

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA AUTOTÉRMICA DO PROPANO  
EM CATALISADORES Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wagner Luís da Silva Faria

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

---

Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.

---

Prof. Fábio Barboza Passos, D.Sc.

---

Dra. Ruth Leibsohn Martins, D.Sc.

---

Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

---

Prof. José Maria Correa Bueno, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2007

FARIA, WAGNER LUÍS DA SILVA

Produção de Hidrogênio por Reforma  
Autotérmica do Propano em Catalisadores  
Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Rio de Janeiro] 2007

XIII, 160 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
D.Sc., Engenharia Química, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Oxidação e reforma a vapor

2. Mecanismo reacional

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

## AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Martin Schmal e Lúdia Dieguez pelo apoio irrestrito e paciência.

À minha família, em especial minha mãe, que sempre me apoiou nos momentos mais críticos da realização dessa tese, com muita atenção e companheirismo.

À Silvana Braun que me iniciou no mundo científico.

Aos técnicos do NUCAT-ANEXO: Célio, Antônio Carlos Menezes, Antônio José, Sérgio, Thiago, Ayr e, em especial, ao Antônio Roberto pelo excelente convívio e amizade.

Aos competentes profissionais do NUCAT-I2000: Deborah, Carlos André, Ricardo e Anacleto pelas análises realizadas.

Aos amigos do NUCAT-ANEXO: Marta, Maria Auxiliadora, Érika, Crisóstomo, Carlos, Fabrício, Sílvia, Adriana, Rita, Liana, Fábio, Franchini, Darlan, André, Leandro e Robert pelo excelente ambiente de trabalho.

À minha noiva, Vívian, que sempre me apoiou na realização dessa tese.

À CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA AUTOTÉRMICA DO PROPANO  
EM CATALISADORES Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wagner Luís da Silva Faria

Novembro/2007

Orientadores: Martin Schmal

Lídia Chaloub Dieguez

Programa: Engenharia Química

A reforma autotérmica do propano foi estudada em catalisadores de paládio suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores foram preparados pela impregnação dos referidos suportes a partir de diferentes precursores de Pd, sendo avaliados na reação em questão e caracterizados por medidas de DRIFTS, DRX, DRS, TG/DTA e TPD-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Os testes catalíticos demonstraram um grande potencial do Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a produção de hidrogênio, gerando um gás de saída com elevada relação H<sub>2</sub>/CO. A influência positiva de CeO<sub>2</sub> neste sistema deve-se em grande parte à alta atividade na reação de deslocamento de vapor d'água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) e à influência na morfologia das partículas de paládio, sugerindo uma forte interação paládio-céria, aumentando a dispersão do metal. Os catalisadores mostraram-se estáveis em operação contínua sem deposição de coque na superfície catalítica e sem modificação no tamanho do cristalito de paládio.

As caracterizações e procedimentos adotados permitiram um detalhamento do mecanismo superficial do sistema catalítico e uma avaliação criteriosa das mudanças estruturais e morfológicas com o decorrer da reação através de medidas *in situ*.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PROPANE AUTOTHERMAL REFORMING TO HYDROGEN PRODUCTION  
OVER Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS

Wagner Luís da Silva Faria

November/2007

Advisors: Martin Schmal

Lídia Chaloub Dieguez

Department: Chemical Engineering

Propane autothermal reforming was investigated on Pd supported catalysts. Catalysts were prepared by impregnation over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports using different Pd precursors. The reaction was carried under different feedstock conditions and the catalytic activity was investigated by TPSR. Catalysts were characterized by DRIFTS, DRX, TG/DTA and TPD-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> analysis.

Catalytic measurements showed great potential for H<sub>2</sub> production in Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with high H<sub>2</sub>/CO ratio in outlet gas. CeO<sub>2</sub> was responsible to increase H<sub>2</sub> selectivity because it promotes water gas shift reaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Therefore, CeO<sub>2</sub> has an influence over Pd particles morphology suggesting strong Pd-CeO<sub>2</sub> interaction. The catalysts were stable on time on stream without coke deposition on catalyst surface and without changes in Pd crystallite sizes along the reaction.

The characterizations and adopted procedures allowed to find the superficial mechanism of the reaction and assessment of morphological and structural changes along the reaction through *in situ* measurements.

## ÍNDICE GERAL

---

	<i>Página</i>
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>04</b>
<b><i>II.1 Células a combustível – Geração de energia.....</i></b>	<b><i>04</i></b>
<i>II.1.1 Introdução - Definição .....</i>	<i>04</i>
<i>II.1.2 Tipos de células a combustível.....</i>	<i>07</i>
<i>II.1.3 Rotas para produção de hidrogênio e processamento do combustível.....</i>	<i>12</i>
<b><i>II.2 Oxidação de Hidrocarbonetos .....</i></b>	<b><i>17</i></b>
<i>II.2.1 Efeito do estado químico de Pd na oxidação de hidrocarbonetos .....</i>	<i>17</i>
<i>II.2.2 Influência dos produtos da oxidação total na performance catalítica .....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.3 Efeito de compostos inorgânicos na performance catalítica .....</i>	<i>24</i>
<i>II.2.4 Cinética e mecanismo .....</i>	<i>26</i>
<b><i>II.3 Reações com vapor d'água .....</i></b>	<b><i>31</i></b>
<i>II.4.1 Reforma com vapor .....</i>	<i>31</i>
<i>II.4.2 Deslocamento de água (“water gas shift”).....</i>	<i>38</i>
<b><i>II.4 Influência da céria .....</i></b>	<b><i>43</i></b>
<i>II.5.1 Influência da céria na estabilidade térmica do suporte .....</i>	<i>45</i>
<i>II.5.2 Influência da céria na prevenção da formação de coque .....</i>	<i>46</i>
<i>II.5.3 Influência da céria na dispersão e estado de oxidação do metal .....</i>	<i>49</i>
<i>II.5.4 Interação da céria com CO e CO<sub>2</sub> .....</i>	<i>52</i>
<b>CAPÍTULO III – EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
<b><i>III.1. Metodologia .....</i></b>	<b><i>55</i></b>
<i>III.1.1 Preparação dos catalisadores .....</i>	<i>55</i>
<i>III.1.2 Testes Catalíticos .....</i>	<i>56</i>
<i>III.1.2.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR) .....</i>	<i>57</i>
<i>III.1.2.2 Testes de Estabilidade .....</i>	<i>58</i>

<b>III.2 Caracterização dos Catalisadores</b> .....	<b>59</b>
III.2.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	59
III.2.2 Temodessorção Programada (TPD) de Propano.....	59
III.2.3 Difração de raios X <i>in situ</i> .....	60
III.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV Visível (DRS).....	61
III.2.5 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	62
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>IV.1. Estudo termodinâmico</b> .....	<b>64</b>
<b>IV.2. Testes catalíticos</b> .....	<b>69</b>
IV.2.1 Reação superficial à temperatura programada (TPSR) .....	69
IV.2.1.1 Influência da estequiometria reacional .....	69
IV.2.1.2 Comparação entre precursores de Pd na atividade catalítica .....	77
IV.2.1.3 Influência da adição de água .....	84
IV.2.1.4 Influência da presença do cério .....	90
IV.2.2 Teste de estabilidade .....	99
<b>IV.3. Caracterização dos Catalisadores</b> .....	<b>106</b>
IV.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV Visível (DRS).....	106
IV.3.2 Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX).....	108
IV.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	118
IV.3.4 Temodessorção Programada de Propano (TPD-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ).....	126
IV.3.5 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	128
<b>CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>134</b>
V.1 Conclusões .....	134
V.2 Sugestões .....	136
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>137</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>154</b>
1. Calibração por espectrometria de massas na unidade multipropósito .....	154
2. Curva de pressão de vapor de água vs temperatura .....	158
3. Padrão interno de difração .....	159
4. Coordenadas atômicas utilizadas no refinamento de Rietveld .....	160

## ÍNDICE DE FIGURAS

Página

<i>Figura II.1</i> População mundial atual e estimada, demanda de energia e eletricidade (Milhões de barris por dia de óleo equivalente – “MBDOE”) .....	04
<i>Figura II.2.</i> Princípio de funcionamento de uma célula a combustível.....	06
<i>Figura II.3</i> Decréscimo na densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) de uma PEMFC pelo envenenamento por CO .....	09
<i>Figura II.4</i> Típica célula eletrolítica .....	14
<i>Figura II.5</i> Esquema de purificação do hidrogênio para utilização em células do tipo PEMFC .....	15
<i>Figura II.6</i> Comparação da conversão do metano e oxigênio adsorvido vs tempo a 573K, para um catalisador 4% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pré-reduzido com hidrogênio .....	19
<i>Figura II.7</i> Esquema proposto para a oxidação do propano nos sítios de Pd em catalisadores Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
<i>Figura II.8</i> Dissociação do metano na superfície em um par de sítios Pd/PdO .....	26
<i>Figura II.9</i> Modelo de dissociação de O <sub>2</sub> .....	29
<i>Figura II.10</i> Efeitos do suporte na desalquilação a vapor do tolueno em metais do grupo VIII em 813K .....	36
<i>Figura II.11</i> Mecanismo “associativo” proposto para a reação de deslocamento segundo Grenoble et al (1981) .....	40
<i>Figura II.12</i> Mecanismo reacional para o deslocamento no catalisador Rh/CeO <sub>2</sub> .....	41
<i>Figura II.13</i> Mecanismo de OSC para a reação de oxidação do CO .....	44
<i>Figura II.14</i> Área superficial da alumina (denotada por $x$ ) em função do teor do promotor (% REO) e temperatura de calcinação .....	46
<i>Figura II.15</i> Perfis de TPD de CO (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e Pd/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)) e quantidades geradas de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3) e Pd/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4)). .....	47
<i>Figura II.16</i> Representação das diferentes espécies carbonatadas .....	52
<i>Figura II.17</i> Espectros de infravermelho da adsorção de CO <sub>2</sub> no catalisador 14% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
<i>Figura IV.1</i> Simulação termodinâmica em R=2,5 .....	65
<i>Figura IV.2</i> Efeito da razão O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	66
<i>Figura IV.3</i> Simulação termodinâmica na presença de água na carga reacional .....	67



<i>Figura IV.4</i> Relação $H_2/CO$ em diferentes simulações da carga reacional .....	69
<i>Figura IV.5</i> Perfil de composição do catalisador PdCeacac em $R=5$ .....	70
<i>Figura IV.6</i> Perfil de composição do catalisador PdCeacac em $R=2,5$ .....	71
<i>Figura IV.7</i> Perfil de composição na reforma seca para o catalisador PdCeacac .....	72
<i>Figura IV.8</i> Efeito da razão $R$ na conversão do propano para o catalisador PdCeacac .....	74
<i>Figura IV.9</i> Influência da razão $O_2/C_3H_8$ em condições subestequiométricas na produção de hidrogênio e na relação $H_2/CO$ para o catalisador PdCeacac .....	76
<i>Figura IV.10</i> Perfil de composição para os catalisadores PdCeacac e PdCeCl em $R=2,5$ .....	78
<i>Figura IV.11</i> Conversão de propano para os diferentes precursores em $R=2,5$ .....	79
<i>Figura IV.12</i> Relação $H_2/CO$ para os diferentes precursores de Pd na condição $R=2,5$ .....	81
<i>Figura IV.13</i> Influência da adição de água no catalisador PdCeacac .....	85
<i>Figura IV.14</i> Efeito da adição de água na relação $CO_2/CO$ para o catalisador PdCeacac .....	87
<i>Figura IV.15</i> Efeito da adição de água na relação $H_2/CO$ para o catalisador PdCeacac .....	88
<i>Figura IV.16</i> Influência do cério na reforma autotérmica .....	91
<i>Figura IV.17</i> Influência do cério na relação $H_2/CO$ na reforma autotérmica ( $R=2,5$ ) ..	92
<i>Figura IV.18</i> Influência do cério na relação $CO_2/CO$ para a reforma autotérmica ( $R=2,5$ ) .....	94
<i>Figura IV.19</i> Reação de deslocamento de água nos catalisadores PdCeacac e Pdacac .....	95
<i>Figura IV.20</i> Comparação entre dados experimentais (PdCeacac) e termodinâmicos na reação de deslocamento de água .....	98

