

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

ALEXANDRE BÔSCARO FRANÇA

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E PERFORMANCE  
CATALÍTICA PARA OS CATALISADORES DE Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APLICADOS  
NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO**

SÃO CARLOS – SP

2008

Autor: ALEXANDRE BÔSCARO FRANÇA

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E PERFORMANCE  
CATALÍTICA PARA OS CATALISADORES DE Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APLICADOS  
NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO**

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: JOSÉ MARIA CORREA BUENO

SÃO CARLOS – SP

2008

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

F814im

França, Alexandre Bôscaro.

Influência do método de preparação e performance catalítica para os catalisadores de Pd-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados na reforma autotérmica do metano / Alexandre Bôscaro França. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
66 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catálise. 2. Paládio. 3. Lantânio. 4. Sol-Gel. 5. Reforma autotérmica. 6. Metano. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

**A Deus por toda complexidade da natureza humana e material, que transforma o mundo em um lugar repleto de mistérios o que nos permite tentar desvendá-los, mas não chegamos nem aos seus pés.**

**Este trabalho é dedicado aos meus familiares: Edson, o Pai orientador, Rita, a Mãe dedicada, Bruno, o Irmão amigo, José, o Vô querido, Dulcenéia, a Vó conselheira e a Claudia, meu Amor. É dedicado também ao Professor e Amigo Dr. Rogério A. A. Melo, um dos maiores incentivadores para que eu fizesse a Pós-Graduação.**

# AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela saúde, por me proporcionar essa oportunidade e por ser amigo em todas as horas.
- Aos meus pais, pela compreensão, dedicação, ajuda e amor.
- Aos meus avós Marília (*in memorian*), Ernani (*in memorian*), Eponina (*in memorian*), José e Dulceneia pela força.
- A Cláudia (pequeninha) pela paciência e pelo amor em todas as horas.
- Ao Wellington, meu amigo na dupla de pesquisa, pela co-orientação e companheirismo.
- Ao Lucas e Eduardo Tanabe pela formação do trio fantástico.
- Aos amigos de laboratório: Adriana, André (Maranhão), Camila, Carol, Carlos, Cássia, Débora, Demian, Eduardo, Ediane, Fabrício, Ivana, Karina, Kleper, Letícia, Mirian, Natalia, Patrícia, Paulo, Renata Bessa, Renata Uema, Romilda e Vanessa.
- Aos amigos de futebol: Álvaro, André (gaúcho), Béttega, César, Feliceti, Jiann, Marquinho e Rômulo.
- Aos amigos: Aruana, Bruna, Clóvis, Dilson, Ernesto, Espanhol, Laura, Leonardo, Natalia, Oscar, Patrícia, Renata, Roger e Vádila.
- Ao Prof. Dr. José M. C. Bueno, pela orientação e paciência.
- A Prof.a Dr.a Clélia M. P. Marques, pela compreensão e por ceder o laboratório para realização das sínteses.
- Aos Shing –Lings (amigos da república): Gustavo, Jayme, Marcelo, Márcio, Mofó, Tchuco e minha dupla dinâmica shig-ling Robinho, pelos momentos de diversão e aprendizagem.
- A todos os funcionários e professores do DEQ que tiveram participação direta ou indireta neste trabalho.

## RESUMO

Foram sintetizados catalisadores por impregnação de diferentes suportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (12 % p/p de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) com solução aquosa de nitrato de paládio (1% p/p). Os suportes foram obtidos pelos métodos convencional (PdAl-Conv. e PdLaAl-Conv.), sol-gel a partir do Al-tri-sec-butóxido/etanol/ $\text{HNO}_3$  (PdAl-SG-Et e PdLaAl-SG-Et) e Al-tri-sec-butóxido/2-butanol/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  (PdAl-SG-2But. e PdLaAl-SG-2But.). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier da adsorção do CO (DRIFTS-CO) e empregados na reação de reforma autotérmica do metano (RAM). Os resultados de DRX dos precursores obtidos pelo método sol-gel etanol/ $\text{HNO}_3$  e 2-butanol/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  apresentam uma estrutura do tipo boehmita e acetato de alumínio, respectivamente. Os catalisadores não apresentam picos difração referentes as espécies Pd e PdO, sugerindo que o metal esteja bem disperso no suporte. Os catalisadores PdAl-SG-Et., PdLaAl-SG-Et. e PdAl-SG-2But. apresentam isotermas de adsorção do tipo IV, histerese H1e o catalisador PdLaAl-SG-2But. isoterma do tipo III e histerese H3. Os resultados de DRIFTS-CO mostram que a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial suprime a adsorção do CO na forma de ponte sobre o Pd, enquanto que a forma de adsorção do CO não é sensível a presença de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos suportes obtidos pelo método sol-gel. A razão das bandas BF/AF de CO adsorvido na forma de ponte e linear é de aproximadamente 4,8 e 2,3 para as amostras PdAl-Conv. e PdLaAl-Conv., respectivamente. Os catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam uma forte desativação durante o período de 24h em reação de RAM a 800 °C, devido principalmente a aglomeração das partículas de Pd e não a deposição de carbono. Os catalisadores contendo La são mais estáveis e a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  é dependente do método de preparação.

## ABSTRACT

Pd catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (12 wt.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) were prepared by wetness impregnation method with aqueous solution of palladium nitrate (1 wt.% Pd). The supports were obtained by conventional method (PdAl-Conv. and PdLaAl-Conv.) and two different sol-gel methods with Al-sec-butoxide/ $\text{HNO}_3$ /Ethanol (PdAl-SG-Et. and PdLaAl-SG-Et) and Al-sec-butoxide/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ /sec-butanol (PdAl-SG-2But. and PdLaAl-SG-2But.). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET surface area of catalysts were calculated from nitrogen adsorption isotherm ( $S_{\text{BET}}$ ), FTIR-CO adsorption spectroscopy and autothermal reforming of methane (ATRM). XRD of precursors shows diffraction lines of boehmit for -SG-Et.sample and shows diffraction lines of aluminum acetate for -SG-2But sample. No peaks of Pd or PdO were revealed in all catalysts samples.  $S_{\text{BET}}$  for PdAl-SG-Et, PdLaAl-SG-Et and PdAl-SG-2But.catalysts shows type IV adsorption isotherm and H1 hysteresis and for PdLaAl-SG-2But catalyst shows type III adsorption isotherm and H3 hysteresis. FTIR-CO show that the adding of lanthana on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  suppress CO adsorption in bridge form over Pd. The CO adsorption form is insensitive to presence of lanthana in catalysts obtained by sol-gel method. The intensity of bands of CO in bridge (LF) and linear (HF) show a LF/HF ratio of 4.8 to 2.3 for PdAl-Conv. and PdLaAl-Conv catalysts, respectively. The Pd catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  show higher deactivation with time on stream on ATRM reaction, which is assigned mainly to coalescence of Pd particle. La-containing catalysts are quite stable and  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio depends to the synthesis method.

# LISTA DE TABELAS

## CAPÍTULO 1:

<b>Tabela 1.1</b> - Datas importantes na catalise mundial .....	02
---	----

## CAPÍTULO 3:

<b>Tabela 3.1</b> - Principais fontes de produção de hidrogênio .....	09
---	----

<b>Tabela 3.2</b> - Área superficial BET dos suportes provenientes de diferentes precursores calcinados a 600, 1000 e 1150°C .....	18
--	----

## CAPÍTULO 4:

<b>Tabela 4.1</b> - Condições de operação dos reatores .....	38
--	----

## CAPÍTULO 5:

<b>Tabela 5.1</b> - Área superficial específica calculada pela equação de BET e volume de poros .....	43
---	----

<b>Tabela 5.2</b> - Interações das espécies de CO com Pd .....	48
--	----

<b>Tabela 5.3</b> - Posição das bandas de CO nos diferentes suportes .....	49
--	----

<b>Tabela 5.4</b> - Razões de bandas BF/AF dos espectros de infravermelho para os catalisadores.....	50
--	----



# LISTA DE FIGURAS

## CAPÍTULO 1:

<b>Figura 1.1</b> - Representação fictícia de uma fissão nuclear para obtenção de ouro a partir de chumbo .....	01
---	----

## CAPÍTULO 3:

<b>Figura 3.1</b> - Variação na atividade catalítica em diferentes temperaturas; 1%CH <sub>4</sub> , 4%O <sub>2</sub> , 94%N <sub>2</sub> ; tempo de contato $\tau = 2,5s$ ; (•) conversão do metano, (-) temperatura; região 1: PdO, região 2: Pd <sup>0</sup> e região 3: PdO .....	13
<b>Figura 3.2</b> - Espectros de UV visível referentes a Figura 3.1. Queda acentuada na absorção no comprimento de onda entre 500 e 600nm indica PdO .....	14
<b>Figura 3.3</b> - Variação da pressão de O <sub>2</sub> ; 3% CH <sub>4</sub> ; tempo de contato $\tau = 0,9s$ ; T = 760°C; estado inicial PdO, estado final Pd <sup>0</sup> .....	15
<b>Figura 3.4</b> - Mecanismo de dissociação do metano na superfície do par Pd <sup>0</sup> /PdO .....	15
<b>Figura 3.5</b> - Combustão e reforma de metano sobre o catalisado Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (a) Performance catalítica (■) conversão CH <sub>4</sub> , (○) H <sub>2</sub> /CO. (b) termografia de IV. (c) Sessão do reator em (b): CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> /Ar = 10/0/20/70 (—), 20/10/20/50 (—), 30/20/20/30 (—), 40/30/20/10 (—).....	16
<b>Figura 3.6</b> - Representação de Arrhenius para a reforma a vapor do metano sobre os catalisadores (□) Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (●) 1Pd6Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (◆) 1Pd12Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (▽) 1Pd20Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (△) Pd-CeO <sub>2</sub> calcinados a 773K.....	17

## CAPÍTULO 4:

<b>Figura 4.1</b> - Esquema da síntese do catalisador PdAl-Convencional.....	27
<b>Figura 4.2</b> - Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-Convencional.....	28
<b>Figura 4.3</b> - Esquema da síntese do catalisador PdAl-SG-Etanol.....	29
<b>Figura 4.4</b> - Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-SG-Etanol.....	30
<b>Figura 4.5</b> - Esquema da síntese do catalisador PdAl-SG-2Butanol.....	31
<b>Figura 4.6</b> - Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-2Butanol	32
<b>Figura 4.7</b> - Esquema de difração de raios X em uma rede cristalina. <b>Lei de Bragg:</b> $2d\sin\theta = m\lambda$ , para $m = ()$ (Esquerda) e $m = (m \in \mathbb{R}_+^* \neq Z)$ (Direita).....	33
<b>Figura 4.8</b> - Esquema da linha de reação utilizada.....	37

## CAPÍTULO 5:

<b>Figura 5.1</b> - DRX dos precursores (a) Al-SG-Etanol, (b) LaAl-SG-Etanol, (c) Al-SG-2But. e (d) LaAl-SG-2But .....	40
<b>Figura 5.2</b> - DRX Suporte LaAl-SG-2But. calcinado por 3 horas em uma rampa de 3°C/min., fluxo de ar sintético super seco 100ml/min.: (a) 650°C, (b) 800°C e (c) 950°C .....	41
<b>Figura 5.3</b> - DRX Catalisadores (a) PdAl-Conv., (b) PdLaAl-Conv., (c) PdAl-SG-Etanol., (d) PdLaAl-SG-Etanol, (e) PdAl-SG-2But., (f) PdLaAl-SG-2But , (g) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (h) PdO .....	42

<b>Figura 5.4</b> - (A)Isoterma de adsorção e dessorção e (B)distribuição do diâmetro de poros para catalisador PdAl-SG-Etanol .....	44
<b>Figura 5.5</b> - (A)Isoterma de adsorção e dessorção e (B)distribuição do diâmetro de poros para catalisador PdLaAl-SG-Etanol .....	45
<b>Figura 5.6</b> - (A)Isoterma de adsorção e dessorção e (B)distribuição de volume de poros para catalisador PdAl-SG-2But .....	45
<b>Figura 5.7</b> - (A)Isoterma de adsorção e dessorção e (B)distribuição de volume de poros para catalisador PdLaAl-SG-2But .....	46
<b>Figura 5.8</b> - Espectros de infravermelho após adsorção de CO para os catalisadores: (a) PdAl-Conv., (b)PdLaAl-Conv., (c)PdAl-SG-Etanol, (d)PdLaAl-SG-Etanol, (e)PdAl-SG-2But. e (f)PdLaAl-SG-2But .....	47
<b>Figura 5.9</b> - Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-Conv. e (B) PdLaAl-Conv .....	51
<b>Figura 5.10</b> - Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-SG-Etanol. e (B) PdLaAl-SG-Etanol .....	51
<b>Figura 5.11</b> - Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-SG-2But. e (B) PdLaAl-SG-2But .....	52
<b>Figura 5.12</b> - Conversão x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano (800°C, 66ml/min. CH <sub>4</sub> , 33ml/min. O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 0,64). Catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (☆)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But .....	53
<b>Figura 5.13</b> - Análise termogravimétrica dos catalisadores (A) PdAl-SG-2But. e (B) PdLaAl-SG-2But. com diluente quartzo moído (30 % p/p catal.) após reação de reforma autotérmica do metano.....	55

**Figura 5.14** - Seletividade CO<sub>2</sub> e CO x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (★)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But .. 57

**Figura 5.15** - Seletividade H<sub>2</sub> x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (★)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But .. 58

**Figura 5.16** - Razão H<sub>2</sub>/CO obtidas na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (★)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But..... 59

## APÊNDICE

**Figura A.1** - Difratoograma de raios X dos catalisadores sintetizados pelos métodos (a) 4.2.5 e (b) 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estagio da síntese..... 64

**Figura A.2** - Reação de reforma autotérmica de metano dos catalisadores sintetizados pelos métodos (a) 4.2.5 e (b) 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estagio da síntese..... 65

**Figura A.3** - Análise termogravimétrica do catalisador sintetizado pelo método 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estagio da síntese após reação de reforma autotérmica do metano..... 66

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

**% p/p** - Porcentagem peso por peso.

**$\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$**  - Fases da alumina.

**FTIR CO** - Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido.

**S<sub>BET</sub>** - Área superficial específica calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller.

**DRX** - Difração de raios X.

**ATG** - Análise termogravimétrica.

**RAM** - Reforma autotérmica de metano.

**TOR** - Taxa de reação.

**M** - Molaridade.

**PdAl-Conv.** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.1.

**PdLaAl-Conv.** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.2

**PdAl-SG-Et.** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.3

**PdLaAl-SG-Et** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.4

**PdAl-SG-2But.** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.5

**PdLaAl-SG-2But.** - Catalisador sintetizado pelo método descrito no item 4.2.6

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<i>i</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>ii</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>iii</i>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>iv</i>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	<i>viii</i>
<b>CAPITULO 1 - BREVE HISTÓRICO</b> .....	01
• <b>Bibliografia</b> .....	04
<b>CAPITULO 2 - INTRODUÇÃO</b> .....	05
• <b>Bibliografia</b> .....	07
<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	09
• <b>3.1 - HIDROGÊNIO E GÁS NATURAL</b> .....	09
• <b>3.2 - EQUAÇÕES DE REFORMA E OXIDAÇÃO DO METANO</b> .....	10
• <b>3.3 - CATALISADORES PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DE REFORMA DE METANO</b> .....	12
○ <b>3.3.1 - Paládio aplicado as reações de oxidação do metano</b> .....	12
○ <b>3.3.2 - Paládio aplicado as reações de reforma do metano</b> .....	16
• <b>3.4 - PROMOTORES ÓXIDOS</b> .....	17
• <b>3.5 - MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SUPORTES</b> .....	19
• <b>Bibliografia</b> .....	23

<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
• <b>4.1 – REAGENTES UTILIZADOS.....</b>	<b>26</b>
• <b>4.2 – SÍNTESE DOS CATALISADORES.....</b>	<b>26</b>
○ <b>4.2.1 – PdAl-Convencional.....</b>	<b>26</b>
○ <b>4.2.2 – PdLaAl-Convencional.....</b>	<b>27</b>
○ <b>4.2.3 – PdAl-Sol-Gel-Etanol.....</b>	<b>28</b>
○ <b>4.2.4 – PdLaAl-Sol-Gel-Etanol.....</b>	<b>29</b>
○ <b>4.2.5 – PdAl-Sol-Gel-2Butanol.....</b>	<b>30</b>
○ <b>4.2.6 – PdLaAl-Sol Gel-2Butanol.....</b>	<b>31</b>
• <b>4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>33</b>
○ <b>4.3.1 – Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>33</b>
○ <b>4.3.2 – Medida da Área Específica (<math>S_{BET}</math>) e Volume de Poros (<math>V_P</math>).....</b>	<b>34</b>
○ <b>4.3.3 – Espectroscopia Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) do CO Adsorvido.....</b>	<b>35</b>
○ <b>4.3.4 - Análise Termogravimétrica (ATG).....</b>	<b>36</b>
○ <b>4.3.5 – Reações de Reforma Autotérmica do Metano (RAM).....</b>	<b>37</b>
• <b>Bibliografia.....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
• <b>5.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>40</b>
• <b>5.2 – MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (<math>S_{BET}</math>) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS (<math>V_P</math>).....</b>	<b>43</b>
• <b>5.3 – ESPECTROSCOPIA DIFUSA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS) DO CO ADSORVIDO.....</b>	<b>47</b>
• <b>5.4 – REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO.....</b>	<b>53</b>
• <b>Bibliografia.....</b>	<b>60</b>

<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>62</b>
• CONCLUSÕES.....	62
• SUGESTÕES.....	63
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>64</b>
• Apêndice A.....	64



# CAPÍTULO 1

## BREVE HISTÓRICO

A partir do momento em que os elementos químicos foram formados na Terra, estes se combinaram para formar a maioria dos compostos existentes hoje. Muitas das reações que formam estes compostos não aconteceriam sem a presença de um outro composto que não faz parte diretamente da estequiometria da reação, porém favorece a mesma. A estes compostos se dão o nome de catalisadores [01].

Os catalisadores podem ser naturais (clorofila, luz, etc.) ou sintéticos (Níquel, Platina, óxidos mistos).

Historiadores relatam o uso de substâncias usadas para acelerar o processo de fermentação (alcoólica e acética) desde a época dos antigos egípcios. Substâncias também eram usadas para acelerar a fermentação das massas de pães.

Na idade média, surgiu o conceito de pedra filosofal, a qual “era capaz” de transformar metais comuns em ouro [01]. Falava-se muito em transformar o chumbo em ouro (quem sabe não fantasiaram uma fissão nuclear?)(Fig. 1.1)

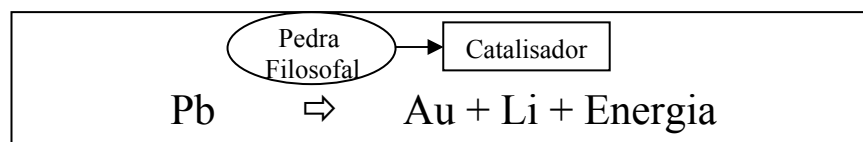


FIGURA 1.1: Representação fictícia de uma fissão nuclear para obtenção de ouro a partir de chumbo.

Em meados do século XVII, Roebuck e outros introduziram a fabricação do ácido sulfúrico pelo método das câmaras de chumbo. Em 1781, Parmentier descobriu a sacarificação do amido por meio de ácidos e este processo foi elucidado respectivamente por Clement e Desormes em 1806 [01].

O termo “catálise” foi realmente inventado em 1836 por Berzelius, para descrever processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas, porém o mesmo interpretou erroneamente esse efeito, atribuindo-o a uma “força catalítica”. A natureza cinética do fenômeno foi reconhecida por Ostwald no início do século XX. O mesmo definiu

catalisador como: substância capaz de alterar a velocidade da reação química sem aparecer nos produtos [1.2].

“Em 1914 F. Haber e colaboradores descobriam a síntese do amoníaco. A partir dessa data o número de processos catalíticos industriais teve um grande aumento; entretanto os fenômenos fundamentais permaneceram parcial ou totalmente inexplicados.” [01]

Langmuir (1916), Freudlich (1923) e Taylor (1934), estudaram os fenômenos de adsorção em catalisadores, nessa época já se observava que a superfície interna dos mesmos tinha um papel importante no seu desempenho. Brunet, Emmet e Teller (1938) desenvolveram um método baseado na adsorção de Nitrogênio à temperatura do Nitrogênio líquido, que permitiu a determinação da área superficial interna dos catalisadores com grande precisão.

A tabela 1.1 apresenta alguns acontecimentos na história da catálise.

TABELA 1.1: Datas importantes na catalise mundial [01, 02]

ANO	ACONTECIMENTO
1836	Berzelius “batiza” o fenômeno
1868	Deacon e Hunter: Produção do Cloro a partir do Ácido Clorídrico e Ar
1875	Clement: Oxidação do SO <sub>2</sub> a SO <sub>3</sub> com Platina
1901	Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise (recebe o Premio Nobel em 1909)
1911	Sabatier propõe a formação de compostos intermediários instáveis na superfície do catalisador (recebe o Premio Nobel em 1912)
1913	BASF: produção do Hidrogênio a partir do CO + H <sub>2</sub> O
1915	Langmuir formula a teoria da adsorção química (recebe o Premio Nobel em 1932)
1923	BASF: Pattard – síntese do Metanol, Fischer e Tropsch – síntese de hidrocarbonetos.
1925	Taylor introduz o conceito de centros ativos na superfície do catalisador
1938	Brunauer, Emmett e Teller: desenvolvimento do método de adsorção física e um método para determinar a área específica dos catalisadores
1948	Inicia-se a publicação da série “Advances in Catalysis”
1956	1º Congresso Internacional de Catálise

---

1962	Inicia-se a publicação de “Journal of Catalysis” Introdução dos zeólitos como catalisadores de cracking
1968	Inicia-se a publicação de “Catalysis Reviews” 1º Simpósio Ibero-Americano de Catalise
1975	Inicia-se a publicação de “Journal of Molecular Catalysis”
1976	Conversor catalítico de gases de escape automotivo
1981	Inicia-se a publicação de “Applied Catalysis”
1987	Inicia-se a publicação de “Catalysis Today”

---

Em 1920 a BASF Group desenvolveu um processo catalítico para a conversão de hidrocarbonetos gasosos na presença de vapor d’água e catalisador de Ni, a mesma lançou um processo de reforma a vapor através da catalise em fornalha, usando reformadores tubulares. No início da década de 30 o processo foi aplicado nos EUA sendo que a primeira visava produzir hidrogênio a partir do gás natural e a segunda visava produzir amônia a partir do gás natural. Nessa época a reforma a vapor era realizada em baixas pressões (0,4 - 1,0 MPa) e temperatura de 800°C havendo uma mudança no início da década de 50 onde a pressão e temperatura foram aumentadas (4,0 MPa e 900°C) [03].

