Catalysis A: General*, 223, 287-299, 2002.
62. RIGUETTO, B.A., DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C.M.P; PETROV L.; BUENO, J.M.C. surface behavior of Alumina-Supported Pt Catalysts Modified with Cerium as Revealed by X-ray Diffraction, X-ray photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CO Adsorption, *Journal Physical Chemistry B*, 108, 5349-5358, 2004.
63. OTSUKA, K., WANG, Y., SUNADA, E., YAMANAKA, I. Direct Partial oxidation of methane to Synthesis gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, 175, 152-160, 1998.
64. PINO, L., RECUPERO, V., BENINATI, S.; SHUKLA, A. K., HEGDE, M., S., BERA, P. Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, 225, 63-75, 2002.
65. PANTU, P.; KIM, K.; GAVALAS, G. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂-ZrO₂ in the absence of gaseous oxygen. *Applied Catalysis A: General*, 193, 203-214, 2000.
66. MATTOS, L.V.; de OLIVEIRA, E.R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 77, 245-256, 2002.
67. GUINER, A., X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, Dover Publications Inc., New York, 1994.
68. SAAVEDRA, A. 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, 2001, p92 (Cardoso, D., Jordão, M.H, Machado, F.J).

69. NIEMANTSVERDRIET, J. W. Spectroscopy in Catalysis. 1^a ed. Nova Iorque, VHC Publishers, 1995. 37-78.
70. DELANNAY, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. 3^a ed. Nova Iorque, Marcel Dekker INC, 1984. 225-298.
71. LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5^a ed. São Paulo. Editora Edgard Blücher LTDA. 1999. pg 479-494.
72. CARDOSO, M.J.B. 2^o Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, 2001, p170 (Cardoso, D., Jordão, M.H, Machado, F.J).
73. SCOFIELD, H. J. *Journal Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 8, 1976, 129.
74. LOPES, I.S. Estudo de Catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos. Niterói, UFF, 2003, 83p (dissertação).
75. ARAUJO, E.C.C. Discriminação seqüencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano, São Carlos, UFSCar, 1997, 185p(tese).
76. CHEN, I.; LIN, S.; WANG, C.; CHANG, L.; CHANG, J. Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 49-58, 2004.
77. BENSALÉM, A; MULLER, J.C.; BOZON-VERDURAZ, F. From bulk CeO₂ to supported cerium-Oxygen Clusters: A diffuse reflectance Approach, *Journal Chemical Society Faraday Trans.* 88, 153-154, 1992.
78. 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*, 253, 135-150, 2003.
79. LIEKE, H.; LICTZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysis, *Journal of Catalysis*, 81, 8-16, 1983.
80. YAO, H.C; YAO, Y.F.Y. Ceria in Automotives Exhaust Catalysis: I. Oxygen, *Journal of Catalysis*, 86, 254-265, 1984.
81. SHYU, J.Z. WEBER, W.H. GANDHI, H.S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria, *Journal Physics Chemistry*, 92, 4964-4970-1988.

82. FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase, *Catalysis Today*, 63, 489-497, 2000.
83. ROGEMOND, E.; FRÉTY, R.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; SALASC, S.; CHEVRIER, M.; GAUTHIER, C.; MATHIS, F. Preparation of Alumina-Supported Ceria. II. Measurement of ceria Surface Area after impregnation with Platinum or rhodium, *Journal of Catalysis*, 169, 120-131, 1997.
84. SALASC, S.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; CHEVRIER, M.; MATHIS, F.; MORAL, N. Magnetic Study of the interaction of Hydrogen with a Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalyst: influence of the presence of Chlorine, *Catalysis Today*, 50, 227-235, 1999.
85. KĘPIŃSKI, L.; OKAL, J. Occurrence and Mechanism of formation of CeOCl in Pd/CeO₂ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 192, 48-53, 2000.
86. SU, E.C.; MONTREUIL, C.N.; ROTHSCHEIL, W.G. Oxygen Storage Capacity of Monolith three-Way Catalysts, *Applied Catalysis*, 17, 75-86, 1985.
87. ENGLER, B.; KOBERSTEIN, E.; SCHUBERT, P. Automotive Exhaust Gas Catalysts: Surface Structure and Activity, *Applied Catalysis*, 48, 71-92, 1989.
88. HOLMGREN, A.; AZARNOUSH, F.; FRIDELL, E. Influence of pre-treatment on the low-temperature activity of Pt/ceria, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 49-61, 1999.
89. MIKI, T.; OGAWA, T.; HANEDA, M.; KAKUTA, N.; UENO, A.; TATEISHI, S.; MATSUURA, S.; SATO, M. Enhanced oxygen Storage capacity of Cerium Oxides in CeO₂/La₂O₃/Al₂O₃ Containing Precious Metals, *Journal Physical Chemistry*, 94, 6464-6467, 1990.
90. FIERRO, J.L.G.; SORIA, J.; SANZ, J.; ROJO, J.M. Induced changes in ceria by thermal treatment under vacuum or hydrogen, *Journal Solid States*, 66, 154-162, 1987.
91. KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Effect of Chlorine on the Chemisorptive Properties of Rh/CeO₂ Catalysts studied by XPS and Temperature Programmed Desorption Techniques. *Journal of Catalysis*, 174, 52-64, 1998, *Journal Physical Chemistry*, 94, 6464-6467, 1990.