<b>Figura IV.21</b> Conversão do propano ao longo do tempo (“time on stream”) para os catalisadores PdCeacac e Pdacac sob diferentes cargas reacionais na temperatura de 773K .....	100
<b>Figura IV.22</b> Comportamento dinâmico da reforma do propano (S=6) no catalisador PdCeacac .....	104
<b>Figura IV.23</b> Estabilidade de diferentes precursores na reforma autotérmica do propano (R=2,5) em 773K .....	106
<b>Figura IV.24</b> Espectros de reflectância difusa (UV-vis) nos catalisadores Pdacac e PdCeacac frescos (A) e após diferentes ciclos reacionais (B) .....	107
<b>Figura IV.25</b> DRX do catalisador Pdacac fresco (a) e após fluxo de He (b), redução do catalisador com H <sub>2</sub> (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g) .....	109
<b>Figura IV.26</b> DRX do catalisador PdCeacac fresco (a), oxidação em 5%O <sub>2</sub> /He e após fluxo de He (b), redução do catalisador com H <sub>2</sub> (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g) .....	111
<b>Figura IV.27</b> Refinamento de Rietveld do catalisador Pdacac após o fluxo de H <sub>2</sub> .....	113
<b>Figura IV.28</b> Contribuição de fases obtida pelo refinamento de Rietveld no catalisador Pdacac .....	114
<b>Figura IV.29</b> Refinamento de Rietveld do catalisador PdCeacac após o fluxo de H <sub>2</sub> ..	115
<b>Figura IV.30</b> Contribuição de fases obtida pelo refinamento de Rietveld no catalisador PdCeacac .....	116
<b>Figura IV.31</b> Evolução da céria no catalisador PdCeacac fresco (a), oxidação em 5%O <sub>2</sub> /He após fluxo de He (b), redução do catalisador com H <sub>2</sub> (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g) .....	118
<b>Figura IV.32</b> Espectros de DRIFTS para o catalisador Pd/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coletados a 773K em fluxo de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (R=2,5) durante 5' (a), 15' (b) e 20' (c). Posterior fechamento da câmara durante 1' (d), 5' (e), 15' (f) e 20' (g) sob atmosfera de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . Limpeza da superfície após fluxo de He durante 10' (h) .....	119
<b>Figura IV.33</b> Espectros de DRIFTS para o catalisador Pd/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Adsorção em fluxo de 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He durante 10' (a) e fechamento da câmara durante 5' (b) em atmosfera de 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He. Passagem de He puro durante 10' (c). Posterior adsorção em fluxo de 5% O <sub>2</sub> /He durante 1' (d), 5' (e) e fechamento da câmara durante 2' (f) e 5' (g) em atmosfera de 5% O <sub>2</sub> /He. Nova passagem de He durante 10' (h) .....	121

<b>Figura IV.34</b> Espectros de DRIFTS para o catalisador Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coletados em fluxo de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (R=2,5) durante 5' (a), 15' (b) e 20' (c). Posterior fechamento da câmara durante 1' (d), 5' (e), 15' (f) e 20' (g) sob atmosfera de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . Limpeza da superfície após fluxo de He durante 10' (h) .....	122
<b>Figura IV.35</b> Dessorção de CO <sub>2</sub> (m/z=44) nos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de He ou 5%O <sub>2</sub> /He .....	126
<b>Figura IV.36</b> TG dos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de N <sub>2</sub> .....	128
<b>Figura IV.37</b> TG/DTA do catalisador PdCeacac em fluxo de N <sub>2</sub> .....	130
<b>Figura IV.38</b> TG/DTA do catalisador em fluxo de N <sub>2</sub> .....	131
<b>Figura IV.39</b> TG dos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de O <sub>2</sub> .....	132
<b>Figura IV.40</b> TG/DTA dos catalisadores envelhecidos em 48h em fluxo de O <sub>2</sub> .....	133
<b>Figura A.1</b> Calibração por concentração de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	157
<b>Figura A.2</b> Pressão de vapor d'água vs temperatura .....	158
<b>Figura A3</b> DRX do padrão CeO <sub>2</sub> .....	159

## ÍNDICE DE TABELAS

	<i>Página</i>
<i>Tabela II.1 Tipos de células a combustível .....</i>	<i>07</i>
<i>Tabela II.2 Composição do gás natural de acordo com a região .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela II.3 Correlação entre dados experimentais e modelos cinéticos .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela II.4 Componentes preferidos do sistema catalítico de acordo com o combustível empregado na reforma a vapor .....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela II.5 Seletividades de compostos contendo carbono em diferentes catalisadores na reforma a vapor do propano .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela II.6 Proporção de espécies de CO adsorvidas de acordo com perfis de TPD ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela II.7 Preparação dos catalisadores e tamanho das partículas de Pd .....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela II.8 Sumário das bandas no infravermelho de espécies Pd-CO .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela II.9 Localização das bandas referentes às diferentes espécies carbonatadas durante adsorção de CO<sub>2</sub> .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela III.1 Resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO .....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela III.2 Condições cromatográficas a serem utilizadas .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela IV.1 Concentração máxima de hidrogênio obtida em diferentes simulações da carga reacional .....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela IV.2 Variação da temperatura “light-off” e conversão máxima do propano com a relação O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (R) para o catalisador PdCeacac .....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela IV.3 Formação de hidrogênio em diferentes relações subestequiométricas da relação O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> empregadas para o catalisador PdCeacac .....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela IV.4 Comparação entre precursores em R=2,5 .....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela IV.5 Razão atômica Cl/Al por XPS de catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>84</i>
<i>Tabela IV.6 Efeito da água na seletividade em CO e CO<sub>2</sub> no catalisador PdCeacac ....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela IV.7 Influência da presença do CeO<sub>2</sub> na seletividade dos compostos de carbono na reforma autotérmica .....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela IV.8 Influência da temperatura na constante de equilíbrio para a reação de deslocamento .....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela IV.9 Perda percentual de atividade dos catalisadores PdCeacac e Pdacac em diferentes condições da carga após 48h de reação .....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela IV.10 Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetro de rede do CeO<sub>2</sub> após</i>	

<i>sucessivos tratamentos e ao longo da reação .....</i>	<i>117</i>
<b><i>Tabela IV.11</i></b> <i>Perda de massa relativa (%) nas diferentes amostras empregadas .....</i>	<i>129</i>
<b><i>Tabela A.1</i></b> <i>Fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas .....</i>	<i>154</i>
<b><i>Tabela A.2</i></b> <i>Fatores de calibração dos componentes .....</i>	<i>155</i>
<b><i>Tabela A.3</i></b> <i>Dados de calibração por concentração de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> .....</i>	<i>156</i>
<b><i>Tabela A.4</i></b> <i>Coordenadas atômicas do CeO<sub>2</sub> .....</i>	<i>160</i>
<b><i>Tabela A.5</i></b> <i>Coordenadas atômicas do PdO .....</i>	<i>160</i>
<b><i>Tabela A.6</i></b> <i>Coordenadas atômicas do <math>\gamma</math>-Al(OH)<sub>3</sub> .....</i>	<i>160</i>

Nos últimos anos, as restrições ao limite de emissões na atmosfera de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros poluentes (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) advindos principalmente de motores à combustão interna, vêm crescendo consideravelmente. O impacto ambiental e as conseqüências na saúde humana intensificaram a busca pelo uso de energias alternativas. As indústrias automobilísticas estão sendo constantemente pressionadas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, como células a combustível. Estas oferecem eficiente conversão de energia química em energia elétrica sem a emissão de poluentes gerados por um motor de combustão interna, sendo uma das mais promissoras fontes de geração de energia no futuro. Além disso, podem ser perfeitamente empregadas para geração de energia em fontes estacionárias, propiciando o desenvolvimento de estações de energia para o uso nas grandes cidades ou em locais remotos de distribuição de energia.

Atualmente há um interesse considerável no uso de hidrogênio nestas células por sua alta reatividade eletroquímica, quando comparado com os combustíveis fósseis. Nestas células, em um processo eletroquímico, hidrogênio reage com o oxigênio advindo do ar, gerando eletricidade e, como subprodutos, água e calor.

Hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes processos, como reforma a vapor ou oxidação parcial de hidrocarbonetos e álcoois, biomassa, eletrólise da água ou como subproduto do refino do petróleo e na formação de compostos químicos. Dentre esses processos, reforma a vapor é provavelmente o mais comum e barato método para a produção de hidrogênio.

A reforma autotérmica ou reforma oxidativa designa o processo em que ocorre simultaneamente oxidação e reforma a vapor. A principal vantagem desse processo está baseada no consumo de energia, pois a reação inicial de oxidação, por ser extremamente exotérmica, gera calor para as posteriores reações de reforma, que são endotérmicas. O uso desta tecnologia em detrimento da reforma a vapor tem se demonstrado de fundamental importância para a utilização “on-board” em automotivos, pois permite uma rápida partida do motor elétrico.

O catalisador empregado no presente trabalho é historicamente utilizado como catalisador de três-vias (“three-way”). São amplamente empregados em conversores

catalíticos, pois permitem simultaneamente, mesmo que em uma pequena faixa de razão ar/combustível, a oxidação de HC's e CO, além da redução de NO<sub>x</sub>. Metais nobres como Pd, Pt e Rh suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm sido largamente empregados na catálise de três-vias. O paládio, por sua vez, apresenta boa atividade em reações de oxidação de hidrocarbonetos e CO. A principal vantagem de utilização do Pd está relacionada ao custo, relativamente inferior aos demais metais nobres.

O óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) tem sido amplamente utilizado como promotor na catálise de três-vias em função da sua alta capacidade de estocagem de oxigênio. Além disso, possibilita a estabilização térmica do suporte, mantém o metal disperso e previne a formação de coque.