A reforma autotérmica do metano é uma combinação das reações de oxidação parcial e reforma a vapor. A mesma foi desenvolvida no final da década de 50 por Haldor Topsoe com objetivo de aumentar a produção de hidrogênio em um único reator. Na entrada do reator de reforma autotérmica são injetados duas correntes de gases pré aquecidas ( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) ocorrendo na parte inicial a oxidação parcial e no restante do reator a reforma a vapor. Alterando a composição dos reagentes ( $\text{CH}_4/\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) na entrada do reator, pode-se obter maior ou menor razão  $\text{CO}/\text{H}_2$  no produto [04].

---

## BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO 1

01 - CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

02 - FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, 1<sup>a</sup> ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

03 - GEROSA, T. M. **Estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química**, 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia) - EP/FEA/IEE/EF, Universidade de São Paulo, 2007.

04 - PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. **New catalytic routes for syngas and hydrogen production**. Applied Catalysis A: General, v. 144, p. 7-57, 1996.

---

## CAPÍTULO 2

### INTRODUÇÃO

O gás hidrogênio é largamente utilizado nas indústrias, na produção de  $\text{NH}_3$  (processo Haber), a hidrogenação de diversos compostos orgânicos, a fabricação de metanol sobre catalisadores de Cu/Zn, a redução de nitrobenzeno à anilina e a redução catalítica do benzeno (primeira etapa para produção de náilon-66) são exemplos do uso deste gás, devido a essa grande aplicação, sua demanda vem aumentando a cada ano [01].

As reações de reforma do metano têm sido as principais rotas economicamente viáveis à produção de  $\text{H}_2$ . Estudos de Li et al. [02] e Souza et al. [03] mostraram que a reação de reforma autotérmica do metano é mais viável economicamente em relação às reformas a seco, a vapor e a oxidação parcial do metano por ser uma reação com um saldo energético nulo, além de possibilitar o controle da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  no efluente simplesmente manipulando a razão molar dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  na alimentação. Esta reação é uma combinação de três reações, a combustão do metano e as reformas a vapor e seca do metano.

Industrialmente o catalisador de  $\text{Ni-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  (teor de 15% p/p Ni) é o mais utilizado nas reações de reforma do metano por apresentar alta atividade e um baixo custo, entretanto este catalisador é altamente susceptível a deposição de carbono em sua superfície. Pesquisas recentes vêm revelando que a substituição dos catalisadores Ni por catalisadores de metais nobres (Pd, Pt, Rh) apresentam alta atividade nas reações de reforma [04, 05], são menos susceptíveis a deposição de carbono e o teor utilizado destes metais no catalisador é em torno de 2% em peso. Apesar de o Pd ser mais aplicado nas reações de oxidação parcial e total do metano, este vem se mostrando um excelente catalisador para reação de reforma autotérmica devido a sua propriedade de oxiredução auxiliando a remoção do carbono grafítico da sua superfície, por este e outros motivos como a interação metal suporte e tipos de sítios ativos o Pd vem sendo largamente estudado como um catalisador para geração de  $\text{H}_2$ .

---

Vários autores [06, 07, 08, 09] sugerem que a adição de um promotor óxido ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) ao suporte estaria auxiliando no aumento da dispersão metálica, prevenindo sua sinterização, aumentando a estabilidade do suporte e auxiliando na remoção do carbono da superfície do catalisador devido as interações metal óxido/suporte óxido.

A alta área superficial da alumina associada as propriedades catalíticas do Pd tem apresentado um excelente resultado nas reações de reforma e oxidação parcial do metano para obtenção de hidrogênio e oxidação total deste gás em exaustão de motores[06]. A adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $\gamma$ -alumina retarda sua sinterização [10] evitando que haja mudança da fase  $\gamma$  para as demais fases  $\delta$ ,  $\theta$  agindo como promotor de estrutura. Cassinelli [11] ao estudar a adição de lantânio sobre o suporte  $\gamma$ -alumina para catalisadores de paládio, observou através dos resultados de infravermelho de absorção de CO que quanto maior a porcentagem adicionada de lantânio menor era a intensidade das bandas nos espectros sugerindo que as espécies de paládio estejam sendo recobertas parcialmente por esta espécie que estaria evitando sua sinterização.

A fim de melhorar as propriedades dos catalisadores, alguns grupos vêm estudando métodos diferentes de síntese do suporte utilizando uma técnica conhecida como sol-gel [12, 13]. Os suportes sintetizados por este método costumam apresentar uma área específica superior frente aos suportes sintetizados de maneira convencional. O método sol-gel, apresenta muitas variáveis tais como: tipo de solvente, temperatura, acidulante do meio, quantidade de água adicionada etc., sendo que uma mudança em uma dessas variáveis pode gerar um produto totalmente diferente [10].

Neste sentido este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do método de síntese (sol-gel e convencional) do suporte a adição do promotor óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$  ao mesmo, as propriedades texturais do Pd (fase ativa) nesses suportes e a aplicação desses catalisadores na reforma autotérmica do metano. Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterizar estes catalisadores e suportes tais como: Difração de Raios X, Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier da Adsorção de CO (FTIR-CO), Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ ), Análise Térmica Diferencial (ATG) e Reforma Autotérmica do Metano (RAM).

---

## BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO 2

- 01 - LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, Tradução da 5ª Edição Inglesa São Paulo: Editora Edgard Bluncher LTDA, 1999.
- 02- LI, B. ; MARUYAMA, K. ; NURUNNABI, M. ; KUNIMORI, K. ; TOMISHIGE, K. **Temperatures profiles of Alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane** Applied Catalysis A: General, v. 275, p. 157-172, 2004.
- 03 - SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. **Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Applied Catalysis A: General, v. 281, p. 19-24, 2005.
- 04 - BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A., **CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over supported Pt catalysts** Journal of Catalysis, v. 173, p. 157-171, 1998.
- 05 - STAGG-WILLIAMS, S. M.; NORONHA, F. B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D. E. **CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts promoted with La and Ce oxide** Journal of Catalysis, v. 194, p. 240-249, 2000.
- 06 - SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTO, S L. V.; PASSOS, F. B.; BUENO J. M. C. **The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane** Applied Catalysis A: General, v. 290, p. 123-132, 2005.
- 07- DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. **Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt Catalysts** Applied Catalysis A: General, v. 253, p. 135-150, 2003.
- 08 - CHEN, Y-Z.; LIAW, B-J.; LAI W-H. **ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>- and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported platinum catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming** Applied Catalysis A: General, v. 230, p. 73-83, 2002.

- 
- 09 - WANG, R. ; XU, H. ; LIU, X. ; GE, Q. ; LI, W. **Role of redox couples of Rh<sup>0</sup>/Rh<sup>δ+</sup> and Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming over Rh-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts** Applied Catalysis A: General, v. 305, p. 204-210, 2006.
- 10 - BOGDANCHIKOVA, N. E.; FUENTES, S.; AVALOS-BORJA, M.; FARIAS, M. H.; BORONIN, A.; DÍAZ, G. **Structural properties of Pd catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Applied Catalysis B: Environmental, v. 17, p. 221-231, 1998.
- 11 - CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma do metano: Influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade**, 2006. 83 p. (Dissertação em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- 12 - WARD, D. A.; KO, E. I. **Preparing catalytic materials by the sol-gel method** Industrial Engineering Chemical Research, v. 34, p. 421-433, 1995.
- 13 - FESSI, S. ; GHORBEL, A. **Improvement of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by the control of the sol-gel preparative parameters** Journal Of Sol-Gel Science and Technology, v. 26, p. 837-841, 2003.



## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - HIDROGÊNIO E GÁS NATURAL:

Devido a sua grande aplicação industrial, há uma grande demanda deste gás nos dias atuais [01]. Pesquisas recentes vêm tentando viabilizá-lo como combustível, tanto pela sua combustão direta como sua utilização em células a combustível para obtenção de energia elétrica (melhor rendimento em relação a combustão direta). Essa nova investida para utilização do hidrogênio como combustível, se deve a uma grande preocupação com o meio ambiente já que a queima do mesmo não produz os gases causadores do efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), da chuva ácida ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), poluição atmosférica como hidrocarbonetos carcinogênicos e nem compostos de chumbo [01].

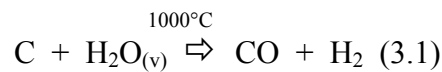
O hidrogênio gasoso pode ser obtido de diversas fontes, a Tabela 3.1 mostra as principais fontes e a porcentagem de contribuição de cada uma para a produção mundial.

TABELA 3.1: Principais fontes de produção de hidrogênio [02]

FONTE	PRODUÇÃO %
Gás Natural	48
Petróleo	30
Carvão Mineral	18
Eletrólise	4

O hidrogênio obtido através da eletrólise da água (solução aquosa de NaOH ou KOH com catodo de ferro e ânodo de níquel) tem alta pureza (99,99%) é comumente utilizado em laboratórios de análise e pesquisa sendo sua produção é a menos viável economicamente devido a grande demanda de energia elétrica.

O hidrogênio pode também ser obtido pela passagem de vapor d'água sobre carvão aquecido ao rubro (Equação 3.1). Entretanto esta reação tem alta demanda de energia, pois ocorre em temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$ .



Nas refinarias, misturas naturais de hidrocarbonetos de alto peso molecular são submetidas ao processo de “craqueamento” gerando como valioso subproduto o gás hidrogênio.

Como já foi dito, a maneira mais econômica de se obter o gás hidrogênio atualmente é através das reações de reforma do gás natural. Como o gás natural na maioria das vezes é composto por 90% de gás metano as equações utilizadas são simplificadas para este componente.

### 3.2 - EQUAÇÕES DE REFORMA E OXIDAÇÃO DO METANO:

As equações de reforma do metano (Equações 3.2, 3.3) e/ou sua oxidação parcial ou total (Equações 3.4, 3.5) estão apresentadas a seguir.

- Reação de reforma a vapor do metano (Razão  $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ ):



- Reação de reforma seca do metano (Razão  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ):



- Reação de oxidação parcial do metano (Razão  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ):



- Oxidação Total do Metano:



A produção de NH<sub>3</sub> pelo processo Haber e a hidrogenação de óleos, necessitam de maior pureza de H<sub>2</sub>, portanto é necessária uma reação que produza uma razão H<sub>2</sub>/CO mais elevada para reduzir os custos com a purificação do H<sub>2</sub>, sendo a reação de reforma a vapor a mais indicada.

A reação endotérmica de reforma a seco do metano associada com a reação reversa exotérmica de hidrogenação do monóxido de carbono, pode ser utilizada para estocagem e transporte de energia solar ou nuclear para grandes centros consumidores apresentando mais vantagens sobre as outras reações de reforma já que a reação reversa é a mais exotérmica entre elas [03].

Para produção de hidrocarbonetos e compostos de maior valor agregado através das tecnologias GTL (*gas to liquid*) e GTG (*gas to gas*) é utilizado o gás de síntese. O gás de síntese é composto por H<sub>2</sub> e CO numa razão igual a 2, sendo a reação de oxidação parcial a mais indicada [04], além disso, a oxidação parcial do metano apresenta uma grande vantagem em relação as outras reações pois é exotérmica auxiliando assim no balanço final de energia, entretanto o controle desta nos reatores é dificultado devido a competição com a reação de oxidação total do CH<sub>4</sub>.

Uma nova rota de obtenção de H<sub>2</sub> vem sendo estudada, ela é baseada no acoplamento das reações de reforma a seco (Equação 3.3), reforma a vapor (Equação 3.2) e oxidação total (Equação 3.5) ou parcial (Equação 3.4) do metano podendo ocorrer também a reação gás água (Equação 3.6).

- Reação Gás Água:



Esta nova rota vem se mostrando mais vantajosa tanto econômica como energeticamente, pois a combinação das reações pode facilitar o controle da temperatura no reator, reduzir a formação de pontos quentes (*hot spot*) além de evitar a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono [05]. O  $\Delta H_{\text{final}}$  desta reação pode variar de 171 a -391 KJ/mol dependendo da concentração dos reagentes na entrada do reator.

Através da reforma autotérmica do metano é possível controlar a razão H<sub>2</sub>/CO manipulando a concentração de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> na entrada do reator [06].

As reações de reforma do metano são realizadas sob temperaturas superiores a 800°C para favorecer a formação de H<sub>2</sub> e CO no equilíbrio [02] com a utilização de catalisador.

### **3.3 - CATALISADORES PARA REAÇÕES OXIDAÇÃO E DE REFORMA DE METANO:**

Atualmente o catalisador utilizado industrialmente para estas reações é o de Ni suportado em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este catalisador apresenta a vantagem de ter baixo custo de produção e elevada atividade, entretanto, é susceptível a deposição de carbono em sua superfície perdendo sua atividade em um tempo relativamente curto de reação. Para contornar este problema, a razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> na alimentação do reator é aumentada para 3 ou 4, sendo que a estequiometria da reação necessita de uma razão molar igual a 1. Entretanto, uma razão molar fora da estequiométrica, aumenta o gasto com a produção já que é necessário evaporar maior quantidade de H<sub>2</sub>O até a temperatura de reação [07].

Apesar de o Pd ser mais aplicado nas reações de oxidação de hidrocarbonetos leves, alguns autores [06, 07, 08] reportam seu uso como catalisadores em reações de reforma.

#### **3.3.1 - Paládio Aplicado às Reações de Oxidação do Metano:**

Feio [08] observou para reforma autotérmica e oxidação parcial do metano um período de ativação inicial nas 3 primeiras horas de reação podendo estar relacionado com a mudança de estado de oxidação do paládio.

Não há um consenso na literatura sobre sua forma mais reativa sendo que alguns autores atribuem uma maior atividade ao metal na forma oxidada Pd<sup>+2</sup> [09, 10]. Zhu et al. [09] estudaram a oxidação do metano sobre uma folha de Pd sem porosidade, onde as medidas cinéticas foram feitas sem a interferência das limitações de calor e massa, e como resultado obtiveram que a 634°C, temperatura de decomposição do PdO à Pd<sup>0</sup>, a taxa de reação (TOR) decresce de 3,0 para 0,3s<sup>-1</sup>, indicando que a fase oxidada é mais ativa nesta temperatura, porém em temperaturas superiores a 827°C a TOR para o Pd<sup>0</sup>

supera a do PdO devido a energia de ativação ser diferente em cada fase. Outros pesquisadores atribuem maior atividade ao metal na forma reduzida Pd<sup>0</sup>. Lyubovsky et al. [11] ao estudar a oxidação total de metano variando temperatura e/ou concentração de oxigênio no meio reacional, através da técnica de ultra violeta visível e reação de oxidação total do metano, observaram que a 800°C o paládio nas condições de reação se reduzia de PdO para Pd acompanhado de um aumento na conversão do reagente, e reduzindo a temperatura para 500°C o Pd se oxida a PdO acompanhado pela queda de conversão. O resultado do experimento é mostrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

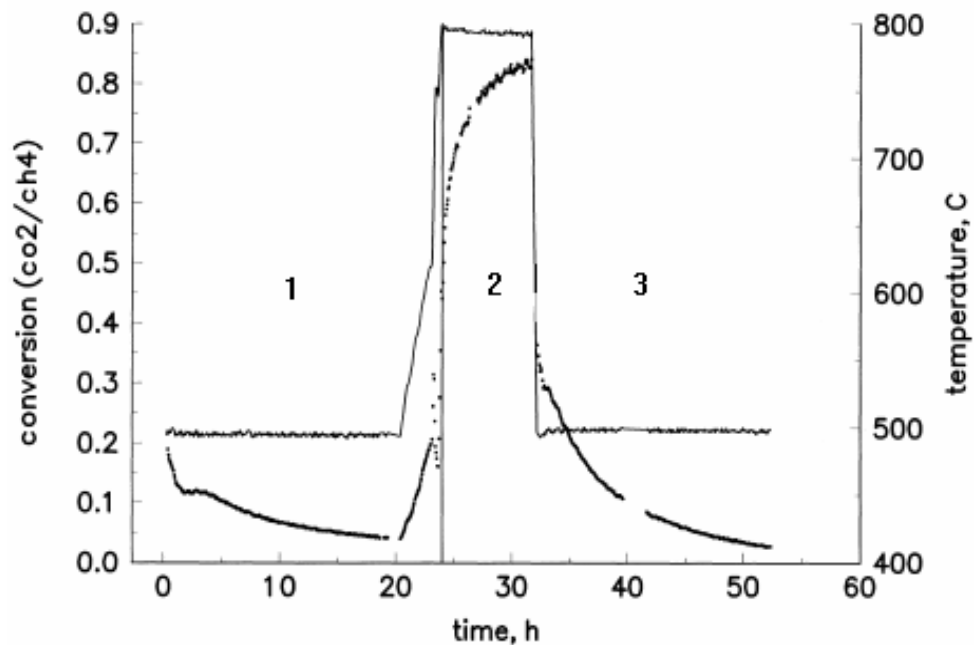


FIGURA 3.1: Variação na atividade catalítica em diferentes temperaturas; 1%CH<sub>4</sub>, 4%O<sub>2</sub>, 94%N<sub>2</sub>; tempo de contato  $\tau = 2,5s$ ; (•) conversão do metano, (-) temperatura; região 1: PdO, região 2: Pd<sup>0</sup> e região 3: PdO [11]

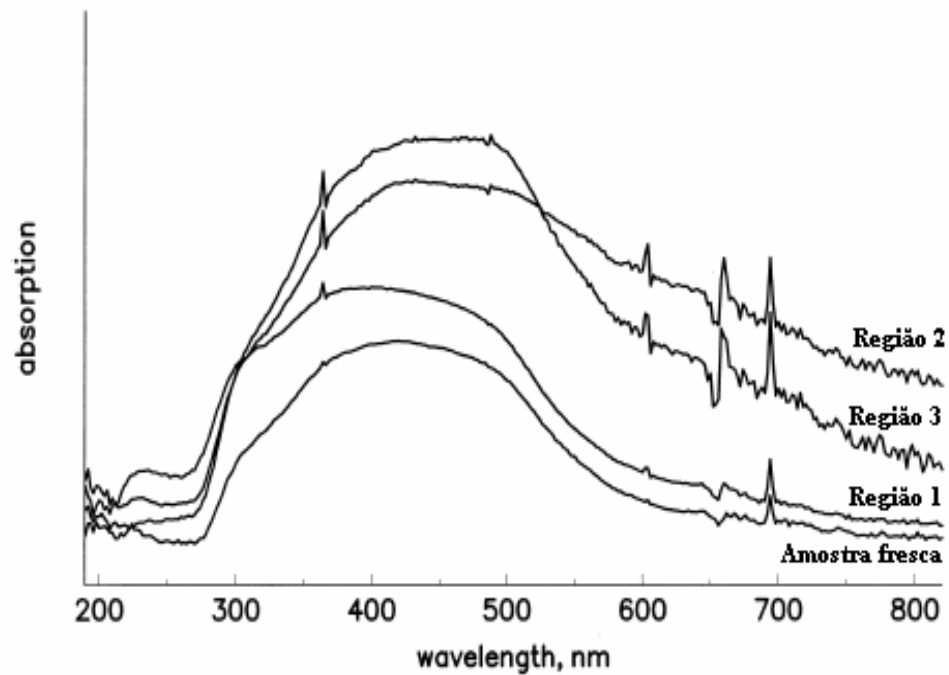


FIGURA 3.2: Espectros de UV visível referentes a Figura 3.2. Queda acentuada na absorção no comprimento de onda entre 500 e 600nm indica PdO [11].

Variando a pressão de oxigênio do ar à 4% no afluente do reator e mantendo a temperatura a 760°C, Pferfferle et al. [11] observou que a medida que a pressão de oxigênio no afluente ia se aproximando da quantidade estequiométrica da reação (8-4%), o equilíbrio  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0$  se deslocava para o  $\text{Pd}^0$ , conseqüentemente havia um aumento na conversão do metano, concluindo que a fase metálica é a mais ativa para reação de oxidação (Figura 3.4)

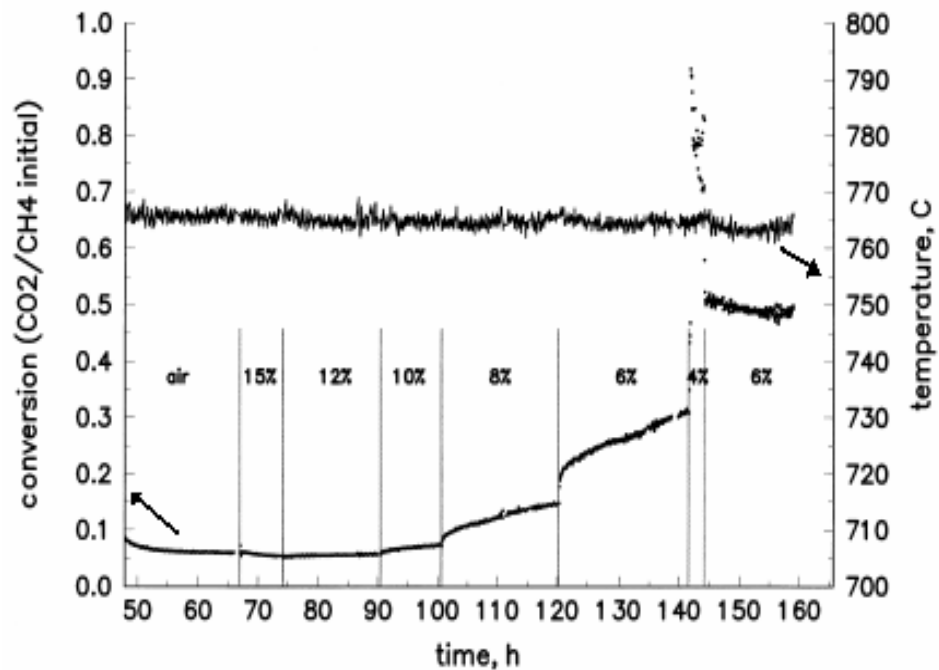


FIGURA 3.3: Variação da pressão de  $O_2$ ; 3%  $CH_4$ ; tempo de contato  $\tau = 0,9s$ ;  $T = 760^\circ C$ ; estado inicial  $PdO$ , estado final  $Pd^0$  [11].

No trabalho de Fujimoto et al. [12], os autores propõem um mecanismo de dissociação do metano baseado na coexistência das fases  $Pd/PdO$ . A presença de vacâncias na superfície do  $PdO_x$  foi postulada, e a ativação do metano ocorre nos sítios do par constituído por átomos de oxigênio (superfície  $PdO$ ) e as vacâncias de oxigênio (superfície  $Pd$ ). Este esquema está representado na Figura 3.5.