92. Le NORMAND, F.; HILAIRE, L.; KILI, K.; KRILL, K.; MAIRE, G. Oxidation State of Cerium in Cerium-Based Catalysts Investigated by Spectroscopy Probes, *Journal Physical Chemistry*, 92, 2561-2568, 1988.
93. GUENIN, M; BREYSSE, M; FRETY, R.; TIFOUTI, K.; MARECOT, P.; BARBIER, J. Resistance to Sulfur Poisoning of Metal Catalysts, *Journal of Catalysis*, 105, 144-154, 1987.
94. BERNAL, S.; CALVINO, J.J, CAUQUI, M.A.; GATICA, J.M. LARESE, C.; PÉREZ OMIL, J.A.; PINTADO, J.M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM= noble metal) catalysts, *Catalysis Today*, 50, 175-206, 1999.
95. BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Ru Catalysts. *Journal of Catalysis*, 183, 69-75, 1999.
96. FERREIRA-APARÍCIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperature of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 170, 177-187, 1998.
97. RUCKENTEIN, E.; HU, Y.H. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni Catalysis, *Journal of Catalysis*, 162-230-238, 1996.
98. WEI, J. IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate comparison among Noble Metals, *Journal Physical Chemistry*, 108, 4094-4103.
99. TRIMM, D.L. Catalysts for the control of coking. *Catalysis Today*, 49, 3-10, 1999.
100. BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S. IELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts, *Journal of Catalysis*, 209, 365-384, 2002.
101. PERRICHON, V. RETAILLEAU, L. BAZIN, P.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Metal dispersion of CeO₂-Al₂O₃ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorption. *Applied Catalysis A: General*, 260, 1-8, 2004.
102. TROVARELLI, A.; de LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; LLORCA, J. CO₂ methanation under transient and Steady-State conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The Role of Surface and Bulk Ceria. *Journal of Catalysis*, 151, 111-124, 1995.

103. de LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A.; KAŠPAR, J.; A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis*, 166, 98-107, 1997.
104. ANDERSON, A.B.; MALONEY, J. Activation of Methane on Iron, Nickel, and Platinum surface. A Molecular Orbital Study. *Journal Physical Chemistry*, 92, 809-812, 1988.
105. FIRMENT, L.E.; SAMORJAI, G.A. Surface Structures of normal paraffins cyclohexane monolayers and thin crystals grown on the (111) crystal face on platinum. A low-energy electron diffraction study, *The Journal Chemistry Physics*, 66, 2901-2913, 1977.
106. SZUROMI, P.D.; ENGSTRON, J.R.; WEINBERG, W.H. Adsorption and Reaction of n-Alkanes on the Pt(110)-(1X2) Surface, *Journal Physical Chemistry*, 89, 2497-2502, 1985.
107. DAHL, S.A. LOGADOTTIR, A. EGEBERG, R. C; LARSEN, J. H.; CHORKENDORFF, I TÖRNQVIST, E.; NØRSKOV, J. K. Role of steps in N₂ Activation on Ru(0001). *Physical Review Letters*, 83, 1814-1817, 1999.
108. SALMERÓN, M.; GALE, R.J.; SAMORJAI, G.A. A modulated beam study of the mechanism of the H₂-D₂ exchange reaction on Pt(111) and Pt(332) crystal surfaces. *Journal Chemistry Physics*, 70, 2807-2818, 1979.
109. WANG, S.; LU, M.G.Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 19, 267-277, 1988.
110. DONG, W.; ROH, H.; JUN, K.; PARK, S.; OH, Y Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*, 226, 63-72, 2002.