O gás natural é composto principalmente por metano, mas contém uma quantidade razoável de etano e propano. A principal fonte de hidrogênio é a reforma a vapor ou oxidação parcial do gás natural. Termodinamicamente, a reforma ou oxidação parcial do metano se dá a altas temperaturas. A reforma do propano pode ser obtida com grande eficiência em temperaturas mais baixas que dependem fundamentalmente do catalisador empregado. Além disso, por ser um líquido em pressões de aproximadamente 9 bar, é facilmente estocado e distribuído. Recentemente, a reforma autotérmica do propano tem sido estudada, mostrando ser viável tecnicamente, principalmente por causa das condições mais brandas. Mais ainda, GLP contém quantidade razoável de propano que facilmente, devido à disponibilidade e infraestrutura existente, pode ser utilizado para a produção de hidrogênio em células a combustível para geração de energia em locais distantes, principalmente em hospitais, escolas e indústrias de pequeno porte.

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um catalisador para a geração de hidrogênio mais eficaz a partir da reforma autotérmica do propano. Serão verificadas a atividade e seletividade em hidrogênio assim como sua estabilidade durante operação de um catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O capítulo II do presente trabalho engloba, na sua primeira parte (seção II.1), uma discussão detalhada dos tipos de células a combustível disponíveis comercialmente, destacando suas principais características, assim como as rotas de

produção de hidrogênio e processamento do combustível. Na seção seguinte (II.2) será realizada uma revisão criteriosa no que concerne à oxidação de hidrocarbonetos com ênfase no mecanismo reacional e efeitos dos subprodutos da reação na performance catalítica. Aspectos catalíticos no que se refere à reações com vapor d'água (reforma a vapor e deslocamento de água) serão discutidos em seção posterior (II.3). Por fim, será justificada a utilização do cério (seção II.4) no sistema catalítico em questão, destacando os principais pontos reportados na literatura do efeito deste promotor.

A metodologia experimental será abordada no capítulo III. Serão apresentadas as técnicas que foram empregadas na caracterização dos sistemas catalíticos frente à reação de reforma autotérmica do propano, assim como as metodologias experimentais aplicadas nos testes catalíticos.

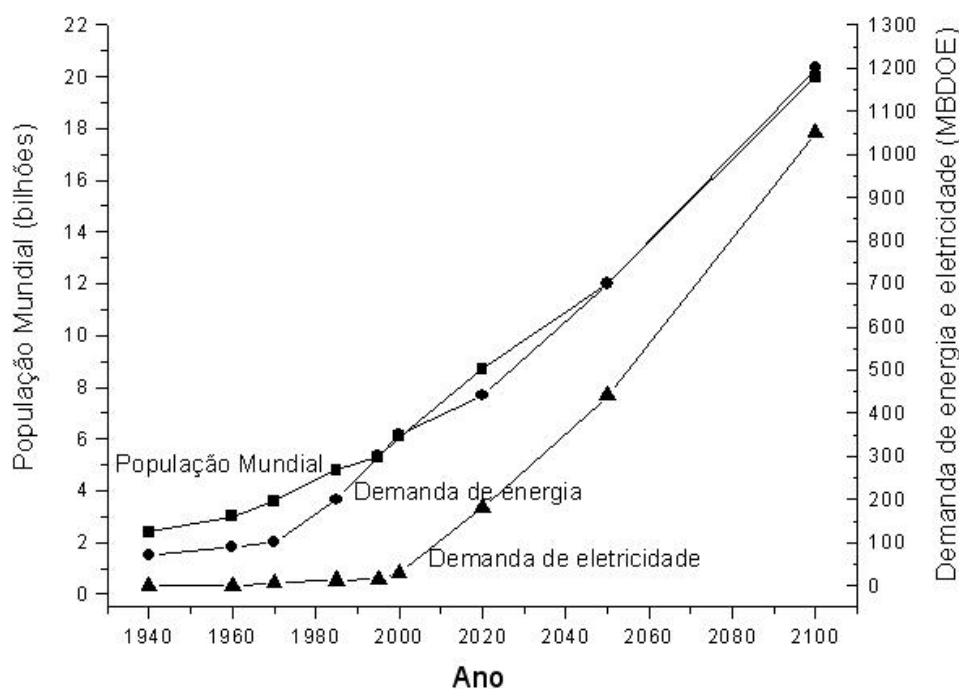
Os resultados serão apresentados no capítulo IV. Inicialmente será mostrado um estudo termodinâmico, ressaltando a influência da estequiometria reacional e o limite de concentração de produtos. Posteriormente, serão avaliados os catalisadores estudados em função do precursor metálico e a influência da adição de água e presença do cério na reforma autotérmica, assim como sua estabilidade durante operação contínua. Além disso, serão apresentados dados de caracterizações superficiais que permitirão um aprofundamento no mecanismo superficial do sistema catalítico e mudanças estruturais e morfológicas com o decorrer da reação através de medidas *in situ*.



## II.1. Células a combustível – Geração de energia

### II.1.1. Introdução-Definição

É bem conhecido que oito países possuem 81% de toda a reserva de petróleo, seis países têm 70% de todo o gás natural e oito países possuem 89% de toda a reserva de carvão. A situação do aquecimento global, devido a emissões de gases poluentes (CO<sub>2</sub> em particular), é agravada pelo fato de que a geração de energia está crescendo continuamente ao redor do mundo através da utilização de combustíveis fósseis. De acordo com diversos centros de pesquisa em diferentes países do mundo, a temperatura do ar global aumentou cerca de 2°C nos últimos 70 anos. Problemas com suprimento e utilização de energia não estão somente relacionados com o aquecimento global, mas também geram problemas ambientais tais como: chuva ácida, diminuição da camada de ozônio, destruição das florestas e emissão de substâncias radioativas (Stambouli, 2002).



**Figura II.1.** População mundial atual e estimada, demanda de energia e eletricidade (Milhões de barris por dia de óleo equivalente – “MBDOE”) (Stambouli, 2002).

Adicionalmente, a população mundial continua aumentando na taxa de 1,2-2% por ano, com expectativa de dobrar no meio do século XXI. Além disso, no ano de 2050, existe a estimativa de que a população atinja a marca de 12 bilhões. O

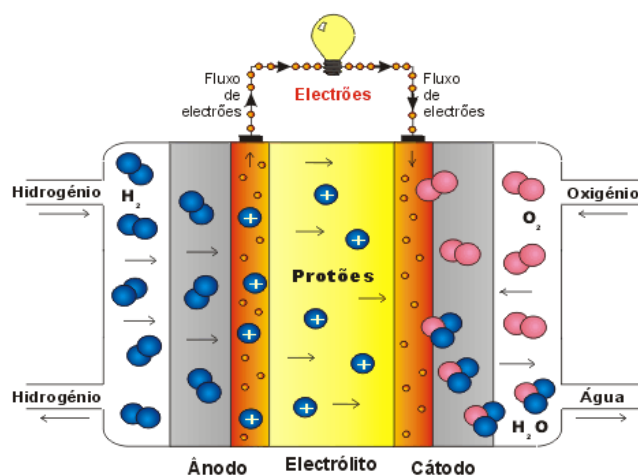
desenvolvimento econômico certamente continuará a aumentar e, como consequência, provocará um aumento na demanda global de energia, como mostrado na Figura II.1.

Atualmente, preocupações em relação aos efeitos de emissões de CO<sub>2</sub> e outros poluentes do ar, como óxidos de nitrogênio e enxofre (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>), tanto na saúde humana quanto no ambiente em geral aliado com a dependência da importação do petróleo, têm levado a pesquisas constantes no uso de energias alternativas, demonstrando a viabilidade da energia do hidrogênio (McLellan, 2004). As indústrias automobilísticas estão sendo constantemente pressionadas por legislações cada vez mais rigorosas para o desenvolvimento de tecnologias limpas que possam substituir os atuais motores de combustão interna (Avci, 2001, Narusawa, 2003, Adamson, 2004).

Hidrogênio é um combustível de queima “limpo”, pode ser estocado como líquido ou gás, distribuído em dutos e vem sendo descrito nos últimos anos como o substituto do gás natural (Armor, 1999). Em comparação ao gás natural, o hidrogênio possui mais alto limite inferior inflamável e mais alto limite inferior de detonação e, ainda, tem menor densidade, de tal forma que em um possível vazamento, tenderá a se elevar e dissipar-se sem vento e ventilação. Contém a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (120.7 KJ/g), cerca de três vezes maior que o petróleo em seu estado líquido. Quando resfriado ao estado líquido, o hidrogênio, devido ao baixo peso molecular, ocupa um espaço equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso, sendo possível então o seu armazenamento e transporte (Simbeck, 2004).

Hidrogênio não está disponível como fonte primária de energia, mas pode ser produzido a partir de variadas fontes de energia incluindo combustíveis fósseis, biomassa e água (Koroneos, 2004). É a carga preferida para utilização em células a combustível, em virtude de sua alta reatividade eletroquímica em comparação aos mais comuns combustíveis fósseis, como hidrocarbonetos e carvão, dos quais o hidrogênio pode ser obtido (Clarke, 1997). Além disso, a produção centralizada de hidrogênio oferece a vantagem de permitir a captura em larga escala de emissões do CO<sub>2</sub>. Atualmente, existe cerca de 16000 km em dutos de hidrogênio ao redor do mundo. A maioria é relativamente pequena e localizada em áreas industriais, grande parte destinada para hidrotreamento do petróleo refinado (Simbeck, 2004).

As células a combustível são equipamentos estáticos que convertem a energia química contida no combustível direto em energia elétrica. O princípio de funcionamento de uma célula a combustível (CAC) é relacionado ao de uma bateria. A diferença básica reside no fato de que em uma bateria a energia química está estocada, ao passo que em uma célula a combustível a energia é fornecida por uma fonte externa. A célula a combustível, por sua vez, nem pode estar “vazia” nem necessita de “recarga” (Joon, 1998). A eletricidade é gerada através de uma simples reação eletroquímica entre o oxigênio e o hidrogênio formando água na exaustão. Existem vários tipos de CAC, mas todas se baseiam em um modelo central que consiste de dois eletrodos, um negativo (ânodo) e outro positivo (cátodo). Estes eletrodos são separados por um eletrólito líquido ou sólido que carrega íons positivos entre os dois eletrodos. Um catalisador, geralmente Pt ou Ni, é frequentemente utilizado (Figura II.2).



**Figura II.2.** Princípio de funcionamento de uma célula a combustível.

Cabe ressaltar que o rendimento elétrico é superior aos motores de combustão interna, pois o processo não está limitado ao ciclo de Carnot. No caso dos motores de combustão interna, a energia química contida no combustível sofre uma série de conversões até atingir a forma de energia elétrica (química → térmica → mecânica → elétrica), resultando em sucessivas perdas de energia. Sistemas baseados em energia térmica são também não-reversíveis e geralmente não podem estocar energia de forma econômica. Células a combustível convertem diretamente energia química em energia elétrica em baixas temperaturas e pode estocar energia, como uma bateria, além do processo ser reversível. Uma vez que a produção de energia na CAC não está dependente da combustão e do movimento dos elementos mecânicos, seu funcionamento é extremamente silencioso

(Joon, 1998). Além disso, a emissão de poluentes nas células é extremamente menor quando comparado com os combustíveis fósseis.

De acordo com a Figura II.2, o ânodo é alimentado pelo combustível (hidrogênio) enquanto o cátodo é alimentado pelo oxidante (oxigênio). Os elétrons resultantes da dissociação do hidrogênio molecular no catalisador ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) são conduzidos através de um circuito elétrico até ao cátodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons ( $H^+$ ) são transferidos para o cátodo através do eletrólito, onde se associam às moléculas de oxigênio formando água. Células simples produzem voltagens na faixa de 0,5 a 1V. Para aplicações práticas são conectadas em série gerando alta potência. Além disso, o “scale-up” das unidades é relativamente simples.