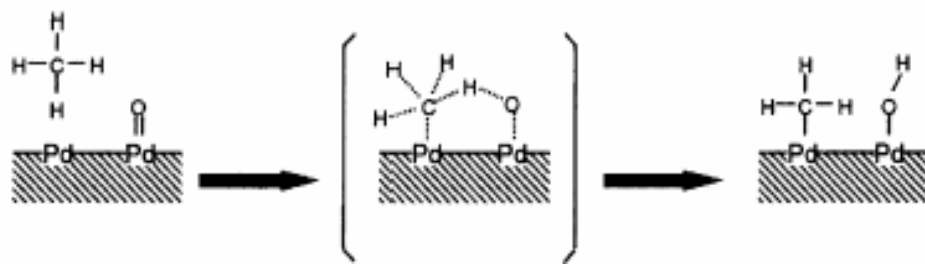


FIGURA 3.4: Mecanismo de dissociação do metano na superfície do par  $Pd^0/PdO$  [12].

“As propriedades dos sítios ativos do  $Pd$  em seus catalisadores estão relacionadas a vários fatores como o tamanho médio das partículas, a interação metal suporte, a natureza do sal precursor e o estado de oxidação de sua fase ativa” [08]. A

remoção do carbono na superfície do catalisador pode estar relacionada com as propriedades de oxidação do Pd.

### 3.3.2 - Paládio Aplicado às Reações de Reforma do Metano:

Li et al. [06] estudaram a influência da vazão de entrada dos reagentes e a variação da pressão parcial dos mesmos na reforma autotérmica de metano sobre catalisador de paládio para verificar a sobreposição da zona em que ocorre a reforma do metano sobre a zona em que ocorre a combustão e observaram que ao variar a pressão parcial dos reagentes houve mudanças na conversão do  $\text{CH}_4$  e na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  dos produtos (Fig. 3.1).

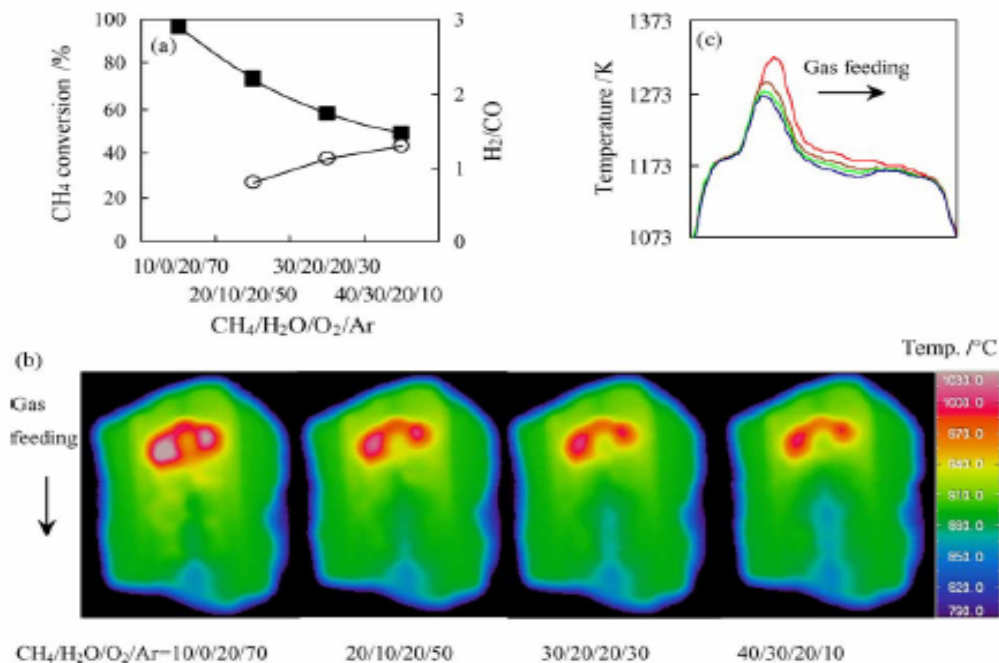


FIGURA 3.5: Combustão e reforma de metano sobre o catalisado Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) Performance catalítica (■) conversão CH<sub>4</sub>, (○) H<sub>2</sub>/CO. (b) termografia de IV. (c) Sessão do reator em (b): CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/Ar = 10/0/20/70 (—), 20/10/20/50 (—), 30/20/20/30 (—), 40/30/20/10 (—). [06]

Com uma razão maior de metano e vapor d'água na entrada do reator, Li et al. [06] observou uma menor conversão do metano porém um aumento na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  além da diminuição de pontos quentes na entrada do reator. Foi observado que mesmo em condições mais favoráveis a reação de reforma, há oxidação do metano e esta ocorre no início do reator.



Feio et al. [13] observou através da representação de Arrhenius (Fig. 3.6) para a reforma a vapor do metano, que a energia de ativação aparente do catalisador de paládio é de 96 KJ/mol, valor inferior ao dos metais Ni e Rh cujos valores são respectivamente 102 e 109 KJ/mol. Quando o paládio é promovido com de óxido de cério o valor da energia de ativação aparente fica em torno de 80 KJ/mol, próximo ao do catalisador de platina (75 KJ/mol).

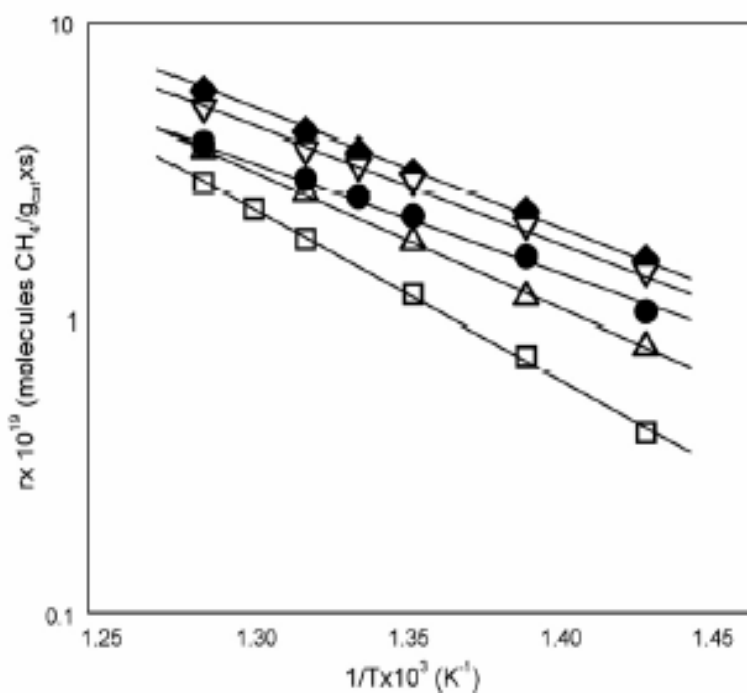


FIGURA 3.6: Representação de Arrhenius para a reforma a vapor do metano sobre os catalisadores (□) Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (●) 1Pd6Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◆) 1Pd12Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▽) 1Pd20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (△) Pd-CeO<sub>2</sub> calcinados a 773K.

### 3.4 - PROMOTORES ÓXIDOS:

Estudos recentes mostram que a adição de uma pequena quantidade de um segundo metal a este catalisador (Ag, Au) [14], ou a troca do Ni por um metal nobre (Rh, Pt, Pd) ou a adição de um promotor óxido (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) diminui a formação ou auxiliam na remoção de carbono em sua superfície [08]. Estudos deste e de outros grupos, mostraram que a adição de um promotor óxido (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumenta a estabilidade do suporte, favorece a dispersão e dificulta a sinterização do metal agindo sobre este como um “bloco de ancoragem”.

Yang et al. [15] estudaram a estabilidade térmica de catalisadores de Pd suportado em alumina (diferentes precursores) modificado com La através da técnica de impregnação. Para suportes que não contêm La a estabilidade térmica depende do precursor de alumínio, os suportes provenientes do sulfato de alumínio e boehmita, através do difratograma de raios X, mostraram ser mais estáveis apresentando somente as fases  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\theta$ -alumina quando calcinados a 1000°C e quando calcinados a 1150°C, os difratogramas, revelaram picos relacionados a fase  $\alpha$ -alumina, já os suportes provenientes de nitrato e de cloreto de alumínio apresentam somente a fase  $\alpha$ -alumina.

Com uma fração mássica La/Al de 10% os difratogramas de raios X para os suportes calcinadas a 1000°C provenientes dos precursores boehmita, sulfato e nitrato de alumínio apresentaram somente picos referentes a fase  $\gamma$ -alumina e para o suporte proveniente do cloreto de alumínio foram encontrados picos referentes a aluminato de lantânio, fases  $\gamma$  e  $\alpha$ -alumina. Os dados de área superficial específica BET apresentados na tabela 3.2 mostram que para os suportes com La as áreas superficiais específicas são maiores em relação aos suportes sem La quando calcinados a 1150°C. Associando os dados de  $S_{BET}$  aos difratogramas conclui-se que a adição de La promove uma estabilidade térmica ao suporte. O aumento na área superficial para o suporte proveniente do sulfato de alumínio de 600°C para 1000°C se deve ao fato de o sulfato ser decomposto em alumina somente em temperaturas mais altas.

TABELA 3.2: Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos suportes provenientes de diferentes precursores calcinados a 600, 1000 e 1150°C [15].

Precursor	Área superficial específica ( $m^2/g$ )		
	600°C	1000°C	1150°C
Boehmita	174,9	69,8	10,3
Boehmita + 10% p/p La	167,6	68	<u>25</u>
Sulfato de Al	5,2	135,3	12,5
Sulfato de Al + 10% p/p La	10	122	<u>83,9</u>
Nitrato de Al	80,4	6,4	2,9
Nitrato de Al + 10% p/p La	51,2	43,7	<u>4,6</u>
Cloreto de Al	46,4	40,3	11,8
Cloreto de Al + 10% p/p La	24,8	24,4	<u>17,7</u>

Barrera et al. [16] através da técnica de TPR revelou que catalisadores de Pd suportados em alumina, apresentam picos de redução em 100 e 150°C referentes a redução de cristais ou bulk de PdO passando primeiramente de PdO à Pd<sub>2</sub>O (100°C) e em seguida de Pd<sub>2</sub>O à Pd (150°C). Para catalisadores de Pd suportados em lantana a redução de cristais ou bulk de PdO ocorre a uma temperatura superior a 200°C tendo um consumo de H<sub>2</sub> maior do que o esperado para a redução total dessas espécies. Esse excesso no consumo de H<sub>2</sub> assim como o aumento na temperatura de redução, estão relacionados ao fato do Pd estar interagindo com espécies LaO<sub>x</sub> (x < 1,5). Um largo pico de redução entre 400 e 700°C está relacionado com a redução da lantana promovida pela interação com espécies de Pd sendo o consumo de H<sub>2</sub> 11% maior do que o necessário para reduzir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à LaO. Para catalisadores de Pd suportados em alumina promovida com La, a curva de TPR apresentou picos em 100 e 150°C referentes a redução de espécies de PdO, 360°C referente a redução de óxido de Pd interagindo com o promotor óxido e um pico em torno de 500°C correspondente a redução de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à LaO.

Para catalisadores de Pd suportados em alumina, a adição de 15% p/p do promotor óxido lantânica causou um decréscimo na intensidade dos picos de difração de raios X referentes a alumina, além de não terem sido encontrados picos referentes ao óxido de La, confirmando que o La está altamente disperso na rede cristalina da mesma. Utilizando-se da mesma técnica, catalisadores de Pd suportados em alumina promovidos com lantânica (6 e 15% p/p) quando reduzidos a 800°C apresentaram picos referentes a liga metálica Pd<sub>3</sub>La, confirmando a interação Pd-La.

A adição de lantânio sobre  $\gamma$ -alumina comercial também foi estudada por Schaper et al. [17], estes observaram que no intervalo estudado, quanto mais alta a temperatura de calcinação do suporte maior é o efeito da adição do lantânio evitando a sinterização via difusão superficial das partículas da alumina com posterior transformação de fase. Para temperaturas de calcinação mais baixas, a adição de 1% (mol/mol) de lantânio proporcionava maior área superficial específica.

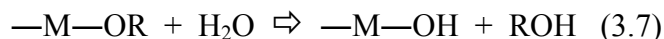
### 3.5 - MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SUPORTES:

Na tentativa de se obter suportes mais apropriados para as reações de combustão e reforma de metano e outros hidrocarbonetos leves, vários grupos de pesquisa vêm

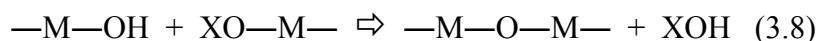
elaborando novos métodos de síntese visando uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica tanto do suporte como da fase ativa. Como já foi mencionado, a fase ativa dos catalisadores utilizados industrialmente para este tipo de reação é o Ni suportado em  $\alpha$ -alumina. Este suporte apresenta a vantagem de ser estável térmica e hidrotérmicamente, entretanto possui uma baixa área superficial limitando a dispersão do metal e diminuindo a difusão de gases em seu interior. Métodos de síntese sol-gel vêm apresentando bons resultados no que diz respeito ao aumento de área superficial e estabilidade térmica do suporte e da fase ativa. Vazquez et al. [18] estudaram catalisadores de Pt sintetizados pelo método sol-gel utilizando Tri-sec-butóxido de alumínio, etanol absoluto e água, promovidos com lantânio ou cério, quando calcinados a uma temperatura de 500°C estes catalisadores apresentaram área específica superiores a 400m<sup>2</sup>/g e uma distribuição mono modal do tamanho médio de poros. À mesma temperatura de calcinação, os difratogramas de raios X revelaram uma estrutura amorfa da rede de alumina e quando calcinados a 1000°C foram observados uma  $\gamma$ -alumina de baixa cristalinidade.

Variando alguns parâmetros como formação do gel, envelhecimento, remoção do solvente e tratamento térmico na síntese sol-gel, é possível se obter tipos de produtos diferentes. A síntese de sol-gel através de alcóxidos de metais, pode ser descrita em termos de duas classes de reação:

- Hidrólise:



- Condensação:



onde X pode ser H ou R (radical orgânico). Por serem reações de deslocamento nucleofílico, a reatividade do alcóxido de metal é dependente da carga parcial positiva do átomo de metal e do seu número de coordenação [19].

Ko [20] reportou a influencia do pH do meio na síntese sol-gel e sobre condições ácidas, a taxa de hidrólise é maior do que a taxa de condensação resultando

em um gel fracamente ramificado e em condições básicas, a taxa de condensação é maior do que a taxa de hidrólise dando origem a um gel altamente ramificado.

A quantidade e a taxa com que água é adicionada à síntese, podem influenciar na característica do gel. A taxa de hidrólise  $h$  ( $h = \text{mol H}_2\text{O} / \text{mol alcóxido de M}$ ) pode nos fornecer três específicas regiões de interesse:

$h < 1$ : Raramente é formada uma grande rede molecular devido a baixa funcionalidade do precursor para condensação, pois há poucos grupos M—OH para acontecer a interligação.

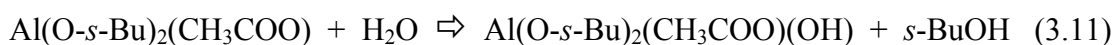
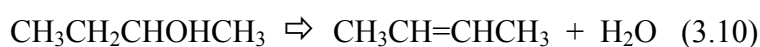
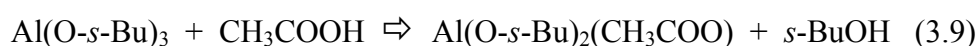
$1 < h < \underline{m}$ :  $[\text{M}(\text{OR})_{\underline{m}}]$ , há possibilidade da formação de um gel polimérico.

$h > \underline{m}$ : Há possibilidade de formação de polímeros interligados, um gel particular ou a formação de precipitados.

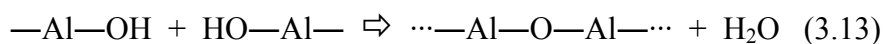
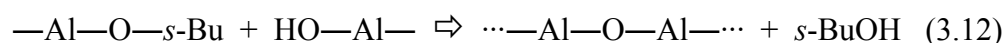
São muitas as variáveis em uma síntese sol-gel, cada uma levando a um novo tipo de material com propriedades distintas. Fessi e Ghorbel [21] pesquisaram algumas variáveis na preparação de catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados pelo método sol-gel com intuito de otimização do mesmo. Inicialmente a temperatura de gelificação e o tempo de envelhecimento foram variados a fim de se prevenir a redução do precursor metálico pelo solvente 2-Butanol e para evitar a sinterização da fase metálica relacionado ao tamanho de poro quando o catalisador é tratado a 500°C. Também foram variadas a concentração do precursor de alumínio (Tri-sec-butóxido de Al) e a quantidade de ácido acético adicionado (Ac. Acético/Alcóxido de Al). Os catalisadores quando sintetizados a uma temperatura de 40°C apresentaram uma área superficial após serem calcinados inferiores aos sintetizados a 25°C, isso se deve a taxa de gelificação a 40°C ser superior acelerando a polimerização tendo como consequência poros mais largos. Estudando o efeito da concentração do alcóxido de Al, os resultados mostraram que uma concentração ideal foi obtida entre 0,5 e 1M, concentrações inferiores, apesar de apresentar alta área superficial obtiveram uma dispersão metálica baixa ( $\approx 6\%$ ) e para concentrações superiores a 1M foram obtidos catalisadores com baixa área superficial específica e baixa dispersão metálica.

Rezgui e Gates [22] e Fessi e Ghorbel [21], estudaram a adição de ácido acético na síntese sol-gel da alumina. Rezgui [23] observou que quando ácido acético era adicionado em alcóxido de alumínio ( $k = \text{Ác. Acético/Alcóxido de Al}$ ) em uma razão molar igual a 1 era formado um precipitado gelatinoso opaco e para  $k > 2$  era formado um gel. Através dos espectros de RMN de C foi observado que para  $k \geq 2$  surgiram bandas em 20, 175 e 179 ppm, a banda em 20 ppm é atribuída ao CH<sub>3</sub> do grupo acetato,

a banda em 175 ppm atribuída a espécie COO na mesma posição do ácido acético e a banda em 179 também é atribuída a espécie COO porém em um ambiente diferente podendo estar ligado o Al. Fessil e Ghorbel [21] ao variar  $k$  em 1, 3, 6 e 10, observou que para  $k = 3$  foi obtido um sólido com maior área superficial específica tanto calcinado a 500 como a 800°C. Rezgui e Gates [22] propôs a seguinte rota para a síntese de alumina sol-gel na presença de ácido acético:



Os produtos resultantes das reações 3.7 e 3.9 passam por uma condensação catalisada por ácido acético para formar produtos poliméricos como:



Lambert e Gonzalez [23] ao estudar o efeito da sinterização dos catalisadores Pd/ $\gamma$ -alumina preparados via sol-gel comparando uma alumina comercial, observou que nas condições de 650°C sob fluxo de O<sub>2</sub>, por 66 horas, a área superficial das aluminas sintetizadas via sol-gel tiveram uma perda até o tempo de 45 horas, e logo após esse período houve um incremento, já a alumina comercial manteve aproximadamente a mesma área superficial específica. Através das análises de S<sub>BET</sub> e distribuição de volume de poros foi observado que o início da perda de área superficial após 22 horas de envelhecimento é explicada por uma significativa perda de número de poros totais causado por espécies de alumínio dando origem a um gel com estrutura condensada, o pequeno aumento da área superficial após as 44 horas de envelhecimento para todas as amostras sol-gel é explicado pelo aumento do número de poros acessíveis ao N<sub>2</sub> sendo que muitos desses poros estavam fechados devido a reação de condensação e depois voltaram a se abrir devido ao tratamento térmico prolongado.

---

**BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO 3**

- 01 - LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, Tradução da 5ª Edição Inglesa São Paulo: Editora Edgard Bluncher LTDA, 1999.
- 02 - ARMOR, J. N. **The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>** Applied Catalysis A: General, v. 176, p. 159-176, 1999.
- 03 - EDWARDS, J. H. **Potencial sources of CO<sub>2</sub> and the options for its large-scale utilization now and in the future** Catalysis Today, v. 23, p. 59-66, 1995.
- 04 - SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTO, S L. V.; PASSOS, F. B.; BUENO J. M. C. **The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane** Applied Catalysis A: General, v. 290, p. 123-132, 2005.
- 05 - SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. **Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Applied Catalysis A: General, v. 281, p. 19-24, 2005.
- 06 - LI, B. ; MARUYAMA, K. ; NURUNNABI, M. ; KUNIMORI, K. ; TOMISHIGE, K. **Temperatures profiles of Alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane** Applied Catalysis A: General, v. 275, p. 157-172, 2004.
- 07 - CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma do metano: Influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade**, 2006. 83 p. (Dissertação em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006
- 08 - FEIO, L. S. F. **Efeito do teor de CeO<sub>2</sub> na atividade dos catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados na reforma do metano** 2006. 155 p. tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade federal de São Carlos, 2007.

- 
- 09 - ZHU, G.; HAN, J.; ZEMLYANOV, D. Y.; RIBEIRO, F. H. **Temperature dependence of the kinetics for the complete oxidation of methane on palladium and palladium oxide** Journal of American Chemical Society, v. 126, p. 9896-9897, 2004.
- 10 - MC CARTY, J. R. **Kinetics of PdO combustion catalysis** Catalysis Today, v. 26, p. 283-293, 1995.
- 11 - LYUBOVSKY, M.; PFERFFERLE, L. **Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on  $\alpha$ -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity** Catalysis Today, v. 47, p. 29-44, 1999
- 12 - FUJIMOTO, K. I.; RIBEIRO, F. H.; AVALOS-BORJA, M.; IGLESIA, E. **Structure and reactivity of PdO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane oxidation of low temperature** Journal of Catalysis, v. 179, p. 431, 1998
- 13 - FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; BUENO, J. M. C. **The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of methane** Applied Catalysis A: General, v. 316, p. 107-116
- 14 - PARIZOTTO, N. V. **Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nas reações de reforma do CH<sub>4</sub>: Influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas**, 2007. 174 p. tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- 15 - YANG, Z.; CHEN, X.; NIU, G.; LIU, Y.; BIAN, M.; HE, A-D. **Comparison of effect of La-modification on the thermoestabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources** Applied Catalysis B: Environmental, v. 29, p. 185-194, 2001.
- 16 - BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCH, P.; LARA, V. H.; FUENTES, S. **Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>** Applied Catalysis B: Environmental, v. 34, p. 97-111, 2001.



- 
- 17 - SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; VAN REIJEN, L. L. **The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports** Applied Catalysis, v. 7, p. 211-220, 1983.
- 18 - VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R.; BOKHIMI, X. **Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 167, p. 91-99, 2001.
- 19 - BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, London: Editora Academic Press LIMITED, 1990
- 20- KO, E. I. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, Edited by G. Ertl, H. Knözinger, I Weitkamp, Vol. I
- 21 - FESSI, S. ; GHORBEL, A. **Improvement of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by the control of the sol-gel preparative parameters** Journal Of Sol-Gel Science and Technology, v. 26, p. 837-841, 2003.
- 22 - REZGUI, S.; GATES, B. C. **Sol-gel synthesis of alumina in the presence of acetic acid: Distinguishing gels and gelatinous precipitates by NMR spectroscopy** Chemical Material, v. 6, p. 2386-2389, 1994.
- 23 - LAMBERT, C. K.; GONZALEZ, R. D. **Sol-gel preparation and thermal stability of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts** Journal of Material Science, v. 34, p. 3109-3116, 1999.