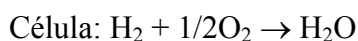
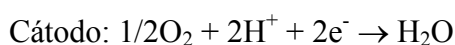
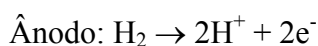
### II.1.2. Tipos de células a combustível

A classificação das células a combustível está relacionada com a natureza do eletrólito empregado. O eletrólito pode ser um meio líquido ou sólido e determina a natureza e pureza do combustível e oxidante, assim como a temperatura de funcionamento da célula. Cada tipo de tecnologia requer materiais e combustíveis particulares, além de possuírem aplicações específicas (Joon, 1998, Acres, 2001). A Tabela II.1 denota os principais tipos de CAC e suas características principais.

**Tabela II.1.** Tipos de células a combustível (Acres, 2001, Stambouli, 2002).

Tipo de CAC	Eletrólito	Oxidante	Íon condutor	Temperatura (°C)	Energia
AFC	KOH	AR+H <sub>2</sub> O (s/CO <sub>2</sub> )	OH <sup>-</sup>	60-90	<7 KW
PEMFC	Nafion TM	AR (s/CO)	H <sup>+</sup>	70-90	5-250 KW
PAFC	Ácido fosfórico	AR (s/CO)	H <sup>+</sup>	200	200 KW
MCFC	Carbonatos de lítio/potássio	AR + CO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	600-650	2-3 MW
SOFC	ZrO <sub>2</sub>	AR	O <sup>2-</sup>	800-1000	100-5000 KW

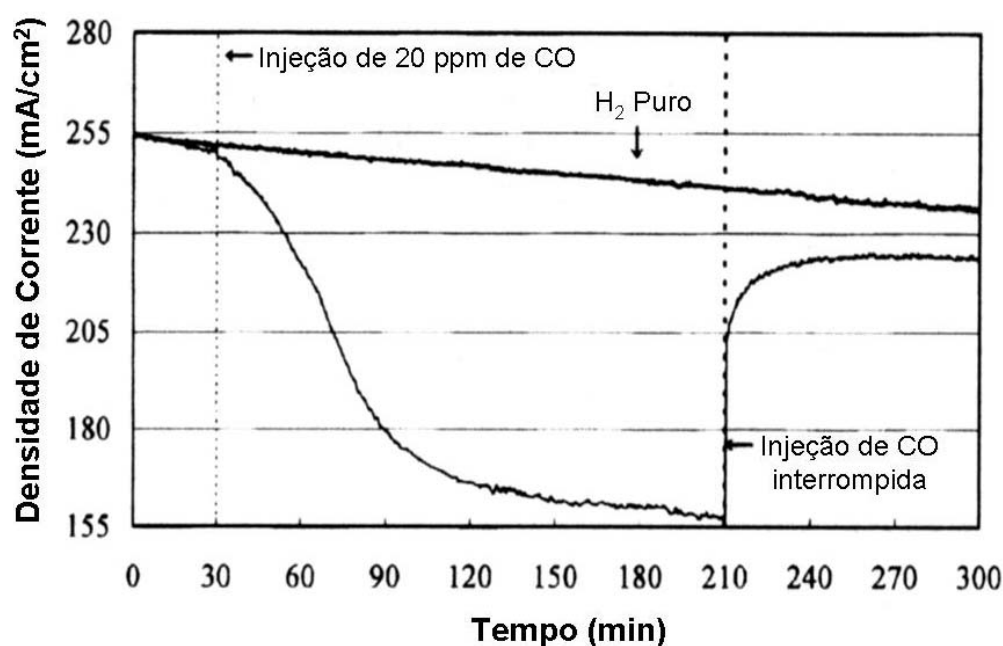
Em uma célula a combustível do tipo PEMFC (“proton exchange membrane fuel cell”), o eletrólito é uma membrana sólida de polímero orgânico (geralmente Nafion<sup>TM</sup>) permeável somente aos prótons. O hidrogênio flui para a célula de combustível através do ânodo e então é dissociado pelo catalisador de platina em prótons ( $H^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ). Os prótons atravessam o eletrólito no sentido do cátodo, ao mesmo tempo em que os elétrons fluem através de um circuito externo e fornecem energia elétrica antes de voltarem ao cátodo. O oxigênio, obtido do ar, é fornecido ao cátodo e combina-se com os elétrons e prótons para produzir água na exaustão (Litster, 2004, Biyikoglu, 2005).



No presente momento, a tecnologia do tipo PEMFC é a mais promissora para utilização em automotivos, em virtude de sua baixa temperatura de operação ( $80^\circ C$ ), alta densidade de potência (maior compactabilidade e leveza) e por possibilitar rápidas partidas (“start-ups”) e paradas (“shut-downs”) do motor elétrico. Além disso, é a candidata ideal para uso em pequenas aplicações domésticas, tal como substituição das baterias convencionais (pilhas) (Smitha, 2005). Vantagens adicionais incluem: (i) ausência de problemas de corrosão, (ii) fabricação simples e (iii) tolerância ao  $CO_2$ . As limitações destas células baseiam-se na utilização de Pt como catalisador e envenenamento por monóxido de carbono. (Joon, 1998).

O catalisador de platina geralmente é suportado em carbono devido sua alta hidrofobicidade. A primeira geração de PEMFC’s utilizava teores de platina na ordem de  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ . Recentes pesquisas na preparação do sistema eletrólito/catalisador têm otimizado a quantidade requerida de platina nestas células (Litster, 2004). A preparação por filme fino de Pt na membrana possibilitou altas eficiências do catalisador utilizando teores de Pt de aproximadamente  $0,1\text{ mg}/\text{cm}^2$  (Qi, 2003). O’Hayre et al (2002), utilizando sputtering de argônio, depositaram uma fina camada de Pt (5nm) na membrana, com teor de Pt próximo de  $0,014\text{ mg}/\text{cm}^2$ . Estes recentes desenvolvimentos na deposição do metal possibilitaram a utilização deste tipo de células em escala comercial. Na realidade, a desvantagem principal desta célula se baseia na utilização de

H<sub>2</sub> puro. Sendo assim, a maioria dos automóveis que utilizam hidrogênio puro deve armazená-lo dentro do carro como gás comprimido em tanques pressurizados. Em virtude da alta adsorção de CO na temperatura de operação da PEMFC, ocorre uma adsorção competitiva com o hidrogênio diminuindo a eficiência da célula. Narusawa et al (2003) estudaram a influência da adição de CO (20 ppm) na densidade de corrente de uma célula PEMFC (Figura II.3). A injeção de 20 ppm de CO provocou uma diminuição considerável na densidade de corrente da célula, ao passo que, uma interrupção na adição desse composto possibilitou uma grande recuperação da densidade de corrente inicial.



**Figura II.3.** Decréscimo na densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) de uma PEMFC pelo envenenamento por CO (Narusawa, 2003).

A célula do tipo AFC (“alkaline fuel cell”) foi desenvolvida com intuito de aplicações militares e espaciais. A grande desvantagem da célula alcalina é a facilidade de contaminação por CO<sub>2</sub>, formando com o eletrólito (KOH) carbonato de potássio. Uma pequena quantidade de CO<sub>2</sub> no ar (cerca de 370 ppm) pode afetar a operação desta célula, tornando-se necessária a purificação do oxigênio. Outra desvantagem é a utilização de um eletrólito líquido, podendo apresentar, desta forma, problemas de vazamento. Por utilizar Pt como catalisador em temperaturas relativamente baixas (60-90°C), apresenta o mesmo problema de envenenamento por CO das PEMFC. Para

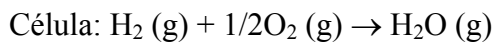
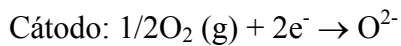
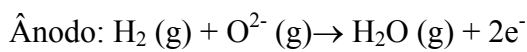
aplicações militares e espaciais, a utilização de oxigênio e hidrogênio puros não é de fundamental importância. Entretanto, para competir efetivamente em outros mercados comerciais, estas CAC terão que apresentar custos mais atrativos além de maior tolerância a contaminações (McLean, 2002).

Nas células do tipo PAFC (“phosphoric acid fuel cells”) o ácido fosfórico é utilizado como eletrólito. Operam em temperaturas próximas de 200°C, sendo o tipo de célula mais disponível comercialmente na atualidade em pequenas estações de energia, tais como hospitais, escolas e hotéis. As desvantagens deste tipo de célula incluem o uso de platina como catalisador e baixas corrente e potência comparada com outros tipos de células, acarretando em grande tamanho e elevado peso das unidades (Song, 2001, Yang, 2002).

As células de carbonato fundido (MCFC – “molten carbonate fuel cell”) funcionam diferentemente das discutidas anteriormente (PEMFC, AFC e PAFC) em virtude de sua alta temperatura de operação (600-650°C). Estas células utilizam como eletrólito sais de carbonato de sódio, lítio e potássio, ou a combinação destes misturados em uma matriz de aluminato de lítio ( $\text{LiAlO}_2$ ). Quando aquecidos, estes sais se fundem e geram íons de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que fluem do cátodo para o ânodo onde combinam com o hidrogênio para produzir água, dióxido de carbono e elétrons. Não necessitam de metais nobres como catalisadores em virtude da alta temperatura aplicada, sendo o catalisador de platina substituído por níquel neste caso. Além disso, a alta temperatura de operação permite que este tipo de célula seja capaz de reformar combustíveis internamente, produzindo hidrogênio dentro da própria célula a combustível e ainda, com maior tolerância ao monóxido de carbono (1.5% na carga). No entanto, o eletrólito é bastante corrosivo e necessita de materiais especiais para construção devido à alta temperatura de operação, tornando-se insegura para aplicações residenciais. A utilização em transportes é praticamente descartada, pois o tempo para se atingir a estabilidade de operação é grande. Sendo assim, sua utilização é mais atrativa em aplicações industriais onde há processos em larga escala e turbinas (Dicks, 1998, Joon, 1998, Clarke, 1997).

A célula a combustível do tipo SOFC (“solid oxide fuel cell”) difere em vários aspectos das outras tecnologias. Primeiramente, são totalmente compostas de materiais

no estado sólido. Além disso, operam em temperaturas de aproximadamente 1000°C, significativamente maior que as outras células (Stambouli, 2002, Williams, 2004). Nestas células, hidrogênio é adicionado no ânodo e oxigênio, advindo do ar, entra na célula através do cátodo. O eletrodo do cátodo, geralmente perovskitas de La, recebe o oxigênio advindo do ar e elétrons do circuito externo gerando espécies  $O^{2-}$ , que são posteriormente distribuídas ao longo do eletrólito (geralmente NiO). As espécies  $O^{2-}$  geradas fluem em direção ao cátodo onde se combinam com o hidrogênio gerando água e elétrons que fluem constantemente de volta ao ânodo, completando dessa forma, o ciclo eletroquímico (Stambouli, 2002, Haines, 2002).



A grande vantagem de utilização da célula do tipo SOFC está relacionada com a flexibilidade do combustível na célula. Devido à alta temperatura de operação, o combustível é reformado no interior da célula e, além disso, o CO gerado é oxidado em  $CO_2$ . Outras vantagens da célula do tipo SOFC incluem:

- Maior eficiência em termos energéticos (combustível adicionado por energia gerada);
- Inexistência de metais nobres em sua formulação, diminuindo, dessa forma, o custo de produção em larga escala;
- Ausência de problemas de gerenciamento de eletrólitos (eletrólitos líquidos, por exemplo, são corrosivos e difíceis de manusear);
- Grande faixa de aplicação em termos de quantidade de energia gerada, desde uso residencial até pequenas estações de energia;
- Captura de  $CO_2$  em larga escala, já que a emissão é concentrada em um único local, diferentemente do que ocorre em automóveis, por exemplo;
- Operação extremamente silenciosa.



A desvantagem da célula do tipo SOFC se deve ao fato de que a alta temperatura de operação requer um tempo de partida relativamente longo e, além disso, a eficiência da célula é muito sensível a variações na temperatura.

Embora os diferentes tipos de células possuam tecnologias estabelecidas, há uma constante busca no desenvolvimento destas células no sentido de:

- otimizar célula e materiais do eletrodo melhorando a densidade de potência, durabilidade e resistência a diferentes impurezas;
- substituir metais nobres por elementos mais baratos;
- aprimorar as tecnologias de reforma a vapor estabelecidas, principalmente no que tange à aplicação em fontes não-estacionárias;
- desenvolver materiais para estocagem de hidrogênio.

### ***II.1.3. Rotas para produção de hidrogênio e processamento do combustível***

Hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes processos, como reforma ou oxidação parcial de hidrocarbonetos e álcoois, biomassa, eletrólise da água ou como subproduto do refino do petróleo e pela produção de compostos químicos.

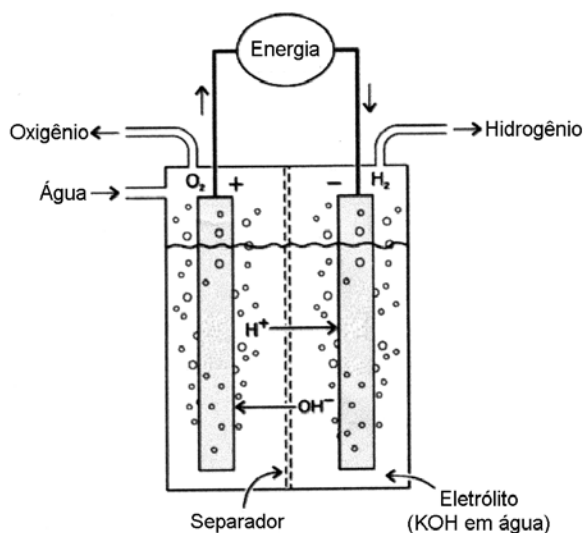
Reforma a vapor ( $C_nH_x + 2nH_2O \rightarrow nCO_2 + (2n + x/2)H_2$ ) é provavelmente o método mais comum e barato para a produção de hidrogênio na indústria de processos. Neste processo, vapor d'água reage com o hidrocarboneto ou álcool na presença de um catalisador específico para produzir hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono (Ahmed, 1999). A grande vantagem da reforma a vapor é a alta concentração de hidrogênio que pode ser obtida. No entanto, o processo é endotérmico, necessitando de quantidades consideráveis de calor para a reação ser procedida (Pettersen, 2001). Na atualidade, aproximadamente a metade da produção mundial provém do gás natural, mas hidrocarbonetos mais pesados, como a nafta, também são potenciais matérias-primas para a produção de hidrogênio (Koroneos, 2004). Para o caso específico do Brasil, a maciça produção de cana de açúcar, principalmente na região Nordeste e nos estados de São Paulo e Paraná, transforma o etanol em uma importante fonte de hidrogênio, principalmente pelo fato do etanol ser uma fonte renovável de energia.

Outra rota bastante utilizada é a oxidação parcial catalítica de hidrocarbonetos ( $C_xH_y + x/2O_2 \rightarrow xCO + y/2H_2$ ). O processo, de natureza exotérmica, é baseado na combustão de misturas ricas em combustível (baixa razão ar/combustível), podendo ser utilizados hidrocarbonetos mais pesados. Nesse caso, água não é usada como carga e a utilização de hidrocarbonetos pesados pode resultar na formação de coque como subproduto desativando o catalisador (Armor, 1999, Petterson, 2001).

A reforma autotérmica combina a oxidação e a reforma a vapor de hidrocarbonetos, adicionando ao combustível água e ar. O calor gerado na reação de oxidação é utilizado na reforma do hidrocarboneto remanescente. O processo é realizado na presença de um catalisador específico que controla a relativa extensão das reações de oxidação e reforma (Ahmed, 1999, Armor, 1999).

A produção de hidrogênio por biomassa está ganhando interesse especial em decorrência do baixo custo da matéria-prima. Na realidade, existem dois tipos de biomassa: (i) biomassa de efluente orgânico municipal, indústria alimentícia, agrícola ou industrial e (ii) plantação exclusivamente dedicada à produção de energia. O preço da matéria-prima pode variar dependendo da fonte da biomassa. O bagaço proveniente da indústria do açúcar é um exemplo da obtenção da biomassa por um custo menor (McLellan, 2005).

Eletrólise é considerada o método ideal para produção de hidrogênio em função da alta pureza de hidrogênio obtido e o descarte do uso de combustíveis fósseis. A eletrólise faz uso da eletricidade para romper a molécula de água em átomos de hidrogênio e oxigênio. Seu funcionamento consiste de dois eletrodos submersos em água pura com a adição de um eletrólito, geralmente KOH (Figura II.4). A eletrólise não tem sido muito utilizada atualmente porque os custos da eletricidade usada no processo impedem que essa tecnologia concorra com o processo de reforma a vapor. Hidrogênio proveniente da eletrólise pode custar de três a quatro vezes mais do que a produção via gás natural reformado a vapor (Koroneos, 2004).



**Figura II.4.** Típica célula eletrolítica (Koroneos, 2004).

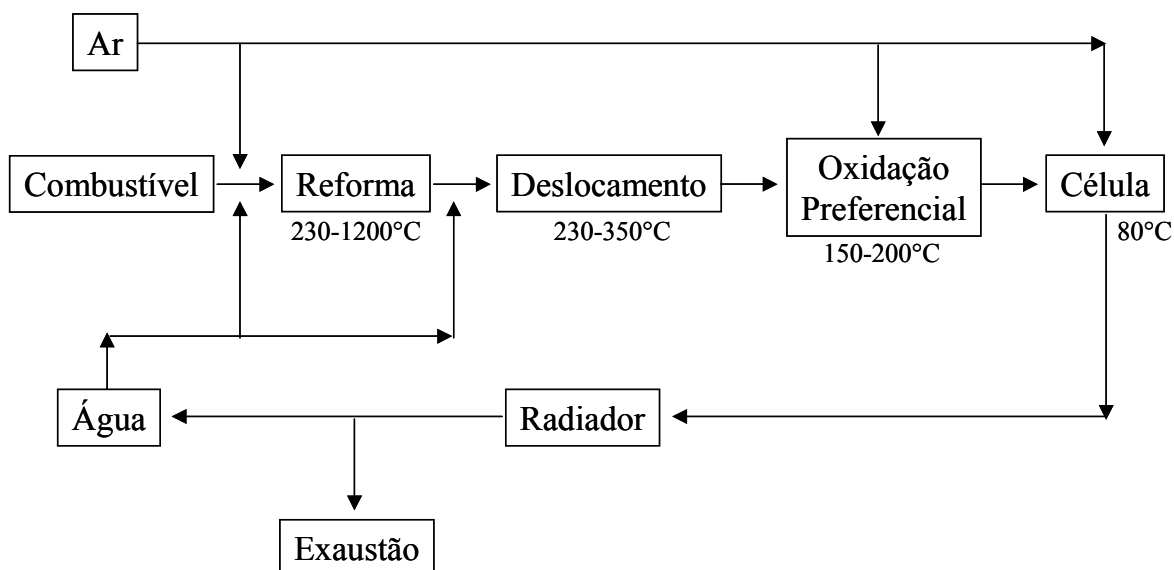
A escolha de uma determinada fonte para a produção de hidrogênio depende de fatores locais, como a localização da matéria-prima, a disponibilidade de reservas, os custos da extração e transporte, além de um estudo de impacto ambiental. A rota utilizada depende do desenvolvimento da tecnologia, investimento em infraestrutura e localização da produção em relação aos principais centros consumidores (McLellan, 2005). Em um país vasto como o Brasil, uma variedade de rotas de produção de hidrogênio pode ser perfeitamente empregada.

O projeto de um catalisador de reforma é outro importante ponto a ser considerado. Características como atividade, custo, operação, versatilidade para reformar diferentes combustíveis com diferentes composições e durabilidade são parâmetros críticos para o projeto de um reformador, tanto para operações estacionárias quanto para o uso em fontes móveis. Um catalisador desejável deve catalisar a reação em baixas temperaturas, possuir resistência à formação de coque e ser tolerante a diferentes tipos de contaminantes por um longo período de tempo (Cheektamarla, 2006).

A extensão do processamento requerido, isto é, os teores máximos permitidos de contaminantes, em especial o monóxido de carbono para o caso específico de gases reformados, é determinada pela temperatura de operação da célula a combustível. As células que operam em altas temperaturas (MCFC e SOFC) possuem grande tolerância

ao monóxido de carbono, uma vez que são capazes de oxidar o monóxido em dióxido de carbono no ânodo simultaneamente com as reações eletroquímicas. Por outro lado, células que operam em baixas temperaturas (AFC, PEMFC e PAFC) necessitam de etapas posteriores de purificação do hidrogênio (Joon, 1998, Ahmed, 1999).

Conforme discutido anteriormente, a célula do tipo PEMFC é considerada ideal para utilização em automotivos, em virtude da baixa temperatura de operação, maior compactabilidade, leveza e rápido “start-up” da unidade. Entretanto, o processamento de combustível reformado nestas células, em virtude da pureza requerida de hidrogênio, deve incluir posteriores etapas de purificação, como deslocamento de vapor d’água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) e oxidação preferencial do CO (Figura II.5).



**Figura II.5.** Esquema de purificação do hidrogênio para utilização em células do tipo PEMFC (Ahmed, 1999).

A reforma autotérmica tem se demonstrado como a rota reacional preferida para aplicação em automotivos. Este processo possui mais rápido “start-up” e maior resposta às mudanças na carga e não necessita de troca de calor indireta (calor transferido através da parede do reator) como ocorre na reforma a vapor. Esse último desenvolvimento permite maior compactabilidade e leveza, pois alguns materiais para troca de calor tornam-se desnecessários (Dicks, 1998, Ahmed, 1999, Petterson, 2001). O estado da arte na atualidade é integrar todas as funções (oxidação, reforma, deslocamento de água

e oxidação preferencial do CO) em um processador compacto de combustível que possa ser inserido dentro do veículo. Cabe ressaltar que estas reações ocorrem em temperaturas distintas. Para manter uma alta eficiência, é necessária a perfeita integração térmica destas várias etapas.