# CAPÍTULO 4

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – REAGENTES UTILIZADOS:

Reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores:

- $\gamma$  - Alumina (Stream Chemical)
- $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  – Tri-sec-butóxido de Alumínio (Merck  $\geq 97\%$ )
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – Etanol (J T Backer)
- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  – 2-Butanol (Aldrich)
- Ácido Acético Glacial (Cinética Química LTDA 99,9%)
- $\text{HNO}_3$  – Ácido Nítrico solução 0,0109 M (J T Backer 69,1%)
- $\text{H}_2\text{O}$  – Água Deionizada
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Nitrato de Lantânio Hexahidratado (Mallirckrodt)
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – Solução ácida de Nitrato de Paládio 20% (UMICORE)

### 4.2 – SÍNTESE DOS CATALISADORES:

Os catalisadores obtidos foram sintetizados com adaptação dos métodos descritos por Vazquez et al. [01] e Rezgui e Gates [02] e caracterizados por diferentes técnicas, as quais serão detalhadas abaixo:

#### 4.2.1 – PdAl-Convencional (PdAl-Conv.):

$\gamma$ - Alumina calcinada em ar sintético (80ml/min.) por 8 horas a 550°C em uma rampa de 3°C/min. foi impregnada com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente e depois foi ligado o aquecimento até a evaporação da água. O catalisador foi

seco em estufa a 110°C por 12 horas logo após foi calcinado a uma temperatura de 360°C sob fluxo de ar sintético (80 ml/min.) com uma rampa de aquecimento de 4°C/min..

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. A Figura 4.1 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdAl-Convencional**.

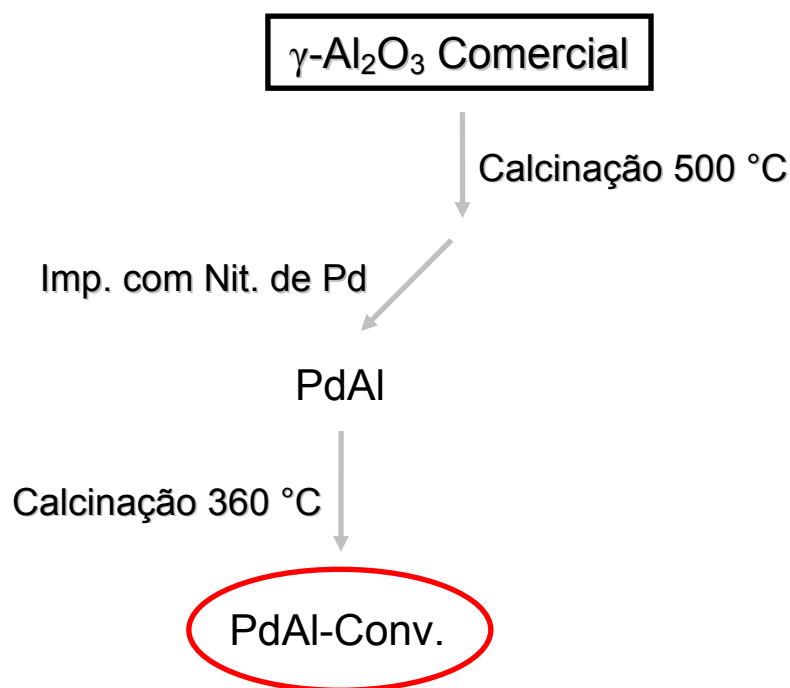


FIGURA 4.1: Esquema da síntese do catalisador PdAl-Convencional

#### 4.2.2 – PdLaAl-Convencional (PdLaAl-Conv.):

$\gamma$ - Alumina calcinada em ar sintético (80ml/min.) por 8 horas a 550°C em uma rampa de 3°C/min. foi impregnada com uma solução aquosa de nitrato de lantânio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente, em seguida foi aquecida até a evaporação da água. O suporte foi seco em estufa por 110°C por 12 horas e calcinado a uma temperatura de 850°C sob fluxo de ar sintético (80 ml/min.) com uma rampa de aquecimento de 4°C/min..

O suporte de La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente e depois foi aquecida até a evaporação da água. O catalisador foi

seco em estufa a 110°C por 12 horas e depois foi calcinado a uma temperatura de 360°C sob fluxo de ar sintético (80 ml/min.) com uma rampa de aquecimento de 4°C/min..

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. e o de La 12% p/p. A Figura 4.2 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdLaAl-Convencional**

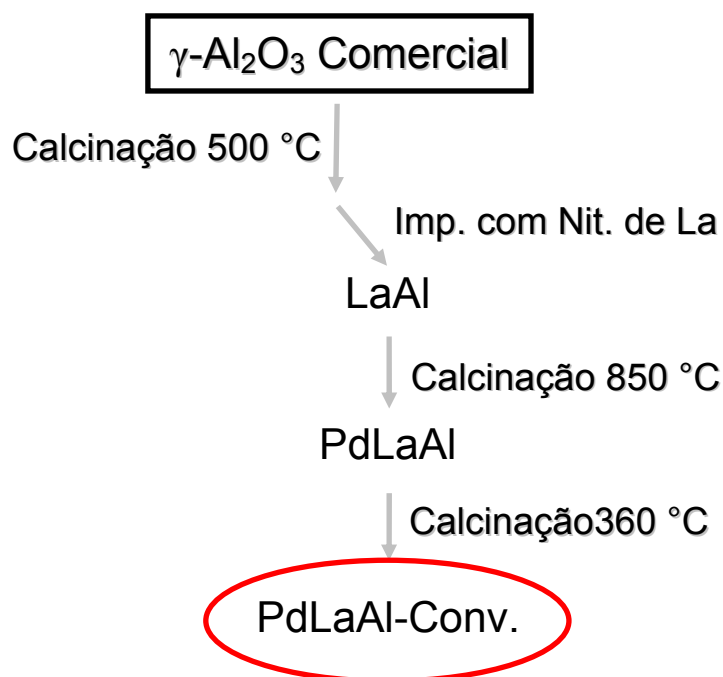


FIGURA 4.2: Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-Convencional

#### 4.2.3 – PdAl-Sol-Gel-Etanol (PdAl-SG-Et.):

Em um balão de fundo redondo, contendo tri-sec-butóxido de alumínio foi adicionado álcool etílico (tri-sec-butóxido em etanol = 0,5M), agitou-se manualmente por 10 minutos e foi adicionada água deionizada (13,95 mols de H<sub>2</sub>O/ mol de Alcóxido de alumínio). A mistura foi deixada em banho-maria (85°C) sob agitação magnética por uma hora, sendo adicionado uma solução de ácido nítrico (0,0109M). O sistema ficou em refluxo por 14 horas, e foi colocado em refratário por dois dias para secagem a temperatura ambiente.

O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel foi triturado e calcinado sob fluxo de Ar sintético super-seco (100 ml/min.) a 800°C por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a

temperatura ambiente e em seguida foi aquecida até a evaporação da água. O catalisador foi seco em estufa a 110°C por 12 horas e calcinado a uma temperatura de 500°C sob fluxo de Ar sintético super seco (100 ml/min.) por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. A Figura 4.3 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdAl-SG-Etanol**.

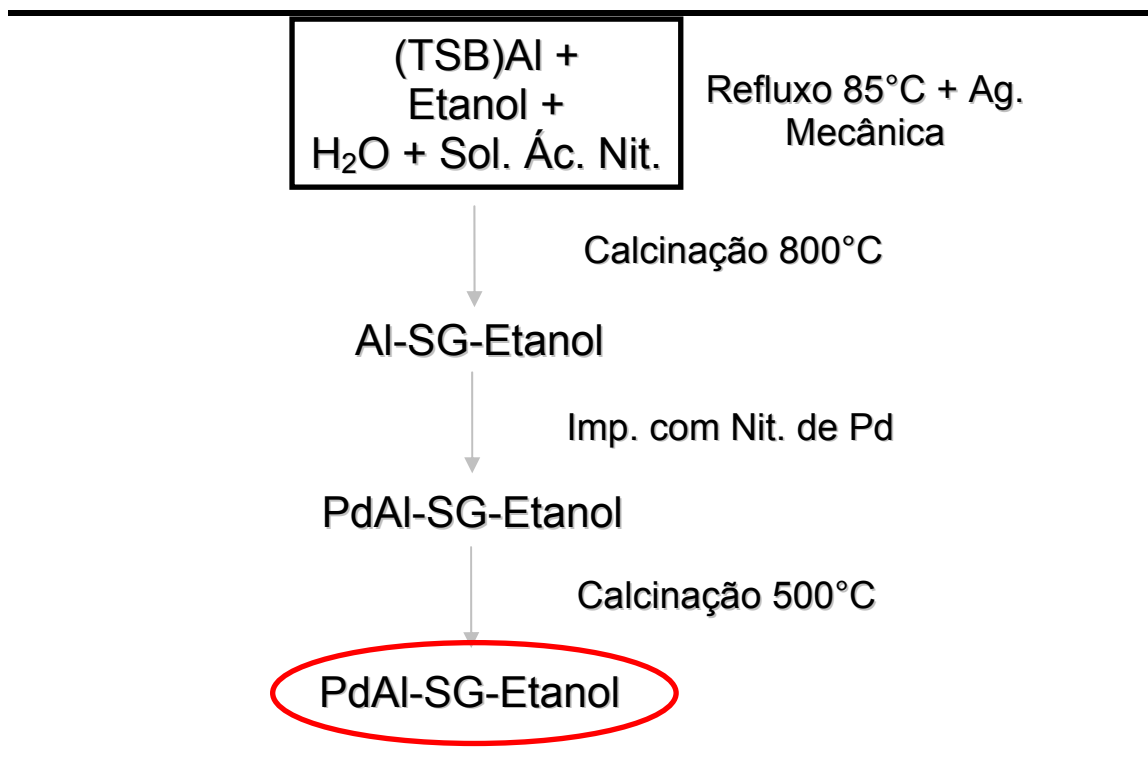


FIGURA 4.3: Esquema da síntese do catalisador PdAl-SG-Etanol

#### 4.2.4 – PdLaAl-Sol-Gel-Etanol (PdLaAl-SG-Et.):

Em um balão de fundo redondo, contendo tri-sec-butóxido de alumínio foi adicionado álcool etílico (tri-sec-butóxido em etanol = 0,5M), agitou-se manualmente por 10 minutos e foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de lantânio (13,95mols de H<sub>2</sub>O/ mol de Alcóxido de alumínio). A mistura foi deixada em banho-maria (85°C) sob agitação magnética por uma hora, sendo adicionado uma solução de ácido nítrico (0,0109 M). O sistema ficou em refluxo por 14 horas, e foi colocado em refratário por dois dias para secagem.

O suporte La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel foi triturado e calcinado sob fluxo de Ar sintético super seco (100 ml/min.) a 800°C por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O suporte de La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente em seguida foi aquecida até a evaporação da água. O catalisador foi seco em estufa a 110°C por 12 horas e calcinado a uma temperatura de 500°C sob fluxo de Ar sintético super seco (100 ml/min.) por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. e o de La 12% p/p. A Figura 4.4 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdLaAl-SG-Etanol**.

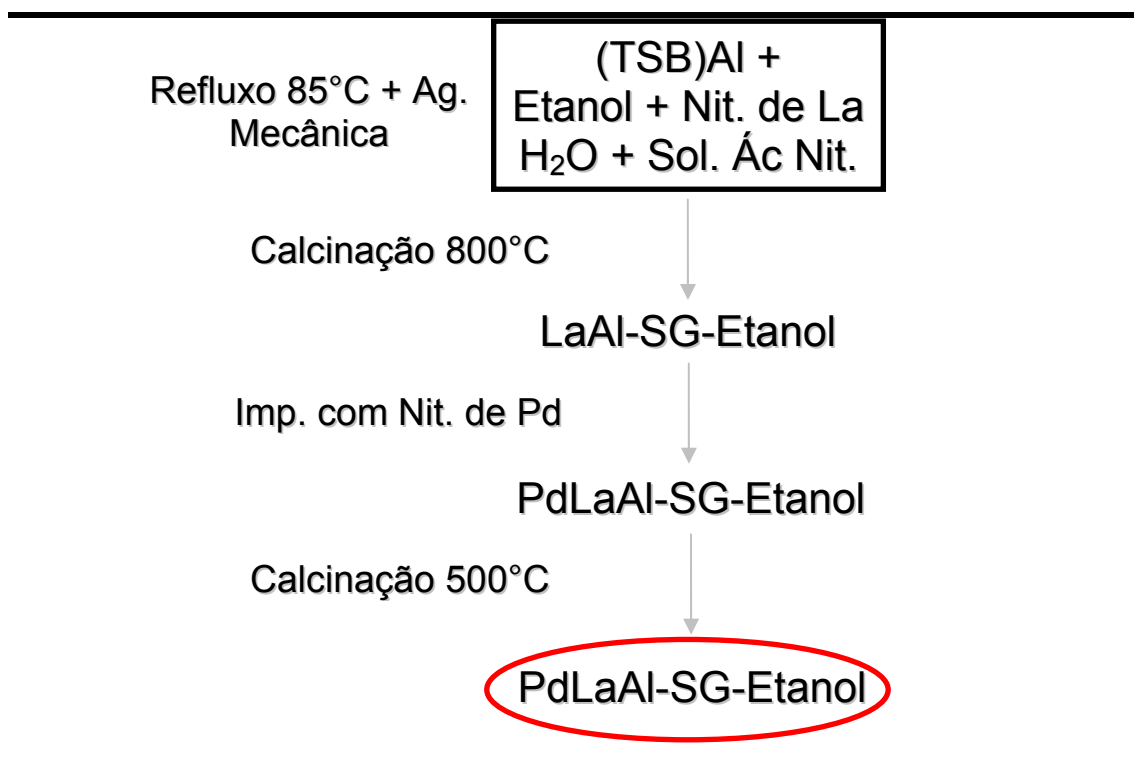


FIGURA 4.4: Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-SG-Etanol

#### 4.2.5 – PdAl-Sol-Gel-2Butanol (PdAl-SG-2But.):

Em um balão de fundo redondo, contendo tri-sec-butóxido de alumínio foi adicionado 2-Butanol (tri-sec-butóxido em 2-butanol = 0,5M) e agitado mecanicamente por 20 minutos, logo em seguida, foi adicionado água desmineralizada (13,95mols de H<sub>2</sub>O / mol de alcóxido de alumínio). Após duas horas de agitação foi adicionado o ácido

acético glacial e a agitação foi mantida por 24 horas. A síntese do suporte foi feita à temperatura ambiente ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ). Após as 24 horas o gel foi colocado em refratário e seco à temperatura ambiente por 12 horas.

O suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel foi triturado e calcinado sob fluxo de Ar sintético super-seco (100 ml/min.) a  $800^\circ\text{C}$  por 3 horas em uma rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min.}$ .

O suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente em seguida foi aquecida até a evaporação da água. O catalisador foi seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas e calcinado a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  sob fluxo de Ar sintético super seco (100 ml/min.) por 3 horas em uma rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min.}$ .

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. A Figura 4.5 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdAl-SG-2Butanol**.

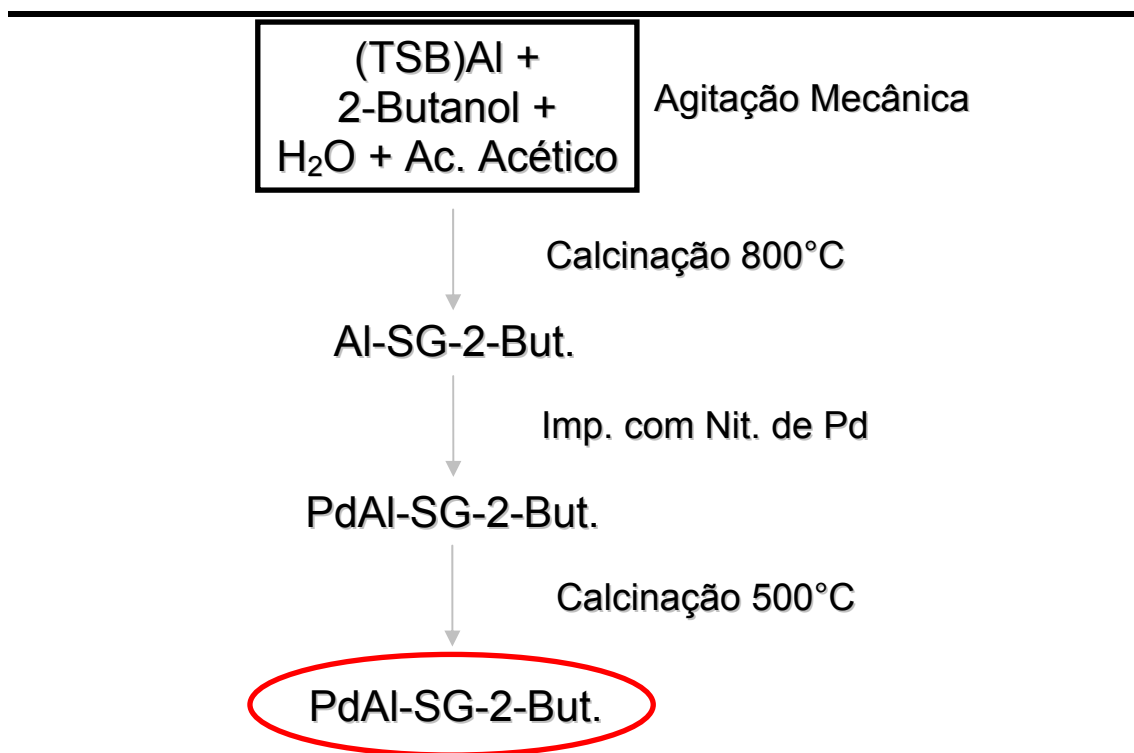


FIGURA 4.5: Esquema da síntese do catalisador PdAl-SG-2Butanol

#### 4.2.6 – PdLaAl-Sol-Gel-2Butanol (PdLaAl-SG-2But.):

Em um balão de fundo redondo, contendo tri-sec-butóxido de alumínio foi adicionado 2-Butanol (tri-sec-butóxido em 2-butanol = 0,5M) e agitado mecanicamente

por 20 minutos, logo em seguida, foi adicionado uma solução aquosa de nitrato de lantânio (13,95mols de H<sub>2</sub>O / mol de alcóxido de alumínio). Após duas horas de agitação foi adicionado o ácido acético glacial e a agitação foi mantida por 24 horas. A síntese do suporte foi feita à temperatura ambiente ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ). Após as 24 horas o gel foi colocado em refratário e seco à temperatura ambiente por 12 horas.

O suporte La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel foi triturado e calcinado sob fluxo de Ar sintético super-seco (100 ml/min.) a 800°C por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O suporte de Al sol-gel foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio. A mistura foi mantida sob agitação em rota-evaporador por 2 horas a temperatura ambiente em seguida foi aquecida até a evaporação da água. O catalisador foi seco em estufa a 110°C por 24 horas e calcinado a uma temperatura de 500°C sob fluxo de Ar sintético super seco (100 ml/min.) por 3 horas em uma rampa de aquecimento de 3°C/min..

O conteúdo nominal de Pd no catalisador é de 1% p/p. e o de La 12% p/p. A Figura 4.6 mostra o esquema da síntese do catalisador **PdLaAl-SG-2Butanol**.

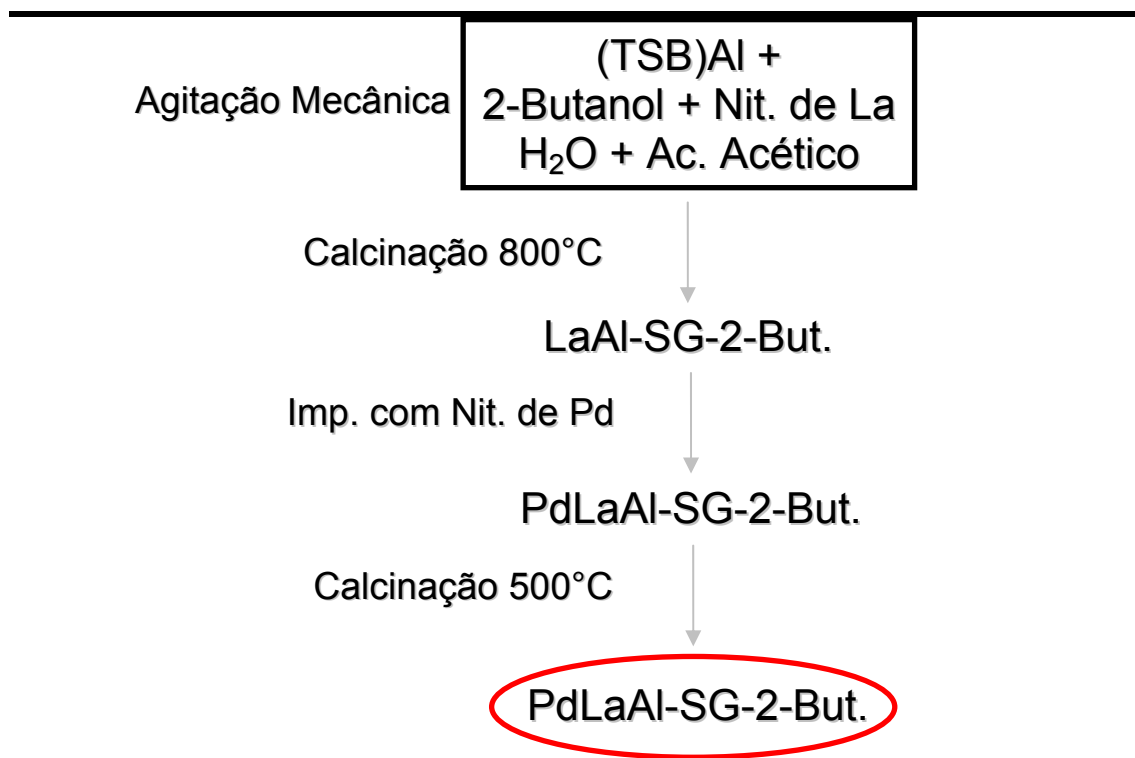


FIGURA 4.6: Esquema da síntese do catalisador PdLaAl-2Butanol



Obs.: Catalisadores foram sintetizados através dos métodos 5.2.5 e 5.2.6 porém com paládio adicionado na síntese pela dissolução de acetil-acetonato de paládio em 2-butanol. Por apresentarem altas taxas de formação de carbono sobre os catalisadores na reforma autotérmica de CH<sub>4</sub> e não atingindo os objetivos desse estudo, por esse motivo estes catalisadores não foram estudados com maiores detalhes. Alguns resultados sobre a caracterização desses catalisadores estão apresentados no anexo 1.