Por outro lado, as células do tipo SOFC, requerem a menor infraestrutura no que se refere ao sistema de processamento de combustível. Pelo fato de funcionarem em altas temperaturas, são capazes de reformar o combustível dentro da célula e posteriormente, oxidar o monóxido de carbono gerado. Dessa forma, comparativamente com a Figura II.5, as etapas de reforma, deslocamento e oxidação ocorrem dentro da célula do tipo SOFC sem a necessidade da utilização de equipamentos adicionais (Krumpelt, 2002).

O gás natural é composto principalmente por metano, mas contém uma quantidade razoável de etano e propano, conforme a Tabela II.2. A principal fonte de hidrogênio é a reforma a vapor ou oxidação parcial do gás natural. Termodinamicamente, a reforma ou oxidação parcial do metano se dá a altas temperaturas. A reforma do propano pode ser obtida com grande eficiência em temperaturas mais baixas que dependem fundamentalmente do catalisador empregado. Recentemente, a reforma autotérmica do propano tem sido estudada, mostrando ser viável tecnicamente, principalmente por causa das condições mais brandas. O propano é produzido a partir do gás natural e pelo refino do petróleo bruto. Mais ainda, GLP contém quantidade razoável de propano que facilmente, devido à disponibilidade existente, pode ser utilizado para a produção de hidrogênio em células a combustível para geração de energia em locais distantes, principalmente em hospitais, escolas e indústrias de pequeno porte. Por ser um líquido em pressões de aproximadamente 9 bar, é facilmente estocado e distribuído podendo ser perfeitamente incluído na matriz energética brasileira para produção de hidrogênio.

O principal objetivo é o desenvolvimento de um catalisador para a geração de hidrogênio mais eficaz a partir da reforma autotérmica do propano. Serão avaliadas a atividade e a seletividade em  $H_2$  de um catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação em questão. Este catalisador é amplamente empregado na catálise de três vias em função principalmente da sua alta atividade na oxidação de hidrocarbonetos. A preparação e

caracterização devido à interação da céria com o metal ou suporte serão estudadas visando determinar a estrutura e as fases ativas do catalisador que possibilitem alta produção e seletividade em hidrogênio, justificando dessa forma, o grande potencial desse catalisador para a utilização na reforma autotérmica para geração de hidrogênio. Nas seções posteriores será feita uma revisão criteriosa da literatura a respeito da utilização deste sistema catalítico nas reações em questão, destacando os principais aspectos catalíticos.

**Tabela II.2.** Composição do gás natural de acordo com a região produtora (Armor, 1999).

Região	Metano (%)	Etano (%)	Propano (%)
Califórnia-EUA	88,7	7,0	1,9
Venezuela	82,0	10,0	3,7
Iraque	55,7	6,5	6,5
Urengoy-Rússia	85,3	5,8	5,3
Bolívia	91,8	5,6	1,0

## ***II.2. Oxidação de Hidrocarbonetos***

### ***II.2.1. Efeito do estado químico de Pd na oxidação de hidrocarbonetos***

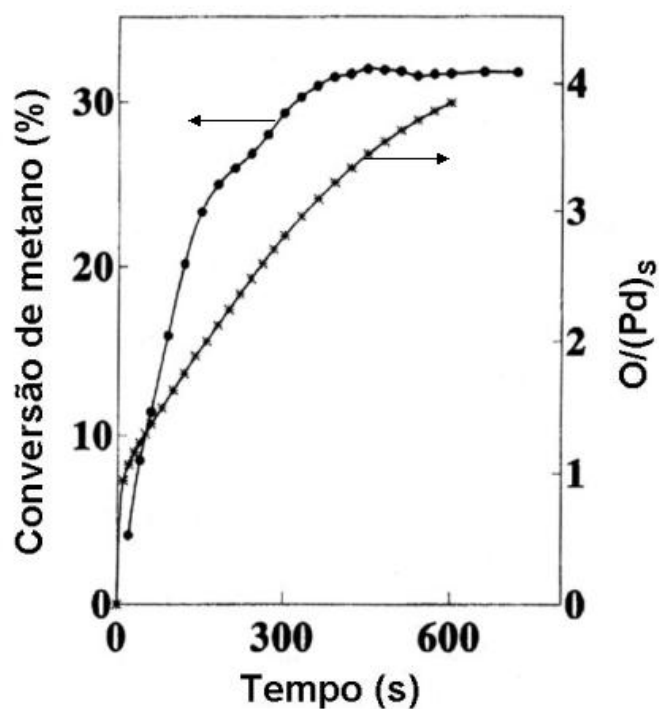
Há um considerável número de publicações acerca da oxidação de hidrocarbonetos utilizando catalisadores de Pd, em especial o metano, mas não existe até o presente momento um consenso sobre a forma ativa de Pd para a reação em questão. Trabalhos anteriores (Cullis, 1984, Hicks, 1990, Farrauto, 1995) consideravam a forma oxidada de paládio como o estado mais ativo. Entretanto, recentemente, existem indícios de que o estado ótimo corresponde a um recobrimento, uma camada fina, de PdO no núcleo metálico (Schmal, 2000). Há evidências de que a atividade catalítica é influenciada por fatores como o método de preparação, efeitos de suporte, estequiometria dos reagentes e, logicamente, o estado de oxidação de paládio.

Utilizando relações altamente oxidantes na oxidação total do propano em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=14), Schmal et al (2000) observaram através de TPSR e por medidas de infravermelho antes e após a reação, que a formação de PdO durante a reação promove uma rápida ativação do catalisador. Apesar da presença de grande quantidade de PdO após a reação, Pd<sup>0</sup> ainda se encontrava presente conforme medidas de infravermelho de CO adsorvido. Cabe ressaltar que pré-tratamento em fluxo de hidrogênio a 773K foi realizado nessas amostras. Os autores atribuíram o “start-up” na oxidação de propano à intensidade da razão Pd<sup>0</sup>/PdO na superfície. Esses resultados foram corroborados por Guimarães et al (2001). Nesse trabalho, foi investigada a influência do pré-tratamento de catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na atividade catalítica. Utilizando condições redutoras (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=2,5) foi verificado que o catalisador pré-oxidado demonstrou uma forte inibição na atividade catalítica em baixa temperatura (473K), em comparação ao catalisador inicialmente reduzido. Esses resultados apontam novamente para uma razão Pd<sup>0</sup>/PdO ótima na oxidação do propano. Anteriormente, Burch et al (1995) estudaram a variação na atividade para a combustão do metano em catalisador 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposto a vários pré-tratamentos por 1 hora. Dentre todos os pré-tratamentos realizados, passagem de ar seco ou úmido, além de nitrogênio ou hidrogênio, a redução com hidrogênio possibilitou a obtenção de maiores conversões na oxidação do metano.

Yasawa et al (1998) demonstraram que a conversão do propano é mais afetada pelo estado de oxidação do que pela dispersão do paládio e ainda, diferenças na conversão do propano em diferentes razões O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> foram atribuídas a diferenças no estado de oxidação do paládio. Partindo de um catalisador Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-reduzido, um aumento na razão Pd<sup>0</sup>/PdO foi responsável por maiores conversões em misturas com relação O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><27,5. Em contrapartida, misturas reacionais excedendo este valor de relação O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> foram responsáveis por um decréscimo na atividade. De acordo com medidas de XPS, a partir de misturas com relações O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>>36 não foi detectado a presença de Pd<sup>0</sup>, ao passo que na razão O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=27,5, onde se obteve a maior conversão, a fração de Pd<sup>0</sup> era da ordem de 12%. Os resultados mostram que o paládio parcialmente oxidado, com uma razão ótima Pd<sup>0</sup>/PdO, resulta em maiores conversões de propano, sendo ambos os estados de oxidação ativos.

Garbowski et al (1994) sugeriram que a oxidação total do paládio, resultando na formação de PdO “bulk”, não é pré-requisito para obter um catalisador ativo para a oxidação do metano. Entretanto, devido ao fato de existirem diferentes estruturas superficiais de óxido de paládio, alguns planos cristalográficos, como Pd (1 0 0) e Pd (2 0 0), podem acomodar oxigênio sem perda da atividade, enquanto que na superfície Pd (1 1 1) a estrutura não consegue acomodar uma superfície oxidada, com conseqüente prejuízo na atividade catalítica.

Burch (1997) comparou a conversão do metano a 573K com a quantidade adsorvida de oxigênio nesta mesma temperatura ao longo do tempo, em um catalisador 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-reduzido com hidrogênio. Os resultados obtidos estão representados na Figura II.6. Uma camada quimissorvida de oxigênio formou-se rapidamente quando a atividade era baixa. Dessa forma, conclui-se que o oxigênio quimissorvido no metal é pouco ativo. A atividade cresceu até um valor máximo que representava 70-75% da completa oxidação de Pd em PdO (O/Pd<sub>s</sub>=3). A completa oxidação de Pd em PdO atingida em O/Pd<sub>s</sub>=4 não foi responsável por um aumento adicional na performance catalítica. Neste contexto, a atividade catalítica foi mantida após todo o paládio metálico ter sido oxidado, ou seja, o óxido de paládio sozinho se mostrou também ativo.



**Figura II.6.** Comparação da conversão do metano e oxigênio adsorvido vs tempo a 573K, para um catalisador 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-reduzido com hidrogênio. (Burch, 1997).



O comportamento redox de  $\text{Pd}^\circ \leftrightarrow \text{PdO}$  foi investigado por Groppi et al (1999), através de medições de TG em repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento em catalisadores  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os experimentos confirmaram a reversibilidade da transformação  $\text{Pd}^\circ \leftrightarrow \text{PdO}$  na presença de oxigênio, que origina uma histerese característica devido à diferença entre as temperaturas de redução e oxidação. Foi verificado que essas temperaturas dependiam fortemente da natureza do suporte. Na presença de cério, as temperaturas de redução do  $\text{PdO}$  e reoxidação de  $\text{Pd}^\circ$  foram deslocadas em 60K quando comparadas com o catalisador suportado apenas na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , levando os autores a concluir que o cério estabiliza o  $\text{PdO}$ , visto que dificulta sua redução e ao mesmo tempo promove a oxidação de  $\text{Pd}^\circ$ .

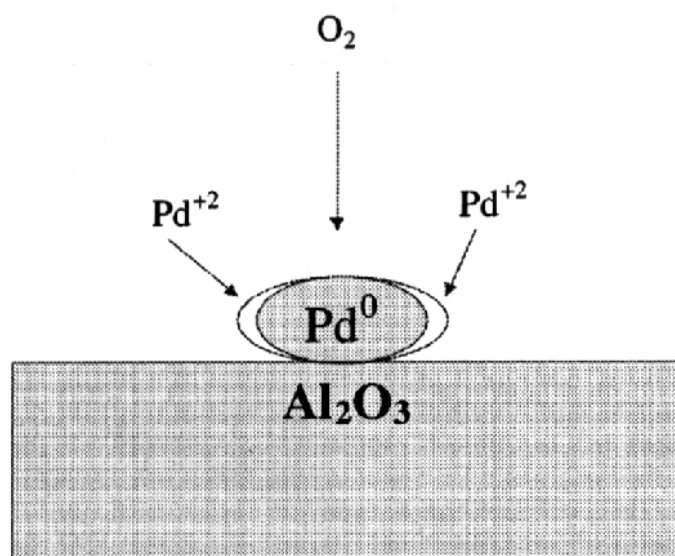
Shyu et al (1988) também reportaram o efeito do  $\text{CeO}_2$  no estado químico do paládio. Esses autores observaram que em um catalisador de Pd suportado em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma exposição ao ar do catalisador pré-reduzido a 1193K em hidrogênio reoxidava o  $\text{Pd}^\circ$  superficial. Fato este não observado para catalisadores suportados apenas na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse comportamento foi associado com a formação de óxidos de paládio na superfície de partículas de cério parcialmente reduzidas. Neste contexto, Farrauto et al (1995) estudaram o efeito de diferentes suportes na manutenção das espécies de  $\text{PdO}$ . Foi verificado que  $\text{CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  são mais eficientes em manter o paládio em um estado oxidado do que  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

Muto et al (1996) estudaram a influência de diferentes suportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e mordenita) na oxidação do metano a 723K. Medidas de TOF revelaram que, a partir de 7h de reação (“time on stream”), a atividade catalítica seguia a seguinte ordem:  $\text{Pd/SiO}_2 > \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Pd/mordenita}$ .

Alguns estudos (Hicks, 1990, Briot, 1990) mencionaram que a oxidação total do metano sobre catalisadores Pd e Pt suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seriam sensíveis a estrutura. A conclusão oposta, isto é, insensibilidade à estrutura, foi observada por outros autores (Cullis, 1983, Burch, 1994). Depois de prolongado aquecimento (40 dias) em atmosfera de oxigênio a 823K em um catalisador 2,7%  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , a sinterização das partículas foi comprovada por microscopia de elétrons, mas este fenômeno não acarretou nenhuma

variação na atividade catalítica (Cullis, 1983). Diante destes fatos, não há evidências estabelecidas de relação entre o tamanho de partículas de paládio e a taxa reacional.

Como discutido anteriormente, a natureza da fase ativa de catalisadores de Pd na oxidação de hidrocarbonetos tem sido objeto de debate por um longo tempo. De acordo com resultados mais recentes, a forma mais ativa consiste de um centro metálico circundado por uma camada de PdO, representado na Figura II.7. Algumas opiniões divergem na literatura, principalmente pelo fato do desconhecimento até recentemente da influência da presença do cloreto, advindo principalmente da preparação, diminuindo a atividade nas reações de oxidação e, ainda, complicações advindas das condições reacionais, em virtude principalmente de efeitos dos produtos na atividade catalítica, fatores que dificultam ainda mais as comparações entre resultados de diferentes autores.



**Figura II.7.** Esquema proposto para a oxidação do propano nos sítios de Pd em catalisadores Pd/ $Al_2O_3$ . (Schmal, 2000)

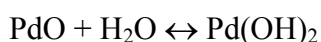
### ***II.2.2. Influência dos produtos da oxidação total na performance catalítica***

Os produtos de combustão total,  $CO_2$  e  $H_2O$ , podem exercer influência na performance catalítica. De acordo com Burch et al (1999), água exerce um efeito fortemente inibidor e  $CO_2$  praticamente não produziu nenhum efeito para a oxidação do metano. Em estudos cinéticos baseados na lei de potência ( $r=k[CH_4]^a[O_2]^b[H_2O]^c[CO_2]^d$ ), Van Giesen et al (1999) obtiveram ordem zero em

relação ao CO<sub>2</sub>. Outros autores (Cullis, 1984, Burch, 1997, Gélin, 2002, Hurtado, 2004) ressaltaram a fraca influência do CO<sub>2</sub> em reações de oxidação. No entanto, Ribeiro et al (1994) observaram moderadas inibições por parte do CO<sub>2</sub> quando presente em altas concentrações. Existe um consenso geral de que a água é muito mais fortemente inibidora do que o CO<sub>2</sub> e na presença de ambos, CO<sub>2</sub> dificilmente tem algum efeito. Em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na oxidação do metano, Hurtado et al (2004) reportaram que o fraco efeito do CO<sub>2</sub> é explicado pela baixa interação com a fase ativa.

Cullis e Willatt (1984) avaliaram a atividade de um catalisador 2,7% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma mistura O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (relação 2:1) a 625K usando experimentos em pulsos. Água foi adicionada aos pulsos contendo 1,8μmol CH<sub>4</sub> na faixa de 0-55μmol, isto é, uma injeção de até 30 vezes a quantidade do metano. Os resultados demonstraram que a inibição pela água ocorre em toda a faixa de concentração utilizada, sendo o seu poder inibitório diretamente proporcional à quantidade de água injetada.

De acordo com Burch et al (1997) e Kikuchi et al (2002), o efeito inibidor da água é mais pronunciado em baixas temperaturas onde se verifica uma alta cobertura dos sítios ativos pela água. O mecanismo de inibição na oxidação do metano na presença de água consiste na adsorção dissociativa de água no paládio com a formação de hidróxidos de paládio na superfície. Os resultados podem ser interpretados em termos de um equilíbrio reacional reversível:



onde PdO representa um estado ativo e Pd(OH)<sub>2</sub> um estado inativo para a oxidação do metano.

Inicialmente, para um catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco em uma mistura O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a taxa determinante para a reação de oxidação é a quebra da primeira ligação C-H do metano. No decorrer da reação a superfície catalítica é parcialmente convertida no hidróxido superficial que não é ativo. No entanto, a quebra da ligação O-H na superfície do catalisador é mais lenta que a quebra de uma ligação C-H do hidrocarboneto e, sendo assim, não é correto assumir que a taxa determinante da reação é a quebra da ligação C-H. Conseqüentemente, até o hidróxido superficial se decompor liberando água, o sítio

ativo é bloqueado e a taxa de oxidação do metano decresce. O efeito inibidor da água também foi verificado na oxidação do propano (Zhou, 2002, Guimarães, 2001, Schmal, 2000, Maillet, 1996) e, segundo esses autores, o mecanismo é similar ao proposto para o metano.

A intensidade de inibição por parte da água na taxa de oxidação é uma função da composição reacional, temperatura e tipo de suporte (Ribeiro, 1994). É esperado que suportes com grande afinidade pela água possam inicialmente exibir altas atividades desde que o suporte retenha a água formada. Entretanto, é possível em alguns suportes, especialmente se forem porosos, sustentar uma alta concentração de água nas partículas de PdO, resultando em menores atividades no estado estacionário. Segundo Ribeiro et al (1994), paládio suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alta afinidade por água) é inicialmente mais ativo do que SiO<sub>2</sub> (baixa afinidade por água), enquanto que no estado estacionário a relação de atividades entre esses dois suportes se inverte.

Roth et al (2000) estudaram a reversibilidade do efeito inibidor da água em um catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado a partir de um precursor de nitrato de paládio. A temperatura reacional foi estabelecida em 623K e a carga composta de 1% CH<sub>4</sub> e 4% O<sub>2</sub> diluídos em He. Após 4 horas de reação foi observada uma considerável queda na conversão e, posteriormente, a mistura foi purgada com He a 773K por 30 minutos. Parte da atividade inicial foi recuperada e um novo ciclo reacional foi imposto durante 11 horas. Uma segunda regeneração foi efetuada na temperatura de 873K em He por 30 minutos antes do início de outro ciclo reacional. A atividade inicial foi quase completamente recuperada após a purga em 873K, ocorrendo uma pequena queda de 90% (catalisador fresco) para 85% de conversão do propano (após segunda purga). Esses resultados são consistentes com a existência de um equilíbrio levando a hidroxilação da fase PdO em Pd(OH)<sub>2</sub> na presença da água produzida pela reação, sendo a reação reversível em atmosfera seca. Kikuchi (2002) e Hurtado (2004) realizaram ciclos intermitentes de oxidação do metano com e sem a presença de água e observaram também a reversibilidade da reação. Quando a água era adicionada a estabilidade decrescia consideravelmente, ao passo que sua eliminação do meio reacional promovia a recuperação de parte da atividade do catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, as conversões nunca atingiram a do catalisador fresco novamente.

### ***II.2.3. Efeito de compostos inorgânicos na oxidação catalítica***

Impurezas como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  advindas de emissões gasosas, isto é, combustíveis oriundos de fontes carboquímicas e petroquímicas ou até mesmo introduzidas na preparação catalítica, podem afetar a atividade de metais nobres para a oxidação de hidrocarbonetos.

Hurtado et al (2004) investigaram o efeito da adição de compostos nitrogenados na oxidação total do metano utilizando um catalisador 0,5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A composição reacional consistia de uma mistura molar de 2,5% de metano em ar sintético. Em relação ao  $\text{NO}_2$  (adição de 60ppm) e  $\text{NH}_3$  (adição de 180ppm), foi observado que a adição desses compostos aumenta levemente a conversão do metano. Resultados revelaram que o efeito de cada componente em separado foi muito similar, ainda que a concentração de amônia utilizada fosse três vezes maior do que a de  $\text{NO}_2$ . Escandón et al (2002) estudando a oxidação de amônia sobre vários catalisadores, incluindo Pd suportado em alumina, encontraram que, em condições reacionais similares, amônia é quase completamente convertida em uma mistura de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Resultados semelhantes foram obtidos por Öcal et al (2000), onde uma concentração relativamente elevada de  $\text{NO}_2$  na carga (2,3%) representou um acréscimo na conversão do metano em  $\text{CO}_2$ . Segundo esses autores, o efeito favorável do  $\text{NO}$  pode ser explicado por um aumento na disponibilidade de oxigênio superficial, formado pela decomposição do  $\text{NO}_2$  ou pela formação de espécies  $\text{O}^\bullet$  na superfície, que pode iniciar a combustão do metano.

O comportamento de compostos de enxofre é bem intrigante, em especial  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$ , pois ambos podem agir não só como veneno, mas também como promotor. Para a oxidação de diferentes alcanos em catalisadores de Pd agem como veneno. Entretanto, para a oxidação de alcanos em catalisadores de Pt, agem como promotor. Na oxidação de alcenos são invariavelmente envenenadores (Meeyoo, 1998, Lee, 1999, Burch, 1999, Gélin, 2002).

O efeito de traços de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$  na atividade catalítica de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a oxidação completa do metano foi estudado por Meeyoo et al (1998). Ambos os gases inibiram a atividade catalítica. Essa similaridade do comportamento catalítico em

relação à  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$  pode ser explicada pelo fato de que  $\text{H}_2\text{S}$  se oxida formando  $\text{SO}_x$  em temperaturas acima de 623K. A presença de enxofre é na maioria das vezes oriunda da própria carga. No processamento de gás natural, enxofre é adicionado como odorizador visando a detecção de possíveis vazamentos. Oxidação de etano, propano e CO são também inibidos mesmo em baixas concentrações de  $\text{SO}_x$ , mas em uma extensão muito menor do que o metano (Lampert, 1997).