### 4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:

#### 4.3.1 – Difração de Raios X (DRX):

“O arranjo regular dos átomos num cristal é uma rede de difração tridimensional para ondas de comprimento de onda pequeno, como os Raios X. Os átomos podem ser visualizados ao longo de planos paralelos, com distância interplanar característico  $d$ . Os máximos de difração (devido a interferência construtiva) ocorrem quando a direção da onda incidente, medida em relação à superfície de um plano de átomos, e o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação obedecem a **lei de Bragg**.” (Figura 4.7) [01]

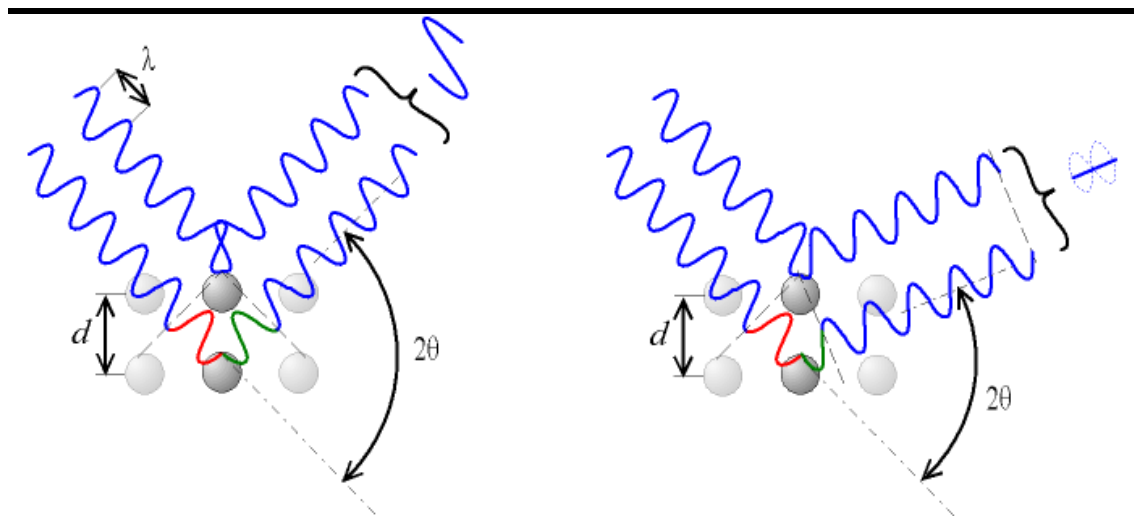


FIGURA 4.7: Esquema de difração de raios X em uma rede cristalina. **Lei de Bragg:**  $2d\text{sen}\theta = m\lambda$ , para  $m = (m \in \mathbb{Z}_+^*)$ (Esquerda) e  $m = (m \in \mathbb{R}_+^* \neq \mathbb{Z})$ (Direita)

**Lei de Bragg:**

$$2d\text{sen}\theta = m\lambda \quad (4.1)$$

Lei de Bragg (Equação 4.1) onde  $d$  é a distancia interplanar,  $\theta$  é o ângulo formado entre o raio incidente e o plano cristalino,  $m$  um número real e  $\lambda$  o comprimento de onda. Segundo esta lei quando dois feixes paralelos incidem em uma rede cristalina, estes sofrem o fenômeno difração e dependendo do tamanho de célula cristalina e do comprimento de ondas do feixe estes podem sofrer interferência construtiva, resultando em um máximo de intensidade ( $m \in Z_+^*$ ) ou interferência destrutiva ( $m \in R_+^* \neq Z$ ) resultando em um mínimo de intensidade. A intensidade dessas interferências é detectada por um sensor onde são traduzidas em um gráfico de intensidade *versus* duas vezes o ângulo de incidência.

Os gráficos obtidos são importantes para o estudo da catálise já que cada estrutura química cristalina apresenta certos picos característicos que pertencem somente a ela, podendo revelar qual o tipo de estrutura que apresenta o catalisador.

Os difratogramas de Raios X foram obtidos no difratômetro X-Ray Rigaku Multiflex operado em 40 KV e 40 mA utilizando radiação  $CuK\alpha$  na faixa de  $2\theta$  entre 5 e 85° com velocidade de varredura de 2°/min.

#### 4.3.2 – Medida da Área Suprficial Específica ( $S_{BET}$ ) e Volume de Poros ( $V_P$ ):

A equação de Brunauer-Emmett-Teller aplica-se na adsorção física de vapores. Esta foi baseada na equação de Langmuir que admite um equilíbrio dinâmico de adsorção-dessorção, porém inclui a possibilidade de se formarem múltiplas camadas adsorvidas e sua dedução foi baseada nas seguintes hipóteses:

- a) em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção.
- b) o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação.
- c) quando  $P=P_0$  o vapor condensa como um líquido ordinário e o numero de camadas adsorvidas é infinito [02].

**Equação de BET:** 
$$\frac{P}{n^a (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} (P / P_0) \quad (4.2)$$

onde:

$$c = \exp[(E_L - E_1)/RT]$$

$$n_m^a = \text{capacidade da monocamada (mol/g)}.$$

Uma vez que  $n_m^a$  representa a quantidade de adsorbato necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido será:

$$\text{Área Específica (S}_{\text{BET}}\text{):} \quad S = n_m^a N a_m \quad (4.3)$$

onde:

$a_m$  = área ocupada por uma molécula de adsorbato

$n_m^a$  = capacidade da monocamada (mol/g).

Esta técnica é comumente usada em catalise para determinação da área superficial específica dos catalisadores auxiliando no entendimento dos mesmos ou auxiliando no entendimento de espécies promotoras de estrutura. Outro aspecto importante dessa técnica é a possibilidade de se observar a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores e relacionar estes resultados a difusão de moléculas de reagentes e produtos no interior dos mesmos.

As análises de área superficial específica e distribuição de volume de poros foram realizadas a partir da fisissorção de nitrogênio utilizando-se a equação de BET. Os experimentos foram realizados nos equipamentos Quantachrome NOVA modelo 1200 para as amostras PdAl-Conv. e PdLaAl-Conv. e Micromeritics ASAP 2020 para as demais amostras.

#### **4.3.3 – Espectroscopia Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) do CO Adsorvido:**

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões de luz visível ( $14300\text{cm}^{-1}$ ) e micro ondas ( $20\text{cm}^{-1}$ ), porém é comumente utilizada na região entre  $4000$  e  $400\text{cm}^{-1}$ . A radiação na região do infravermelho tem energia suficiente para causar transições translacionais, rotacionais e vibracionais da molécula. Uma molécula sonda (CO, NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ) é adsorvida na superfície do catalisador e dependendo do comprimento de onda da radiação absorvida por ela pode se determinar certas características desta superfície como estado de oxidação, densidade eletrônica e tipos de defeitos da fase ativa [03].

As análises de espectroscopia difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) do CO adsorvido foram realizadas em um

espectrofotômetro Thermo Nicolet 4700 Nexus. As amostras foram reduzidas sob fluxo de  $H_2/N_2$  em diferentes temperaturas, 50, 170, 300, 500 e 700°C, com razão de aquecimento de 10C/min. por 1 hora. Após esse período de redução, as amostras foram resfriadas sob fluxo de  $N_2$  até a temperatura ambiente. Estabilizada a célula, foram coletados vários espectros de referência, onde foi realizada a adsorção de CO sobre os catalisadores, com pulsos de vários tempos e pressões parciais de CO ( $P_{CO}$ ) e aproximadamente 10torr sob fluxo de  $N_2$ . Após cada pulso aguardava se um tempo de 5 minutos e realizavam se as aquisições dos espectros. Os pulsos eram dados até se atingir a saturação total da superfície dos catalisadores.

Os ensaios de desorção foram realizados em seguida aos ensaios de adsorção. As amostras eram aquecidas sob fluxo de  $N_2$  até a temperatura de 50°C e após um tempo de 5min. resfriava se as amostras até a temperatura ambiente, onde eram coletados os espectros. Este experimento foi realizado até a temperatura de 400°C, em intervalos de 50°C.

O espectrofotômetro foi operado nas seguintes condições:

- Resolução de  $4cm^{-1}$
- 64 scans
- Detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio)

#### **4.3.4 – Análise Termogravimétrica (ATD):**

Técnica utilizada para quantificar a formação de carbono nas amostras após serem submetidas a reação autotérmica do metano.

Após a reação, o sistema catalisador/dilúente são retirados do reator e colocados em uma balança envolta por um forno. O forno é aquecido a uma rampa de temperatura pré definida da temperatura ambiente até uma temperatura desejada sob fluxo de ar sintético, a balança mede a % de massa perdida durante o aquecimento comparada a massa inicial. O resultado obtido é plotado em um gráfico % de massa *versus* temperatura.

As análises de ATG dos catalisadores foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

### 4.3.5 – Reações de Reforma Autotérmica do Metano (RAM):

Técnica utilizada para testar a estabilidade dos catalisadores sobre as condições de reforma autotérmica do metano.

Catalisador e diluente são misturados e acondicionados em um reator tubular de quartzo que é colocado em uma linha de gases. O reator é aquecido em um forno onde a temperatura é lida através de um termopar e controlada manualmente. O efluente gasoso é seco por um conjunto condensador/coluna de zeólita e analisado em dois cromatógrafos, um para os gases  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$  e outro para  $H_2$ .

O esquema da linha de reação está na Figura 4.2:

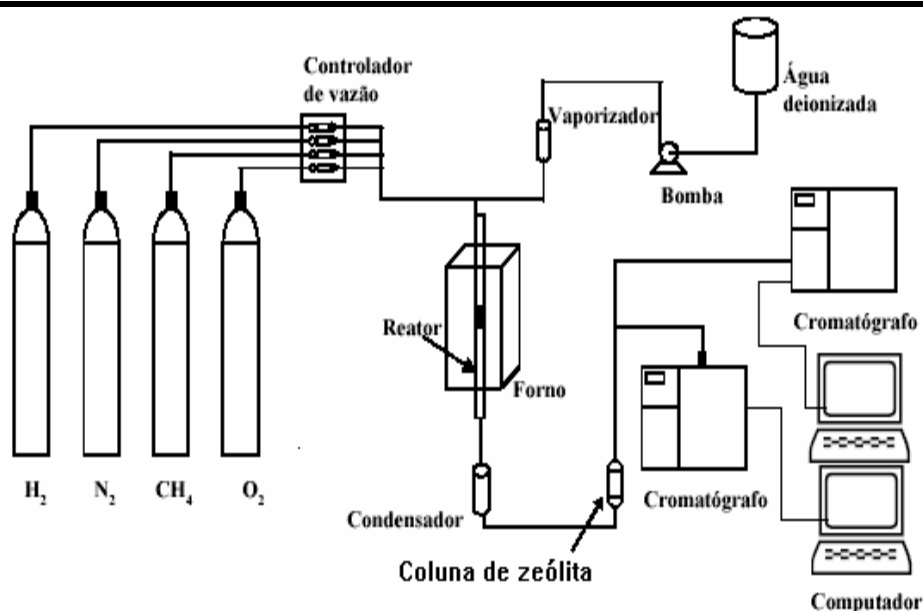


FIGURA 4.8: Esquema da linha de reação utilizada.

Para a realização da análise de estabilidade dos catalisadores, foram pesados 42,0mg de catalisador e 100mg de quartzo moído, estes foram colocados em um reator de quartzo o qual foi conectado a uma linha de gases e um forno. Os catalisadores inicialmente foram secos sob fluxo de  $N_2$  a  $150^\circ C$  por 60 minutos a uma rampa de aquecimento de  $10^\circ C/min.$ , em seguida foram aquecidos a  $500^\circ C$  em uma rampa de aquecimento de  $5^\circ C/min.$ , foram reduzidos com  $H_2$  a esta temperatura por 60 minutos e novamente aquecidos sob fluxo de  $N_2$  à  $800^\circ C$ , após estabilizada a temperatura foram abertos os gases de reação ( $O_2$ ,  $H_2O_{(v)}$  e  $CH_4$ ).

A análise dos efluentes foram feitas em dois cromatógrafos Star VARIAN 3400 para CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e Star VARIAN 3800 para H<sub>2</sub>.

As condições utilizadas nos cromatógrafos estão na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: Condições de operação dos reatores.

CONDIÇÕES	Star VARIAN 3400	Star VARIAN 3800
T da coluna [°C]	60 - 52	50
T do detector [°C]	150	150
T de injeção [°C]	150	150
Gás de Arraste	He	N <sub>2</sub>
Tempo de Coleta de Dados	20 em 20 min. nas 4 primeiras horas e nas demais de 1 em 1 hora	20 em 20 min. nas 4 primeiras horas e nas demais de 1 em 1 hora

Computadores acoplados aos cromatógrafos faziam o processamento e a armazenagem dos cromatogramas através de um software específico.

---

**BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO 4**

- 01 - VAZQUEZ, A.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, X. **Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts**, Jour. Of Molecular Catal. A: Chem., v. 167, p. 91-99, 2001.
- 02 - REZGUI, S.; GATES, B. C. **Sol-gel synthesis of alumina in the presence of acetic acid: Distinguishing gels and gelatinous precipitates by NMR spectroscopy** Chemical Material, v. 6, p. 2386-2389, 1994.
- 03- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física volume 4**, 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos LTDA, 1995.
- 04 - FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, 1<sup>a</sup> ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- 05 - CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma do metano: Influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade**, 2006. 83 p. (Dissertação em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X:

Na Figura 5.1 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) dos precursores de alumina e alumina contendo um teor de 12% de lantânio obtidos por dois métodos de síntese sol-gel. Os precursores denominados **-SG-Etanol (-SG-Et.)** e **-SG-2Butanol (-SG-2But.)** foram obtidos através dos métodos descritos nos itens 4.2.3 a 4.2.6.

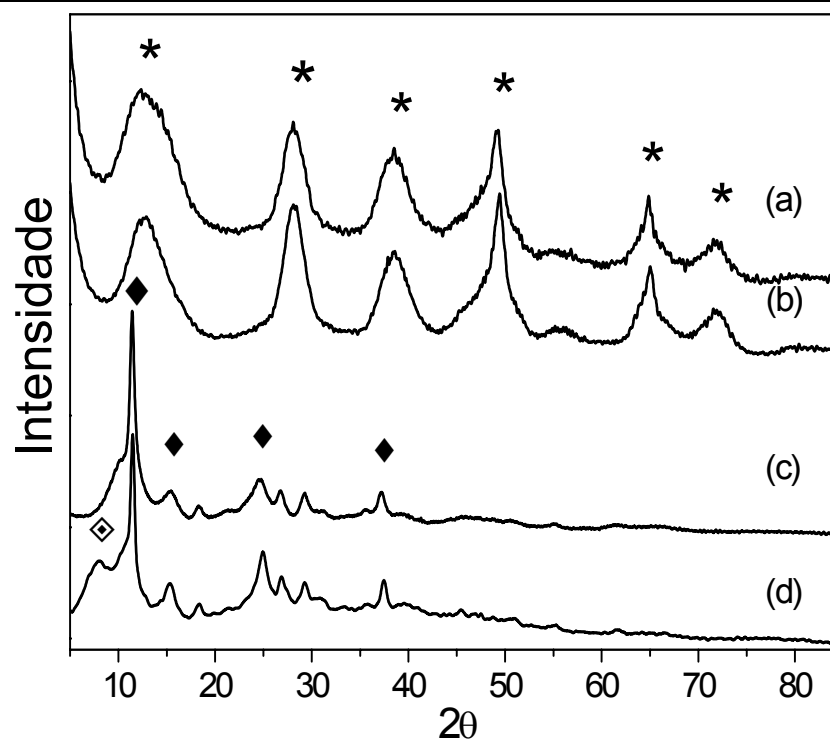


FIGURA 5.1: DRX dos precursores (a) Al-SG-Etanol, (b) LaAl-SG-Etanol, (c) Al-SG-2But. e (d) LaAl-SG-2But..

Os precursores sintetizados através do método **-SG-Et.** (Fig. 5.1: (a) e (b)), apresentam picos de difração característicos à estrutura do tipo boehmita (**★**) (JCPDS-



arquivo: 21-1307) representada pela fórmula geral  $\text{AlOOH}$ . Resultados similares foram obtidos por Kim et al. [01].

Os precursores sintetizados pelo método **-SG-2But.** (Fig. 5.1: (c) e (d)), apresentam picos de difração característicos à estrutura Acetato de Alumínio ( $\blacklozenge$ ) (PCPDF WIN-arquivos: 14-0774 e 14-0778) representado pela fórmula geral  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  devido a reação do alcóxido de alumínio com o ácido acético. A adição de lantânio na síntese gerou um pico de difração em  $2\theta = 8^\circ$  ( $\blacklozenge$ ) não sendo observado para o suporte sintetizado somente com alumínio. Rezgui et al. [02] sintetizaram alumina a partir de tri-sec-butóxido de alumínio, 2-butanol e ácido acético e através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de C, H e Al observaram bandas relacionadas às espécies acetato COO ligados ao grupo  $\text{CH}_3$  (20ppm) e ligados ao Al (179ppm) atribuída a formação do acetato de alumínio.

Na Figura 5.2 são apresentados os difratogramas de raios X do precursor **LaAl-SG-2But.** calcinados em diferentes temperaturas 650, 800 e 950°C.

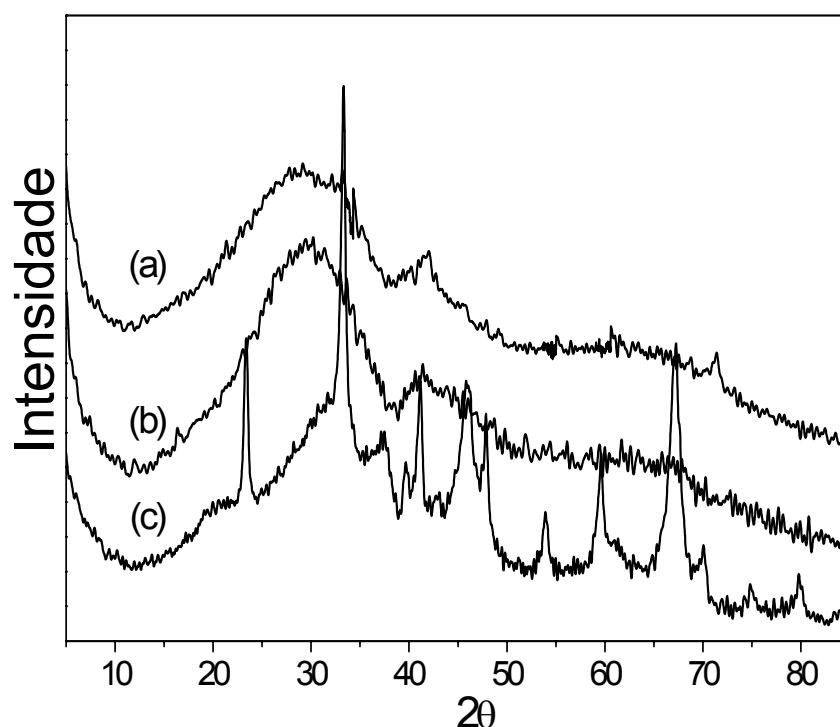


FIGURA 5.2: DRX Suporte LaAl-SG-2But. calcinado por 3 horas em uma rampa de 3°C/min., fluxo de ar sintético super seco 100ml/min.: (a) 650°C, (b) 800°C e (c) 950°C.

O precursor **LaAl-SG-2But.** foi calcinado em várias temperaturas com o objetivo de estudar em qual temperatura ocorre a cristalização da fase alumina. Foi

observado para este suporte, que temperaturas de calcinação inferiores a 800°C não são suficientes para que haja uma cristalização da rede da alumina. A adição de La à síntese do suporte **-SG-2But.** pode estar promovendo uma estabilidade térmica devido a parte desta espécie estar distribuída nos defeitos e interstícios da matriz da alumina retardando a mudança de fase da mesma mantendo o material amorfo até a temperatura de calcinação de 800°C. A formação do aluminato de lantânio é observada no suporte calcinado a 950°C com picos de difração em  $2\theta = 23,44^\circ$ ,  $33,37^\circ$ ,  $41,2^\circ$ ,  $47,9^\circ$  e  $59,7^\circ$  (PCPDF WIN-arquivo: 82-0478).

Na Figura 5.3 estão apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados pelos métodos **-Convencional (-Conv.)**, **-SG-Et.** e **-SG-2But.** calcinados a 800°C.

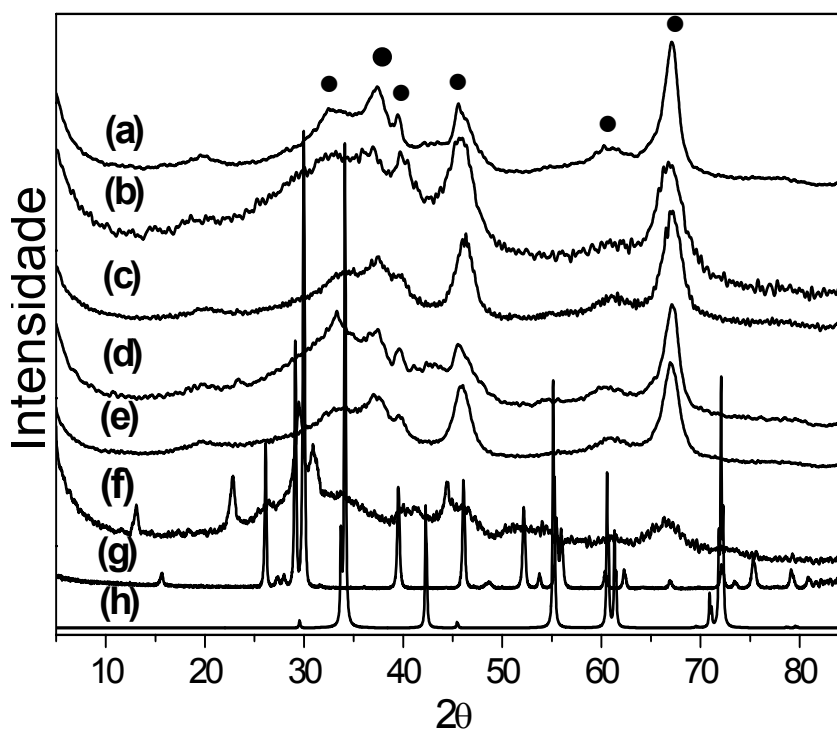


FIGURA 5.3: DRX Catalisadores (a) PdAl-Conv., (b) PdLaAl-Conv., (c) PdAl-SG-Et., (d) PdLaAl-SG-Et., (e) PdAl-SG-2But., (f) PdLaAl-SG-2But., (g)  $\text{La}_2\text{O}_3$  e (h) PdO.

Os catalisadores sintetizados pelos métodos **-Conv.**, **-SG-Et.** e **-SG-2But.** (Fig. 5.3: (a), (b), (c), (d) e (e)) apresentam predominantemente picos de difração referentes a fase  $\gamma$ -alumina (●). O catalisador **PdLaAl-SG-2But.** (Fig. 5.3: (f)) apresenta picos de difração de baixa intensidade relacionados ao óxido de lantânio (Fig. 5.3: (g)) e um pico de difração de baixa intensidade em  $2\theta = 66,9^\circ$  referente ao início da cristalização de

fase  $\gamma$ -alumina. Este resultado sugere que parte do lantânio está disperso sobre a matriz das aluminas e parte está fora da matriz formando óxido, o que estaria retardando a mudança de fase da mesma.

Não foram encontrados picos referentes à espécie óxido de paládio em nenhuma das amostras, provavelmente por estar em baixa concentração e bem dispersa no suporte.

## 5.2 – MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ( $S_{BET}$ ) E DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS ( $V_p$ ):

A Tabela 5.1 mostra a comparação da área superficial e volume médio de poros para os catalisadores estudados.

TABELA 5.1: Área superficial específica calculada pela equação de BET, e volume médio de poros.

AMOSTRA	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]
PdAl-Conv.	126	0,20
PdLaAl-Conv.	98	0,13
PdAl-SG-Et.	191	0,28
PdLaAl-SG-Et.	191	0,22
PdAl-SG-2But.	176	0,34
PdLaAl-SG-2But.	242	0,48

De acordo com a Tabela 5.1, verifica-se um decréscimo na área superficial específica ( $S_{BET}$ ) com a adição de lantânio ao catalisador convencional podendo estar relacionado ao preenchimento parcial dos poros da alumina pelo óxido de lantânio [03]. Para as sínteses via sol-gel, não é observado o mesmo comportamento, sugerindo que o lantânio esteja disperso na rede da alumina, não causando a obstrução dos poros.

Os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel apresentaram uma área específica superior em relação ao método convencional. Estes resultados estão

relacionados ao tipo de síntese do suporte de alumina e estão de acordo com os resultados obtidos na literatura [03, 04].

O maior efeito relacionado a adição de lantânio é observado na síntese **-SG-2But.** A adição de lantânio promove um aumento da área superficial específica do catalisador e do tamanho médio do volume de poros. Resultados semelhantes foram obtidos por Barrera et al. [05] onde uma adição de 15% de lantânio na síntese causou um aumento de 12% na área específica sugerindo que o lantânio está agindo como uma espécie promotora evitando a sinterização da rede da alumina.

As Figuras 5.4 a 5.7 mostram as isotermas e distribuição de diâmetro de poros obtidas para os catalisadores sintetizados via sol gel:

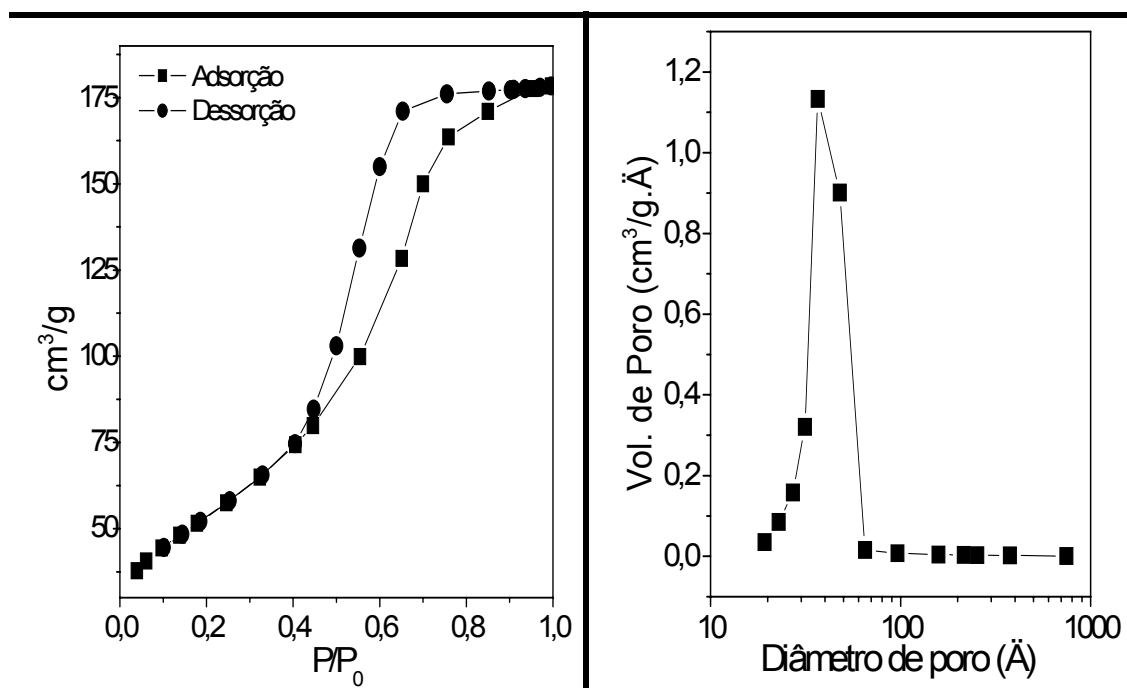


FIGURA 5.4: (A) Isotherma de adsorção e dessorção e (B) distribuição do diâmetro de poros para catalisador PdAl-SG-Etanol

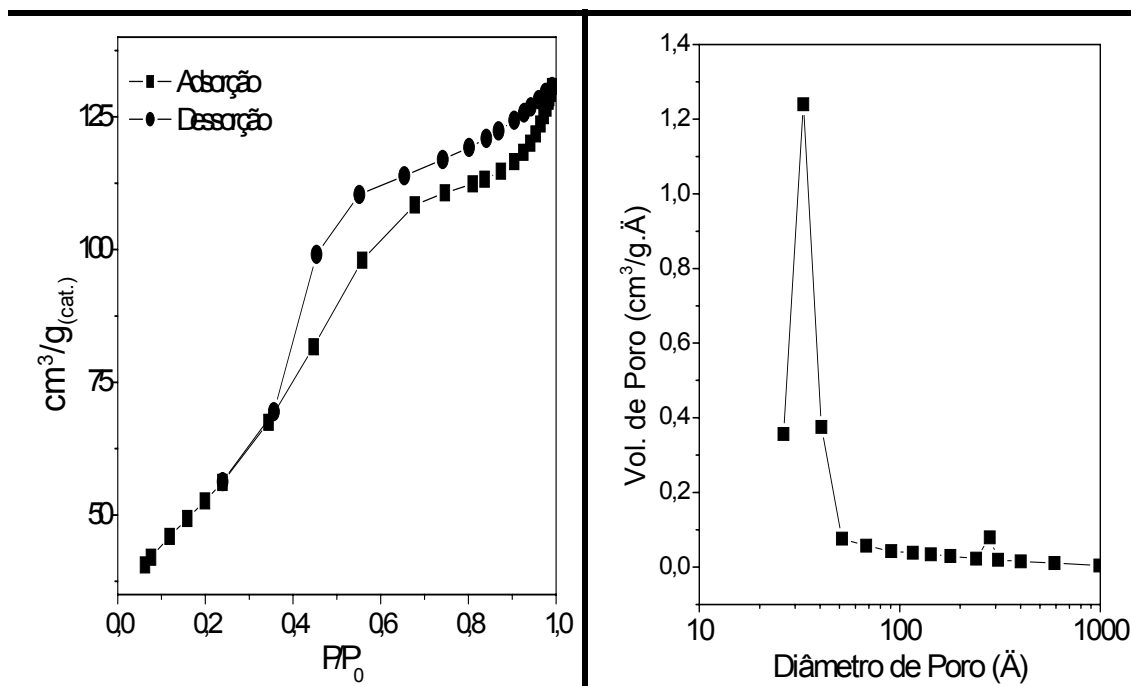


FIGURA 5.5: (A) Isotherma de adsorção e dessorção e (B) distribuição do diâmetro de poros para catalisador PdLaAl-SG-Etanol

As isothermas obtidas para o método **-SG-Etanol** (Figs. 5.4 e 5.5) se enquadram no tipo IV com histerese H1 (classificação IUPAC) relativas a materiais mesoporosos. Em ambos os catalisadores a distribuição do diâmetro de poros apresenta uma curva monomodal característica desse tipo de síntese segundo vários autores [05, 06, 07].

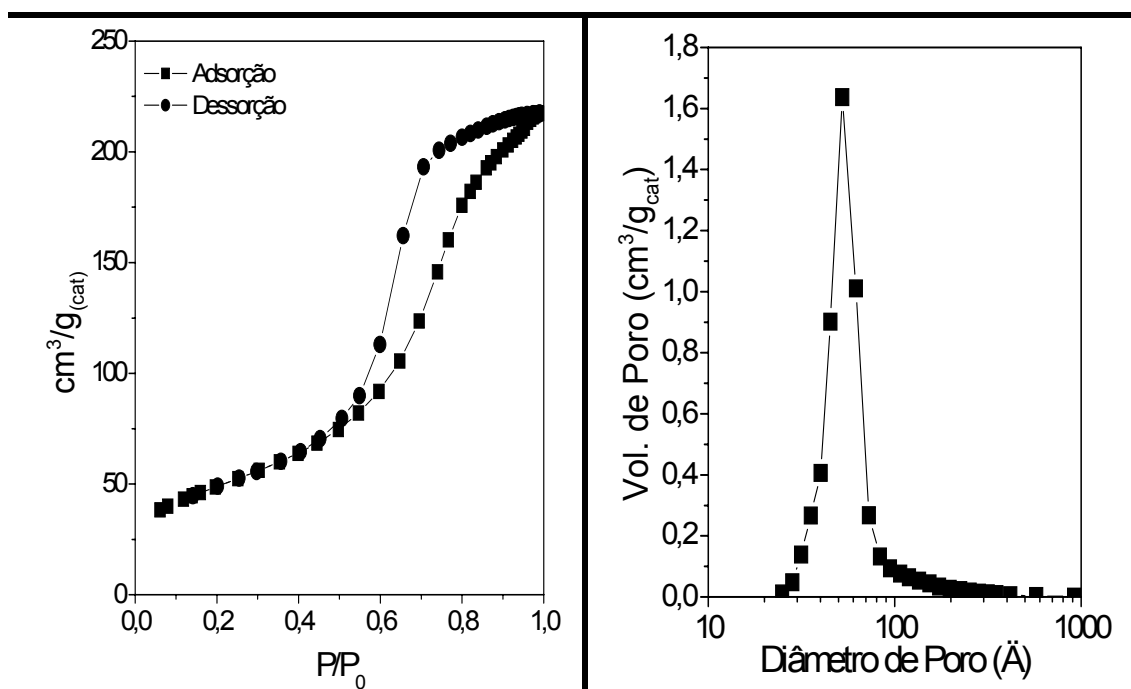


FIGURA 5.6: (A) Isotherma de adsorção e dessorção e (B) distribuição de volume de poros para catalisador PdAl-SG-2But.

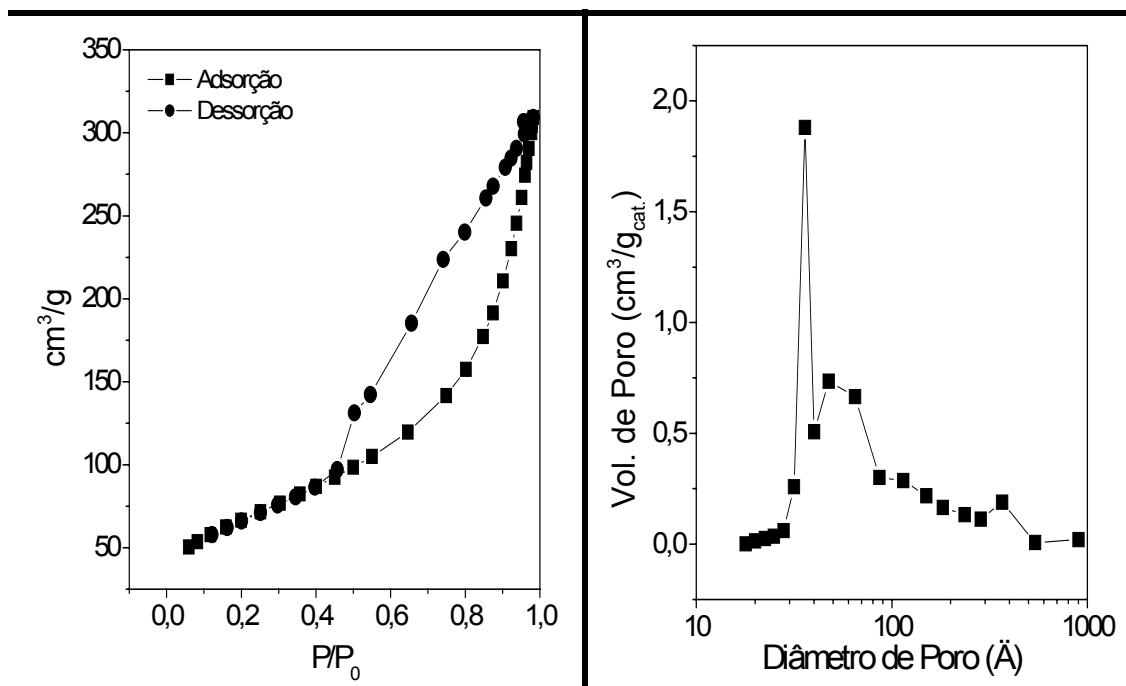


FIGURA 5.7: (A) Isoterma de adsorção e dessorção e (B) distribuição de volume de poros para catalisador PdLaAl-SG-2But.

O catalisador **PdAl-SG-2But.** (Fig. 5.6) apresenta uma isoterma de adsorção-dessorção do tipo IV com histerese do tipo H1 (classificação IUPAC) similar ao gráfico dos catalisadores sintetizados via **-SG-Et.**, apresentando uma curva monomodal da distribuição do diâmetro de poros, entretanto, com um máximo em 52,4Å, diâmetro maior do que os catalisadores sintetizados com etanol.

O catalisador **PdLaAl-SG-2But.** (Fig. 5.7) apresenta uma isoterma do tipo III relativa a um material não poroso, apresentando uma histerese H3 (clasificação IUPAC), este tipo de histerese está relacionada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas. A não observação de picos intensos relacionada a estrutura da  $\gamma$ -alumina no difratograma de raios X e o tipo de histerese formada na curva de adsorção-dessorção, sugerem a existência de um material lamelar de alta área superficial, embora, no difratograma de raios X seja observado um início de cristalização da fase  $\gamma$ -alumina com um pico de difração em  $2\theta = 69,9^\circ$ . Lowell et al. [08] reportam uma curva de adsorção-dessorção para uma alumina com estrutura altamente desordenada similar a obtida para o catalisador **PdLaAl-SG-2But.**, colocando em duvida a presença de uma estrutura lamelar. O método de síntese sol-gel dá origem a cadeias tridimensionais dos precursores utilizados o que reforça mais a idéia da obtenção de uma alumina altamente desordenada. Uma curva tri modal na distribuição do diâmetro de poros foi observada por Fessi et al. [04] sugerindo um alto grau de desordem.

### 5.3 – ESPECTROSCOPIA DIFUSA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS) DO CO ADSORVIDO:

Na Figura 5.8, estão apresentados os espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre os catalisadores impregnados sobre diferentes suportes.

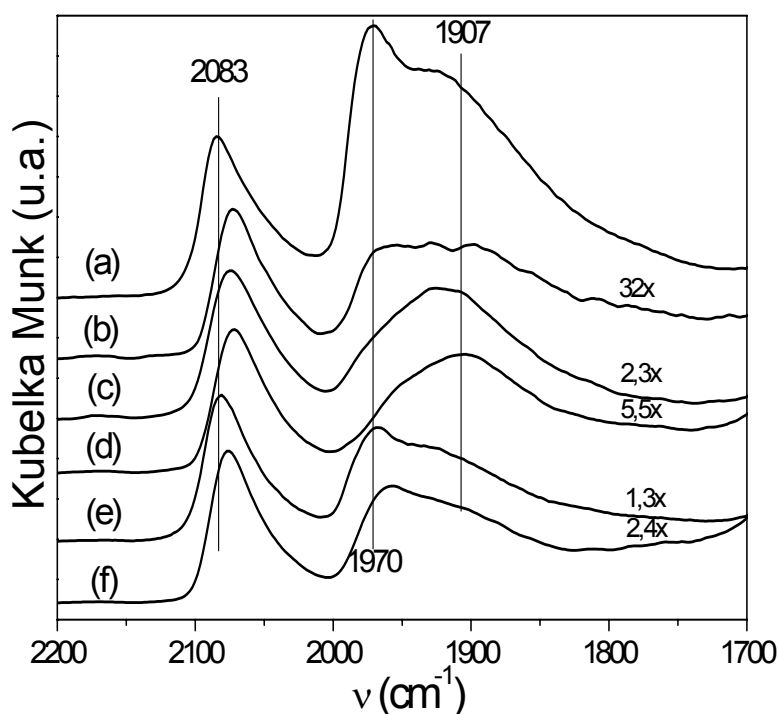


FIGURA 5.8: Espectros de infravermelho após adsorção de CO para os catalisadores: (a) PdAl-Conv., (b) PdLaAl-Conv., (c) PdAl-SG-Etanol, (d) PdLaAl-SG-Etanol, (e) PdAl-SG-2But. e (f) PdLaAl-SG-2But..

Para o catalisador **PdAl-Conv.** (Fig. 5.8 (a)) observa-se que as bandas em baixa frequência ( $< 2000\text{cm}^{-1}$ ) possuem maior intensidade em relação a banda em alta frequência, sendo a de maior intensidade a banda em  $1970\text{cm}^{-1}$ . A adição de lantânio à síntese deste catalisador provoca uma reestruturação no espectro de infravermelho (Fig.:5.8 (b)) apresentando uma banda em alta frequência ( $2080\text{cm}^{-1}$ ) com intensidade maior do que as bandas em baixa frequência. As bandas em baixa frequência apresentam a mesma intensidade.

Para os catalisadores sintetizados via **-SG-Et.** (Fig. 5.8: (c) e (d)) a distribuição da intensidade das bandas não é alterada com a adição do promotor óxido de lantânio. A


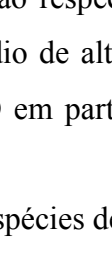
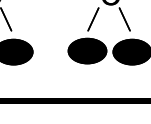
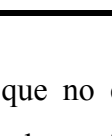
intensidade da banda em alta frequência é semelhante a intensidade da banda em  $1907\text{cm}^{-1}$  e ambas são superiores a intensidade da banda em  $1970\text{cm}^{-1}$ .

Os catalisadores sintetizados via **-SG-2But.** (Fig. 5.8: (e) e (f)), assim como os sintetizados via **-SG-Et.**, não têm a distribuição das bandas alterada pela adição do óxido promotor porém em relação as bandas em baixa frequência a de maior intensidade é a banda em  $1970\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho (Fig. 5.8) apresentam três bandas para catalisadores de paládio, em torno de  $2083$ ,  $1970$  e  $1907\text{cm}^{-1}$ , estas três banda são comumente divididas em duas regiões distintas, região em alta frequência (AF  $> 2000\text{cm}^{-1}$ ) e baixa frequência (BF  $< 2000\text{cm}^{-1}$ ) [03]. A banda no espectro de infravermelho do CO adsorvido em torno de  $2080\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a interação do CO com o Pd na forma linear em sítios de paládio de baixa coordenação podendo estar relacionada a adsorção de CO em partículas pequenas com alto teor de defeitos na superfície, bandas no entorno de  $1968\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à interação do CO na forma bidentada conjugada e bandas no entorno de  $1910\text{cm}^{-1}$  são respectivas a interação do CO na forma bidentada isolada ambas em sítios de paládio de alta coordenação, estas bandas podem estão relacionadas com a adsorção de CO em partículas de paládio do tipo bulk ou cluster.

A Tabela 5.2 apresenta os tipos de interações das espécies de CO com o Pd.

TABELA 5.2: Interações das espécies de CO com Pd.

Bandas	Linear	Bidentado conjugado	Bidentado isolado	Tridentado
Espécies				
Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	2083-2023	1970-1948	1925-1882	1850-1793

De acordo com os resultados obtidos sugere-se que no catalisador **PdLaAl-Conv.** há uma distribuição mais heterogênea no tamanho de partículas de Pd seguido dos catalisadores sintetizados via sol-gel. O espectro de infravermelho do catalisador **PdAl-Conv.** revelou uma maior intensidade das bandas em baixa frequência, sugerindo



que este catalisador apresenta maior quantidade de partículas de paládio do tipo cluster ou bulk.

Outra observação importante está relacionada ao método de síntese sol-gel e os tipos de partículas de paládio formadas já que para o método **-SG-Et.** Na região de baixa frequência, houve preferencialmente a adsorção de CO na forma bidentada isolada e para o método **-SG-2But.** houve preferencialmente adsorção na forma bidentada conjugada.

A intensidade das bandas dos espectros para o catalisador **PdLaAl-Conv.** e para os catalisadores sintetizados via sol-gel são de menor intensidade comparados ao catalisador **PdAl-Conv.**, para o catalisador **PdLaAl-Conv.** essa diminuição está relacionada com um recobrimento parcial do Pd por espécies de lantânio, já para os sintetizados via sol-gel a diminuição está relacionado com o recobrimento da fase ativa pelo suporte e pelo promotor já que em ambas as variáveis (com e sem adição de La) a intensidade do espectro obtida foi menor do que para o catalisador **PdAl-Conv.**

A Tabela 5.3 mostra as razões das áreas de Baixa Frequência (BF)/ Alta Frequência (AF) dos espectros de infravermelho para os catalisadores.

TABELA 5.3: Razões de bandas BF/AF dos espectros de infravermelho para os catalisadores.

CATALISADOR	BF/AF
PdAL-Conv.	4,8
PdAl-SG-Etanol	2,0
PdAl-SG-2But	1,7
PdLaAl-Conv.	2,3
PdLaAl-SG-Etanol	1,9
PdLaAl-SG-2But.	1,3

Cassinelli [03] ao estudar catalisadores de paládio suportados em alumina e promovidos com lantânio (0, 1, 6, 12 e 20% p/p) observou que a adição deste promotor diminui a razão de bandas BF/AF, estando de acordo com os resultados obtidos apresentados na Tabela 5.3. Cassinelli [03] realizou ensaios de dispersão metálica sobre os catalisadores de paládio suportados em alumina promovidos com lantânio e observou que quanto menor a razão de bandas BF/AF maior era a dispersão do metal sobre o

suporte. Outra variação na razão de bandas (BF/AF) também foi observada com a variação do método de síntese.

Ao estudar a influência da acidez e basicidade no suporte, Tanabe [09] observou que para o paládio suportado em vários suportes com acidez diferente, o número de comprimento de ondas para o CO adsorvido na forma linear diminuía do suporte mais ácido para o mais básico. Os resultados obtidos por Tanabe estão apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4: Posição das bandas de CO nos diferentes suportes [09].

Suportes	Pd (%)	$\nu$ CO ( $\text{cm}^{-1}$ )
MgO	2	2065
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2075
13% SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	2100

Segundo Tanabe [09], essa diminuição do comprimento de ondas pode estar relacionada com o aumento da densidade eletrônica de todos os sítio de paládio, a diminuição da acidez do suporte proporciona o aumento da densidade eletrônica do paládio, possivelmente com uma menor interação dos sítios de paládio com os sítios de Lewis do suporte fazendo com que mais elétrons fiquem disponíveis para a retrodoação nos orbitais  $2\pi^*$  da molécula de CO havendo uma diminuição na intensidade da ligação C-O e conseqüentemente um deslocamento para uma região de menor numero de ondas na posição das bandas de adsorção de CO para os catalisadores estudados.

A adição do promotor óxido de lantânio aos catalisadores está provocando um pequeno deslocamento da banda em  $2083\text{cm}^{-1}$  para banda de comprimento de ondas menor, o que está de acordo com os estudos de Tanabe [09] já que as espécies de lantânio apresentam uma menor acidez do que espécies de alumínio nos catalisadores.

Da Figura 5.9 a 5.11 estão apresentados os espectros de infravermelho de dessorção de CO dos catalisadores sintetizados pelos métodos **-Conv.**, **-SG-Et.** e **-SG-2But.**

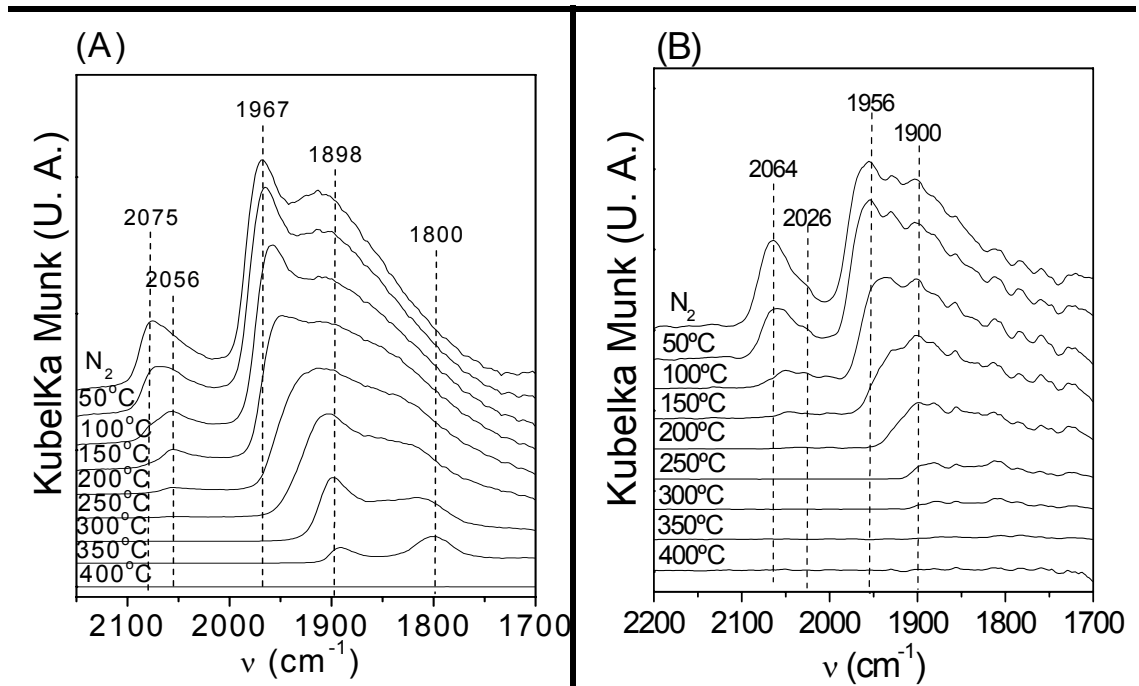


FIGURA 5.9: Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-Conv. e (B) PdLaAl-Conv.

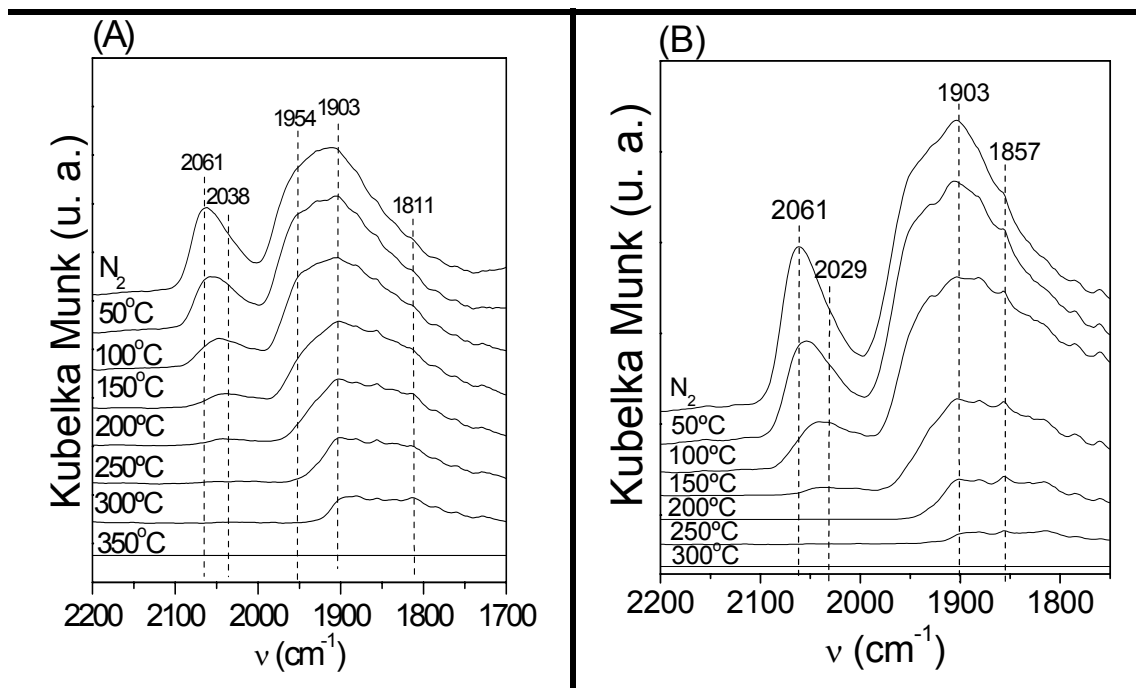


FIGURA 5.10: Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-SG-Etanol. e (B) PdLaAl-SG-Etanol

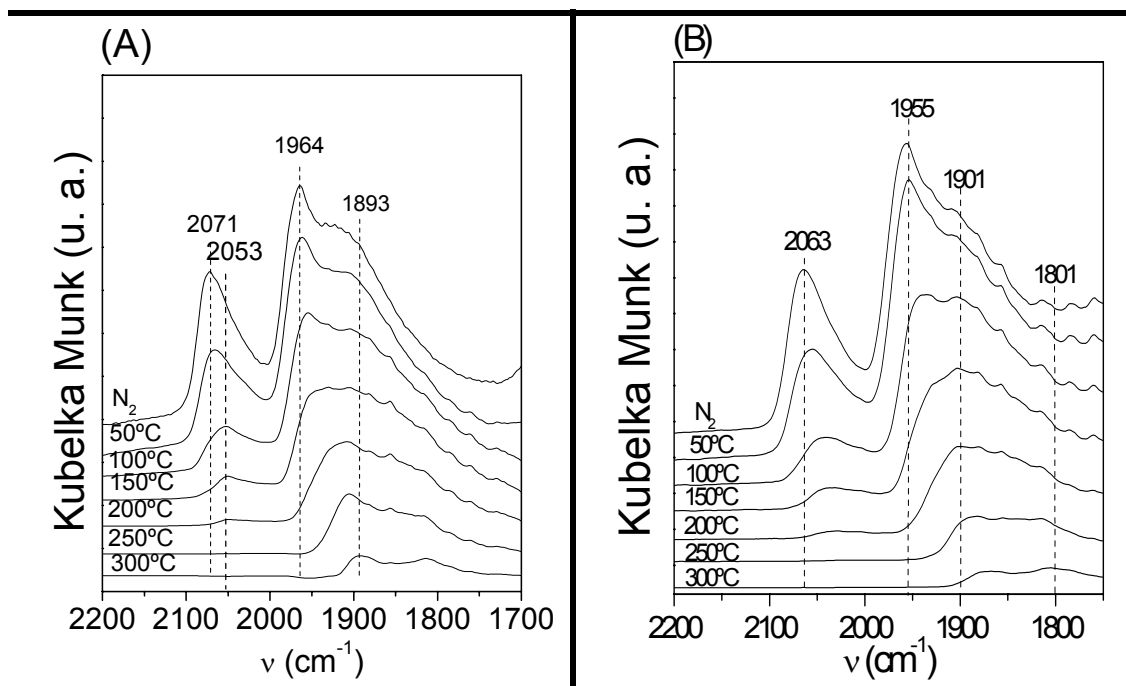


FIGURA 5.11: Espectros de dessorção de CO para os catalisadores: (A) PdAl-SG-2But. e (B) PdLaAl-SG-2But.

Na dessorção do CO da superfície do catalisador com a variação de temperatura, é observado para alguns catalisadores o aparecimento de uma banda no entorno de  $1800\text{cm}^{-1}$  sendo atribuída à interação do CO com o metal na forma tridentada. Outra observação foi uma diminuição gradativa das bandas de infravermelho com o aumento da temperatura devido a dessorção dessa espécie, é observado também o surgimento de uma nova banda em  $1800\text{cm}^{-1}$  com a diminuição da banda em  $1960\text{cm}^{-1}$  sugerindo que o CO adsorvido na forma bidentada conjugada esteja modificando sua forma de adsorção para a forma tridentada. Os catalisadores que contêm lantânio apresentaram maior facilidade em dessorver o CO, já que todas essas espécies estão dessorvidas a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$ . O mesmo efeito não pode ser observado para os catalisadores sintetizados via -SG-2But., pois a análise de dessorção de CO foi feita somente à temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

#### 5.4 – REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO:

Na Figura 5.12 estão apresentadas os resultados de conversão do metano em função do tempo para reforma autotérmica do metano dos catalisadores estudados.

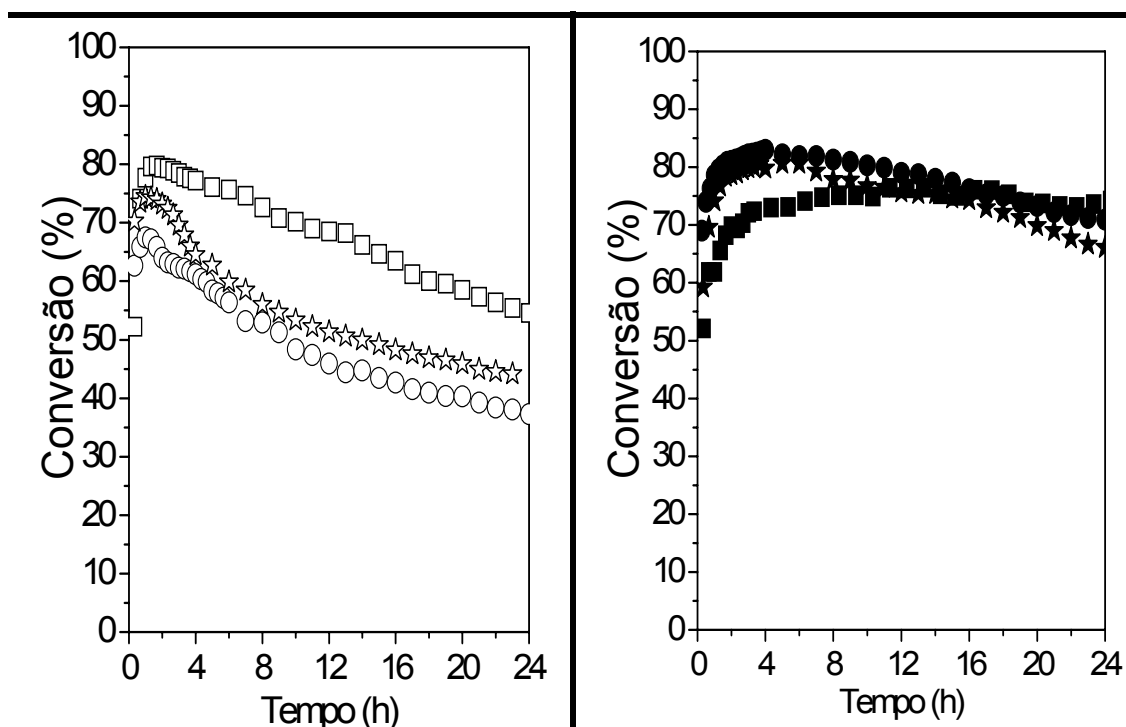


FIGURA 5.12: Conversão x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano (800°C, 66ml/min. CH<sub>4</sub>, 33ml/min. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 0,64). Catalisadores: (○)PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (★)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But..

De acordo com os gráficos de conversão do metano em função do tempo, é observado para todos os catalisadores exceto **PdLaAl-SG-2But.** que nas três primeiras horas de reação há um aumento na conversão do metano atingindo um máximo. Resultados semelhantes foram obtidos por Feio [10]. Este fenômeno de ativação pode ser explicado pela seguinte hipótese:

A reação de oxidação do paládio metálico ocorre da seguinte maneira:



A variação da Energia Livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = RT \ln P_{O_2} \quad (5.2)$$

Onde R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

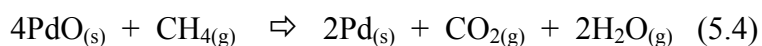
A constante de equilíbrio para esta reação é dada por:

$$K_p = a_{PdO}^2 / (a_{Pd}^2 \cdot P_{O_2}) \quad (5.3)$$

Onde  $a_{PdO}$  e  $a_{Pd}$  são as atividades do PdO e Pd respectivamente,  $P_{O_2}$  é a pressão parcial do oxigênio no equilíbrio.

Das equações 5.2 e 5.3, obtém-se que a 800°C a pressão parcial do oxigênio no equilíbrio é de 0,21 atm, porém em condições reacionais a pressão parcial do oxigênio é superior a este valor ( $\approx 0,24$  atm) o que desloca o equilíbrio da reação para o PdO. Para o catalisador **PdLaAl-SG-2But**, essa ativação é mais lenta podendo estar relacionada a uma maior dispersão da fase ativa e um recobrimento parcial da espécie de paládio pelo promotor óxido de lantânio, o que pode ser confirmado por uma menor razão BF/AF nas bandas de infravermelho de adsorção de CO.

Por outro lado, o óxido de paládio pode ser reduzido pelo metano em alta temperatura por meio da reação:



A energia livre da reação 5.4 é dependente do tamanho do cluster de paládio segundo a equação:

$$\Delta G_{T(r)} = \Delta G_T - 2\sigma M/\rho r \quad (5.5)$$

Onde  $\sigma$  é a energia superficial, M a massa molar,  $\rho$  a densidade e r é o raio do cluster.

A equação 5.5 indica que um menor tamanho de partícula de Pd favorece a formação do par redox Pd-PdO em alta temperatura favorecendo um aumento da atividade da reação de oxidação total do metano a qual ocorre no início do leito catalítico para realização da reforma autotérmica [10].

A diferença na conversão de metano observada nas reações de reforma autotérmica (Fig. 5.12) para os catalisadores que não contêm lantânio associado aos

resultados de infravermelho de adsorção de CO (Tab. 5.3) sugerem que uma maior dispersão da fase ativa (menor razão de bandas BF/AF) provoca um aumento na conversão do reagente podendo estar relacionado com menor tamanho das partículas de Pd.

Na Figura 5.13 estão apresentados os gráficos de análise termogravimétrica dos catalisadores **-SG-2But.** após reação autotérmica de metano.

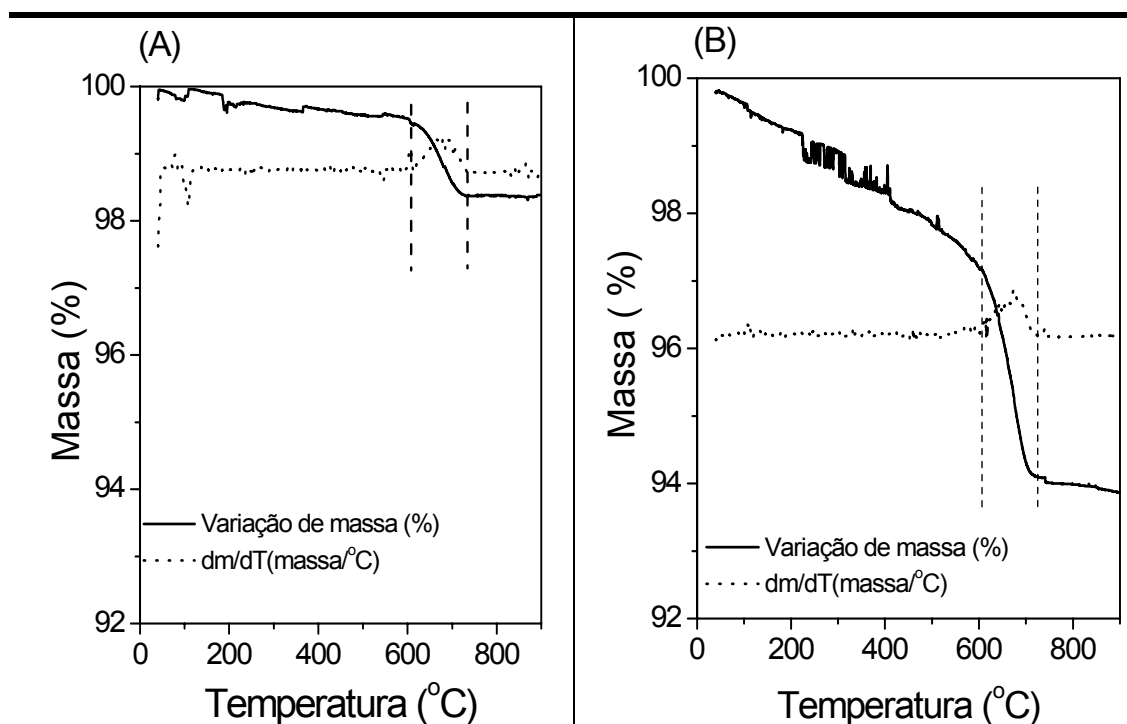


FIGURA 5.13: Análise termogravimétrica dos catalisadores (A) PdAl-SG-2But. e (B) PdLaAl-SG-2But. com diluente quartzo moído (30 % p/p catal.) após reação de reforma autotérmica do metano.

A análise termogravimétrica dos catalisadores **-SG-2But.** revelaram uma perda de massa de aproximadamente 3% para os catalisadores diluídos em quartzo. Descontando a massa de quartzo, a porcentagem de carbono perdida por massa de catalisador é de aproximadamente 9%. Devido a perda de massa de carbono em ambos os catalisadores ter um valor aproximado, sugere-se que a desativação do catalisador **PdAl-SG-2But.** (Fig.:5.12) não esteja sendo causada pela formação de carbono na superfície e sim por sinterização ou do suporte e/ou da fase ativa.

Os resultados de conversão obtidos para a reação de reforma autotérmica do metano (Fig. 5.12), observa se que os catalisadores que contêm lantânio apresentam uma maior estabilidade em relação as que não contêm. Essa maior estabilidade do catalisador pode estar relacionada a uma maior estabilidade do suporte e da fase ativa,

visto que, os resultados de ATG (Fig. 5.13) mostram que a massa de carbono formada sobre o catalisador que contém lantânio é similar a massa de carbono formada no catalisador que não contém. Sugere-se que a desativação dos catalisadores esteja ocorrendo por coalescência da fase ativa.

Johnson [11] reportou que grupos hidroxilas na superfície da  $\gamma$ -alumina têm importante papel no crescimento das partículas de alumina em fase de transição, ocorrendo sucessivas uniões entre hidroxilas com formação de água. Átomos de alumínio antes ligados a estas hidroxilas se ligam com átomos de oxigênio ligados a outros átomos de alumínio formando a espécie  $-Al-O-Al-$  em células cristalinas básicas rearranjadas em uma rede cristalina. De acordo com Cassinelli [03] e Shaper et al.[12] a adição de lantânio como promotor tem a função de retardar a mudança da fase  $\gamma$ -alumina para outras fases com uma área superficial específica menor evitando que partículas dispersas de paládio entrem em contato entre si e coalesçam dando origem a partículas de maior tamanho.

Outros mecanismos de crescimento de partículas são propostos por Wynblatt [13] e podem estar ocorrendo simultaneamente ao mecanismo de sinterização do suporte. Wynblatt [13] estudou o crescimento de partículas de platina depositadas sobre um filme de alumina em várias temperaturas e diferentes atmosferas oxidantes e observou que o crescimento dessas partículas está ocorrendo de duas formas diferentes. Os mecanismos observados foram: transporte de vapor do óxido de platina e transporte de óxido de platina por difusão sobre o substrato. O mecanismo de transporte do vapor de platina requer uma elevada pressão parcial de oxigênio e alta temperatura, já que é necessário que a platina esteja em forma de óxido e que haja uma mudança de fase. O calor necessário para que haja difusão de partículas de platina sobre a alumina é dado por:

$$Q = H'_{sv} - H'^s_m \quad (5.6)$$

Onde  $Q$  é a quantidade necessária para que ocorra a difusão,  $H'_{sv}$  é a energia requerida para transferir moléculas de  $PtO_2$  do substrato para fase vapor e  $H'^s_m$  energia de ativação para migração das moléculas de  $PtO_2$  no substrato. Ambos os mecanismos podem ocorrer simultaneamente tendo a mesma grandeza. Supõe-se que as partículas de paládio dos catalisadores sintetizados estejam coalescendo de acordo com os mecanismos propostos por Wynblatt [13].



A adição de lantânio pode estar relacionada com a ancoragem das partículas de óxido de paládio por recobrimento evitando a coalescência das mesmas. Hicks et al. [14] estudaram a influência do lantânio sobre partículas de paládio e observaram que partículas de paládio são parcialmente recobertas por espécies do tipo  $\text{LaO}_x$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LaO}(\text{OH})$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Esta ancoragem pode estar evitando que pequenas partículas de óxido de paládio se sublimem ou difundam no suporte evitando que as mesmas se coalesçam aderindo a partículas maiores.

Na Figura 5.14, estão apresentados os gráficos de seletividade a CO e  $\text{CO}_2$  dos catalisadores estudados.

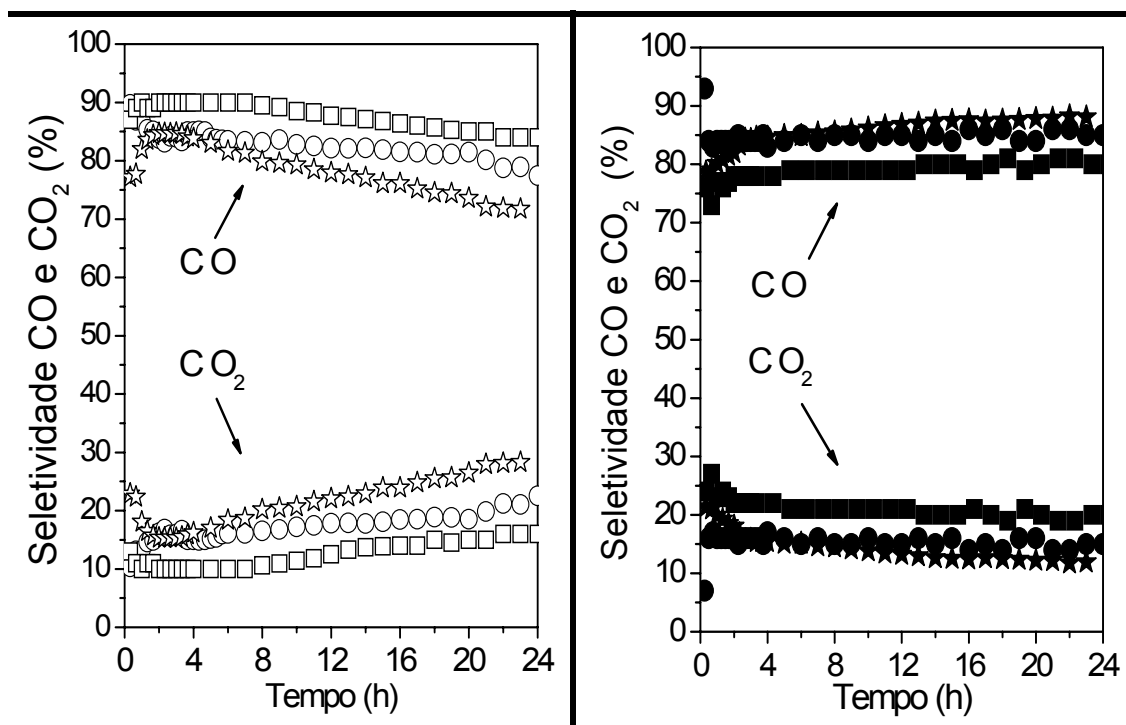


FIGURA 5.14: Seletividade  $\text{CO}_2$  e CO x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (☆)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But..

Partículas grandes de Pd oferecem maior dificuldade na dissociação de metano e dessorção do CO [15, 16]. Tanto a alumina quanto o óxido de lantânio podem estar auxiliando a dispersão do paládio e promovendo um recobrimento e ancorando estas partículas, evitando que estas coalesçam e formem partículas com sítios de maior número de coordenação os quais têm menor atividade na reação de reforma. Estes resultados estão de acordo com a conversão (Fig. 5.12) e seletividade a CO e  $\text{CO}_2$  (Fig. 5.14) obtidos, onde os catalisadores que contêm lantânio são mais estáveis, embora

apresentem seletividade semelhante a CO e CO<sub>2</sub> comparado aos catalisadores sintetizados sem lantânio.

Na Figura 5.15 estão apresentados os gráficos de seletividade ao H<sub>2</sub> para os catalisadores estudados.

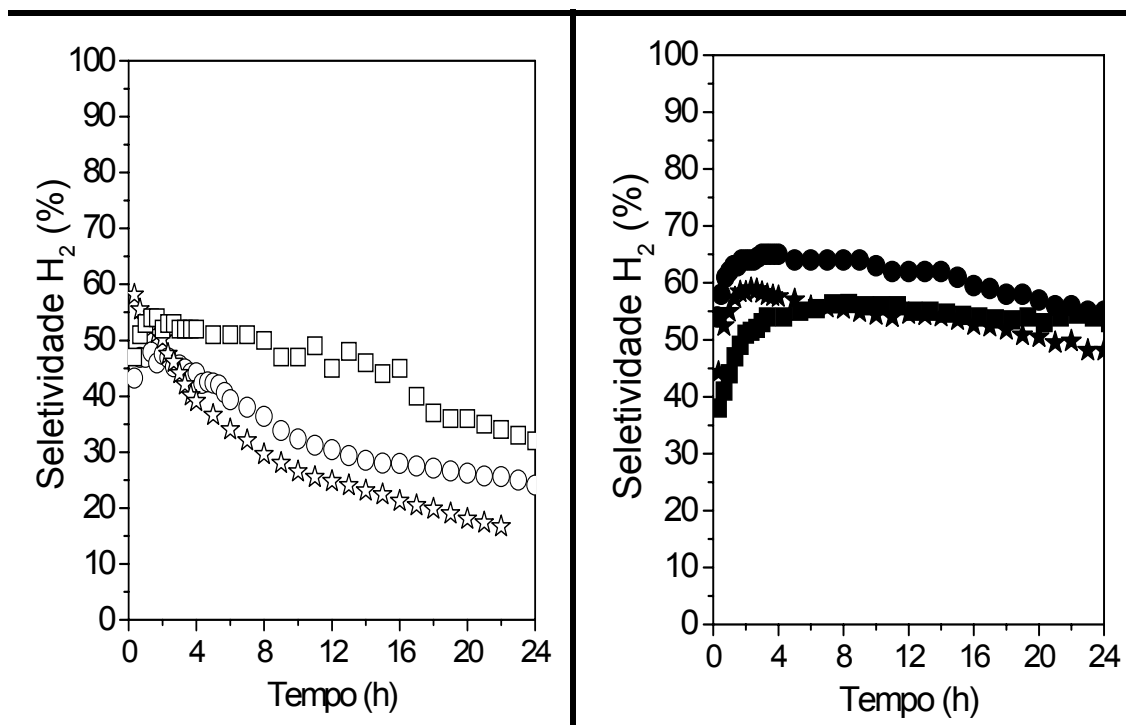


FIGURA 5.15: Seletividade H<sub>2</sub> x Tempo na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (○) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (☆)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But..

Os resultados de seletividade a H<sub>2</sub> apresentam um comportamento semelhante ao da conversão do metano o que normalmente ocorre nesse tipo de reação. Porém uma anormalidade é observada em relação a seletividade a CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para o catalisador **PdLaAl-SG-Et.** frente aos demais catalisadores sintetizados com adição de lantânio, já que comumente quanto maior a seletividade a CO maior seria a seletividade a H<sub>2</sub> entretanto este catalisador apresenta maior seletividade a CO comparado com os demais e menor seletividade a H<sub>2</sub>. Com os resultados obtidos através das caracterizações feitas, não é possível explicar tal anormalidade, ficando o estudo da mesma para trabalhos futuro.

Na Figura 5.16 estão apresentadas as razões  $H_2/CO$  obtidas na reação de reforma autotérmica dos catalisadores.

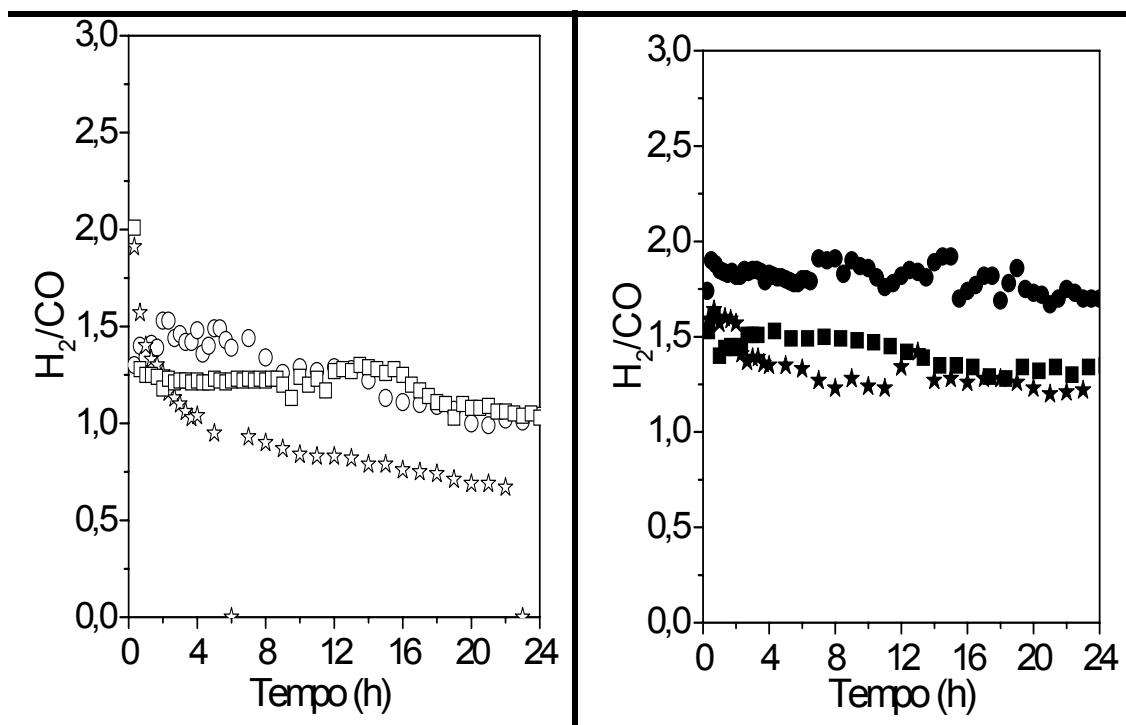


FIGURA 5.16: Razão  $H_2/CO$  obtidas na reação de reforma autotérmica de metano para os catalisadores: (O) PdAl-Conv., (●)PdLaAl-Conv., (☆)PdAl-SG-Etanol, (★)PdLaAl-SG-Etanol, (□)PdAl-SG-2But. e (■)PdLaAl-SG-2But..

Nas condições de reação utilizadas, é observado que os catalisadores que apresentam maior razão  $H_2/CO$  são os que contêm lantânio. Nas condições de reação utilizadas, é observado que os catalisadores que apresentam maior razão  $H_2/CO$  são os que contêm lantânio. Dentre os catalisadores que contêm La, para uma mesma conversão do metano, o catalisador obtido pelo método convencional apresenta a maior razão  $H_2/CO$ . Este resultado sugere que este catalisador apresenta uma maior atividade para reforma a vapor do metano em relação a reforma seca e/ou shift. Para melhor detalhamento seria necessário o estudo das reações que compõem a reação de reforma autotérmica de metano isoladamente.

**BIBLIOGRAFIA – CAPITULO 5**

- 01 - KIM, S. M.; LEE, Y. J.; JUN, K. W.; PARK, J. Y.; POTDAR, H. S. **Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite** Materials Chemistry and Physics 104 (2007) 566.
- 02 - REZGUI, S.; GATES, B. C. **Sol-gel synthesis of alumina in the presence of acetic acid: Distinguishing gels and gelatinous precipitates by NMR spectroscopy** Chemical Material, v. 6, p. 2386-2389, 1994.
- 03 - CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd suportados em  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  para a reforma do metano: Influência do La na estrutura superficial, atividade e estabilidade**, 2006. 83 p. (Dissertação em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- 04 - FESSI, S.; GHORBEL, A. **Improvement of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by the control of the sol-gel preparative parameters** Journal Of Sol-Gel Science and Technology, v. 26, p. 837-841, 2003.
- 05 - BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCH, P.; LARA, V. H.; FUENTES, S. **Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>** Applied Catalysis B: Environmental, v. 34, p. 97-111, 2001.
- 06 - A. VAZQUEZ, T. LOPEZ, R. GÓMEZ, X. BOKHIMI, **Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel derived catalysts** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 167, p. 91-99, 2001.
- 07 - LAMBERT, C. K.; GONZALEZ, R. D. **Sol-gel preparation and thermal stability of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts** Journal of Material Science, v. 34, p. 3109-3116, 1999.

---

08 - LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization Of Porous Solids And Powders: Surface Area, Pore Size And Density** The Netherlands: Editora Springer

09 - TANABE, K. **“Solids Acids and Bases”**, Kodansha Scientific Books, 1970

10 - FEIO, L. S. F. **Efeito do teor de CeO<sub>2</sub> na atividade dos catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados na reforma do metano** 2006. 155 p. tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade federal de São Carlos, 2007.

11 - JONHSON, M. F. L. **Surface area stability of alumina** Journal Of Catalysis, v. 123, p. 245-259, 1990.

12 - SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; VAN REIJEN, L. L. **The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gama alumina catalyst supports** Applied Catalysis, v. 7, p. 211-220, 1983.

13 - WYNBLATT, P. **Particle growth in model supported metal catalysis-II. Comparison of experiment with theory** Acta Metallurgica, v. 24, p.

14 - HICKS, R. F.; YEN, Q. J.; BELL, A. T. **Effect of metal-support interactions on the chemisorption of H<sub>2</sub> and CO on Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Journal Of Catalysis, v. 89, p. 498-510, 1984.

15 - Liu, Z. P.; Hu, P. **General rules for predicting where a catalytic reaction should occur on metal surfaces: A density funcional theory study oc C-H and C-O bond breaking/making on flat, stepped, and kinked metal surfaces** Journal of the American Chemical Society, v. 125, p. 1958-1967, 2003.

16 - KLIER, K.; HESS, J. S.; HERMAN, R. G. **Structure sensitivity of methane dissociation on palladium single crystal surfaces** Journal of Chemical Physical., v. 107, p. 4033-4043, 1997.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 - CONCLUSÕES:

- O difratograma de raios X dos precursores mostram que o método de síntese sol-gel **-SG-Et.**, da origem ao composto boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) e o método **-SG-2But.**, da origem ao composto acetato de alumínio ( $\text{Al}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ ).
- O paládio está bem disperso sobre os suportes visto que não há a presença de picos de difração de raios X referentes a esta espécie ou a espécie óxido de paládio.
- Os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel apresentam área superficial específica e volume médio de poros superior aos catalisadores sintetizados pelo método convencional. A área superficial dos catalisadores são segundo a ordem decrescente:

$\text{PdLaAl-SG-2But.} > \text{PdLaAl-SG-Et.} = \text{PdAl-SG-Et.} >$   
 $\text{PdAl-SG-2But.} > \text{PdAl-Conv.} > \text{PdLaAl-Conv.}$

- Uma maior influência da adição do lantânio em relação área superficial do catalisador foi evidenciada no método de síntese **-SG-2But.**, o qual a variação de área do catalisador promovido com esta espécie foi de 37,5% superior.
- A adição de lantânio ao catalisador sintetizado pelo método convencional suprime as bandas de infravermelho indicando um recobrimento da espécie de paládio pelo lantânio. Além da supressão de bandas, há uma diminuição da razão de bandas BF/AF sugerindo maior dispersão do paládio.

- Os espectros de infravermelho mostram que o método de síntese sol-gel auxilia na dispersão do paládio independente da adição de lantânio.
- De acordo com os resultados obtidos na reação de reforma autotérmica de metano e análise termogravimétrica, conclui-se que o lantânio está agindo como promotor evitando a sinterização da fase ativa.

## 6.2 - SUGESTÕES:

- Trabalhar com o método de síntese **-SG-2But.** porém com catalisadores bimetalicos de níquel com pequena adição de paládio ou catalisador de paládio com adição de platina.
- Estudar o efeito conjunto de mais de um óxido promotor ( $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ )
- Estudar a adição de lantânio na síntese sol-gel: adição de 6% p/p na síntese e adição de 6% p/p impregnado no suporte calcinado.
- Realizar ensaios de análise termogravimétrica dos catalisadores após a reação.
- Realizar ensaios de temperatura de redução programada.

## APÊNDICE A

Resultado dos catalisadores sintetizados pelos métodos descritos nos itens 4.2.5 e 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese.

### Difração de Raios X:

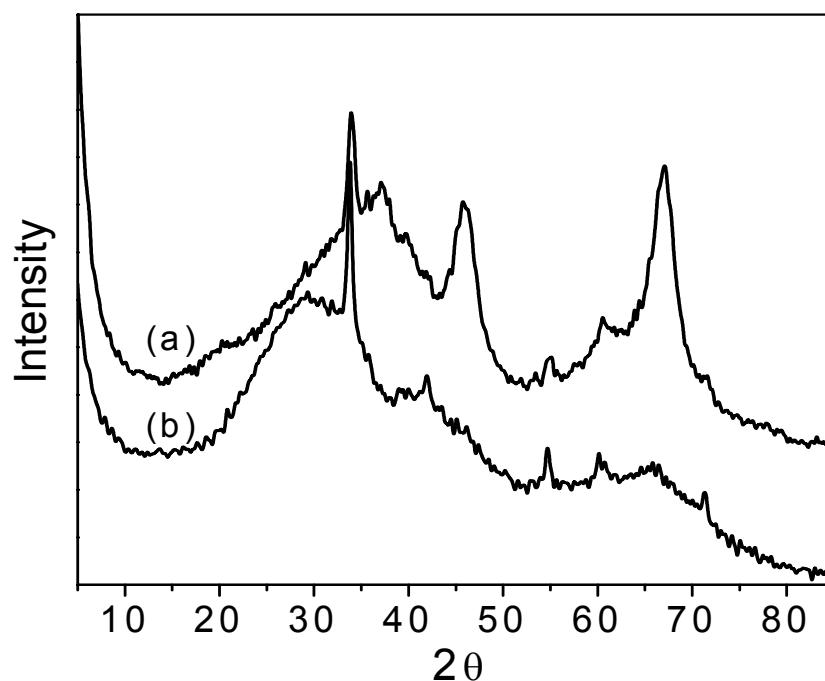


FIGURA A.1: Difratoograma de raios X dos catalisadores sintetizados pelos métodos (a) 4.2.5 e (b) 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese.

Em ambos os difratogramas de raios X destes catalisadores (Fig. A.1) observa-se um pico referente ao óxido de paládio, sugerindo partículas grandes de Pd no catalisador e pouco dispersas. O efeito promotor do lantânio é observado pela baixa cristalinidade comparando com o catalisador sem este óxido promotor.



### Reforma Autotérmica do Metano:

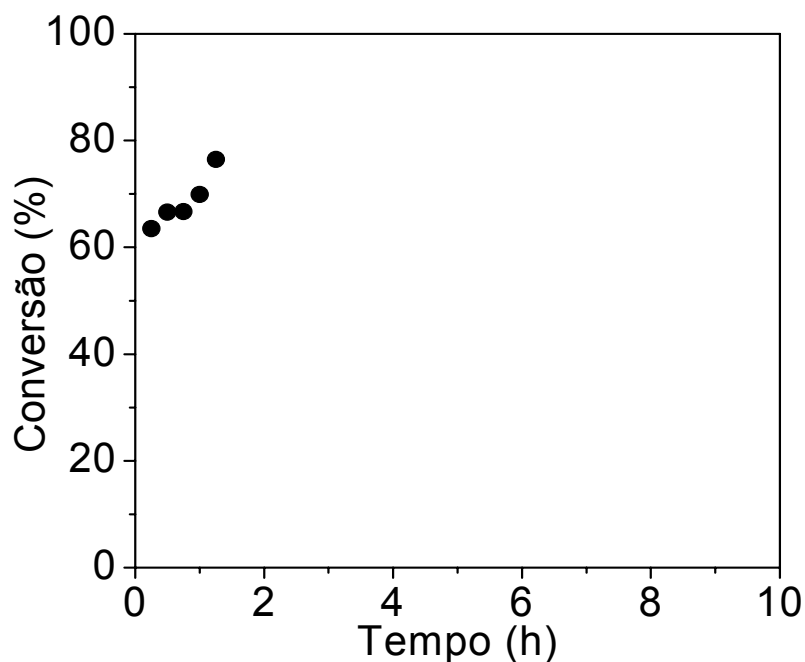


FIGURA A.2: Reação de reforma autotérmica de metano dos catalisadores sintetizados pelos métodos (a) 4.2.5 e (b) 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese.

O ensaio de reação de reforma autotérmica do metano (Fig. A.2) não pode ser realizado pelo período de 24hs devido ao entupimento do leito catalítico nas primeiras horas de reação. Para verificar a formação de carbono no catalisador, foi realizada análise termogravimétrica do catalisador sintetizados pelo método 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese após reação autotérmica do metano sem o uso de diluente.

### Analise Termogravimétrica:

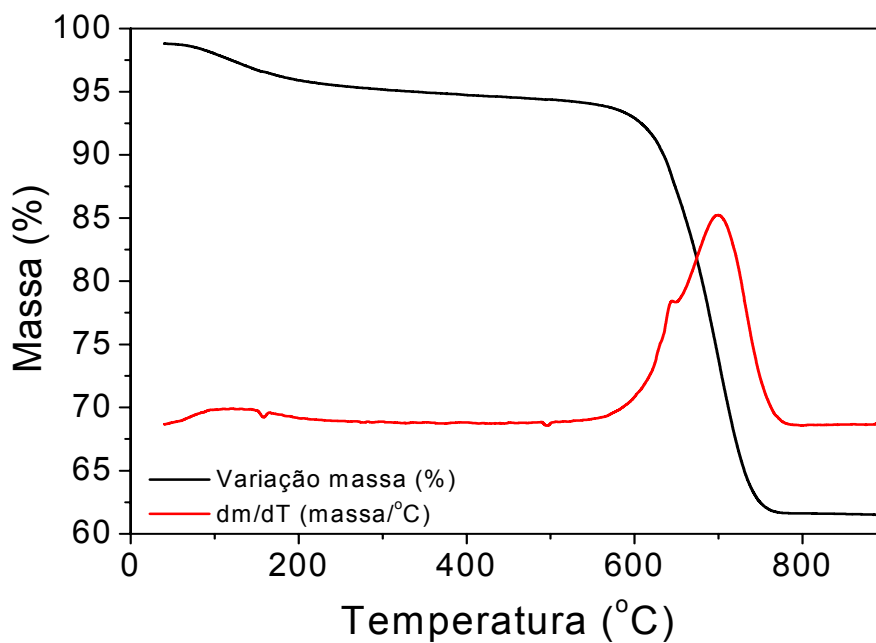


FIGURA A.3: Analise termogravimétrica do catalisador sintetizado pelo método 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese após reação de reforma autotérmica do metano.

O resultado de análise termogravimétrica do catalisador sintetizado pelo método 4.2.6 com precursor de Pd adicionado no primeiro estágio da síntese após reação de reforma autotérmica do metano (Fig. A.3) revelou uma grande perda de massa na região de temperatura correspondente a queima de carbono.