A influência da natureza do suporte no envenenamento de catalisadores de Pd pela adição de  $\text{H}_2\text{S}$  foi examinada por Hoyos et al (1993). Catalisadores de Pd suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  foram testados a 623K na oxidação do metano em atmosfera oxidante (1%  $\text{CH}_4$  e 4%  $\text{O}_2$  diluídos em nitrogênio). A desativação foi observada para ambos, mas a alumina apresentou uma menor taxa de desativação. Essa propriedade foi atribuída à habilidade da alumina em reter sulfatos ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ), visto que  $\text{H}_2\text{S}$  é convertido em  $\text{SO}_x$  nas condições de reação utilizadas. No caso do catalisador de Pd suportado em sílica, onde o suporte não retém  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , a formação de espécies sulfatadas de paládio, caracterizadas por uma banda de infravermelho em  $1435\text{ cm}^{-1}$ , foi proposta. Na realidade, essas espécies sulfatadas também foram encontradas no catalisador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas em menores intensidades. Posteriormente, outros autores (Lampert, 1997, Meeyoo, 1998, Nasri, 1998, Mowery, 1999, Burch, 1999) também confirmaram essa hipótese. De acordo com Lee et al (1999), para o catalisador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a energia de ativação cresce após envenenamento por  $\text{SO}_2$  (113 KJ/mol comparado com 84 KJ/mol do catalisador fresco), que é consistente com a transformação de sítios de PdO para o menos ativo PdO- $\text{SO}_x$  (Hoyos, 1993). Burch et al (1999) ressaltaram ainda que essas espécies sulfatadas não são efetivas para a quebra da ligação C-H, necessária para oxidação de hidrocarbonetos. De acordo com Yu et al (1994), a atividade inicial pode ser recuperada com um tratamento em hidrogênio a 873K.

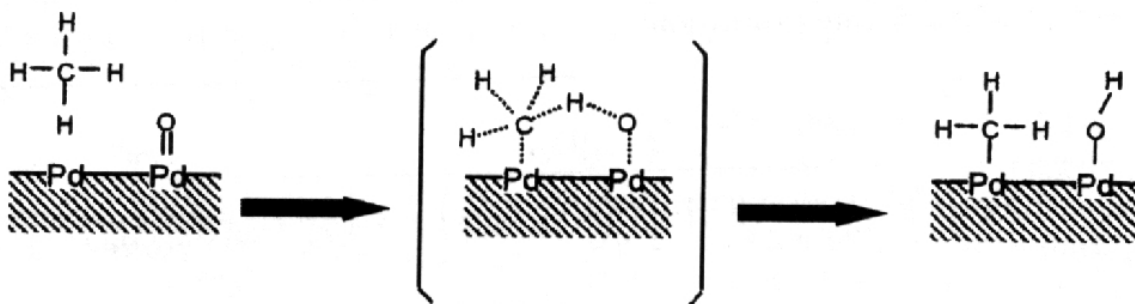
Segundo Mowery et al (1999), a presença em conjunto de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$  na carga causou uma desativação mais rápida e a recuperação da atividade foi mais difícil do que se cada um desses compostos fosse adicionado separadamente. Com base em medidas de TPD, foi proposto que a sulfatação da alumina produz uma superfície mais hidrofílica, absorvendo água mais fortemente e em maiores quantidades.

### II.2.4. Cinética e Mecanismo

Fujimoto et al (1998) estudaram a oxidação do metano no catalisador Pd/ZrO<sub>2</sub>, preparado por impregnação seca utilizando precursor de nitrato de paládio. Os efeitos de CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O foram avaliados primeiramente através da relação de potências, sendo a equação da taxa de reação expressa na seguinte forma:

$$r = k [CH_4]^{1.0} [O_2]^0 [H_2O]^{-1.0}$$

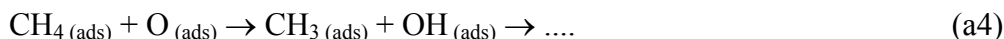
Estes mesmos autores propuseram uma cinética mais complexa baseada no modelo de Mars-van Krevelen. O mecanismo baseia-se na quimissorção dissociativa do metano em um par de sítios consistindo de vacâncias superficiais de Pd e espécies de PdO<sub>x</sub> superficiais, de acordo com a Figura II.8. O mecanismo propõe a existência do paládio oxidado (PdO) em conjunto com o paládio metálico (Pd<sup>0</sup>). Na seqüência de passos elementares, metano advindo da fase gás adsorve dissociativamente na superfície do Pd metálico (etapas (a3) e (a4)) e átomos de H são abstraídos pelo PdO presente na vizinhança, com posterior formação de grupos hidroxilas superficiais Pd-OH.



**Figura II.8.** Dissociação do metano na superfície em um par de sítios Pd-PdO (Fujimoto, 1998).

Carstens et al (1998) observaram um aumento na taxa de combustão do metano em um catalisador Pd/ZrO<sub>2</sub> inicialmente oxidado, através da injeção de pulsos de H<sub>2</sub> na carga constituída de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, efeito este atribuído à formação de pequenas quantidades de Pd metálico. Segundo os autores, o metano não é ativado no PdO em baixas temperaturas, mas adsorve dissociativamente no Pd metálico gerando H<sub>ads</sub> e CH<sub>x,ads</sub>

(x=1-3), reforçando o mecanismo proposto por Fujimoto et al (1998). A irreversibilidade na adsorção dissociativa de oxigênio (a2) foi atribuída a baixa dessorção de O<sub>2</sub> em PdO para temperaturas abaixo de 800K.



De acordo com Burch et al (1999), a quebra da primeira ligação C-H em hidrocarbonetos é a etapa limitante da reação. Uma vez essa ligação rompida, reações sequenciais levando à formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são relativamente fáceis (etapa (a4)). Retornando ao mecanismo proposto por Fujimoto et al (1998), a quebra da ligação C-H foi concebida como limitante pelo fato de que espécies OH<sub>(ads)</sub> serem os mais abundantes intermediários superficiais e a reação (a4) é a única envolvendo estes intermediários. Subseqüentes quebras da ligação C-H (ou abstração de hidrogênio) são cineticamente insignificantes, pois não envolvem as espécies OH<sub>(ads)</sub>. Sítios superficiais (\*) são regenerados pela condensação de espécies Pd-OH formando água (etapa (a5)) e dessorção do CO<sub>2</sub> (etapa (a6)). A inibição observada por parte da água foi atribuída à tendência de reversão de sua dessorção, bloqueando os sítios ativos necessários para ativação do metano (quebra da ligação C-H). Conforme discutido na subseção anterior, a presença de água inibe a reação de oxidação pela formação de hidróxidos superficiais (Pd-OH), que são relativamente estáveis na superfície catalítica, conforme reportado por diversos autores (Burch, 1997, Roth, 2000, Schmal, 2000, Kikuchi, 2002, Hurtado, 2004). A equação da taxa de reação simplificada para o caso específico das espécies OH<sub>(ads)</sub> serem as mais abundantes, apresenta a seguinte forma:

$$r = \frac{k_4 K_3 K_5 [CH_4]^{1.0} [O_2]^0}{[H_2O]^{1.0}}$$



onde os subíndices nas velocidades específicas se referem às etapas de mesma numeração na seqüência reacional. O símbolo  $k$  representa a velocidade específica da reação direta enquanto que o símbolo  $K$  denota a relação entre as velocidades específicas direta e inversa. A densidade de sítios é controlada pelas etapas (a5) e (a6). Como resultado, o número de sítios disponíveis decresce com o aumento da concentração dos produtos. Van Giezen et al (1999) verificaram um aumento na energia de ativação quando 2%  $H_2O$  foram adicionados à carga, esta por sua vez, constituída de uma mistura 1%  $CH_4$  e 4%  $O_2$  diluídos em He.

Hurtado et al (2004) compararam os modelos cinéticos de Mars-van Krevelen (MVK), Langmuir Hinzelwood (LH) e Eley-Rideal (ER) para a oxidação do metano em um catalisador  $Pd/Al_2O_3$ . Para cada modelo cinético foram propostas diferentes etapas limitantes gerando um número excessivamente alto de expressões de taxa. A Tabela II.3 denota os modelos que se enquadraram de maneira mais eficiente aos dados experimentais, destacando a etapa limitante atribuída em cada caso. O coeficiente de correlação ( $r^2$ ) dos dados experimentais com os referidos modelos também são apresentados em conjunto.

**Tabela II.3.** Correlação entre dados experimentais e modelos cinéticos (Hurtado, 2004).

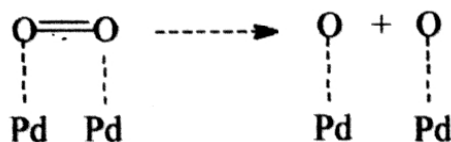
Modelo	Etapas Limitantes	$r^2$
LH2	Reação superficial entre metano adsorvido e oxigênio adsorvido dissociativamente	0,93
ER1	Reação superficial entre metano adsorvido e oxigênio molecular	0,89
ER2	Reação superficial entre metano da fase gás e oxigênio molecular	0,97
ER3	Reação superficial entre metano da fase gás e oxigênio adsorvido dissociativamente	0,97
MV1	Reação superficial entre metano da fase gás e oxigênio molecular	0,97
MV2	Reação superficial entre metano da fase gás e oxigênio molecular considerando baixa dessorção dos produtos	0,99

Todos os modelos de ER e LH selecionados correspondem ao controle pela reação química. Para os modelos ER, a melhor correlação foi obtida para a reação entre

oxigênio adsorvido e metano na fase gás com pouca diferença entre adsorção associativa ou dissociativa do oxigênio. O único mecanismo LH selecionado corresponde à reação entre oxigênio adsorvido dissociativamente e metano adsorvido. O modelo que mais se adequou aos dados experimentais foi MV2, que representa a reação entre oxigênio molecular adsorvido associativamente e metano proveniente da fase gás, considerando a baixa dessorção dos produtos, ou seja, reversibilidade das etapas (a5) e (a6) no mecanismo proposto por Fujimoto et al (1998). A expressão da taxa para MV2 fornece:

$$r = \frac{K_1 K_2 [CH_4] [O_2]}{K_1 [O_2] + 2K_2 [CH_4] + \left(\frac{K_1 K_2}{K_3}\right) [O_2] [CH_4]}$$

onde  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  correspondem as constantes de taxa, respectivamente, em relação à adsorção do oxigênio molecular, reação entre reagente e oxigênio molecular adsorvido e dessorção dos produtos. Cabe ressaltar a diferença no modelo proposto pelos autores Fujimoto (1998) e Hurtado (2004). No modelo proposto por Hurtado et al (2004), a etapa limitante é a reação química entre oxigênio adsorvido associativamente e o metano na fase gás, enquanto no modelo da taxa de reação proposto por Fujimoto et al (1998), a etapa limitante também é a reação química, mas entre o metano adsorvido dissociativamente e oxigênio adsorvido dissociativamente. Ambas as equações de taxa levam em consideração o efeito inibidor da água. Em vista de diversas considerações feitas por outros autores, como a necessidade de coexistência de  $Pd^0/PdO$ , adsorção dissociativa do hidrocarboneto mais pronunciada no Pd metálico e ainda, segundo Tonetto et al (2001), pelo fato da adsorção dissociativa de oxigênio em catalisadores ser favorecida nestas condições reacionais (Figura II.9), o mecanismo proposto por Fujimoto et al (1998) se torna mais plausível (Figura II.8).



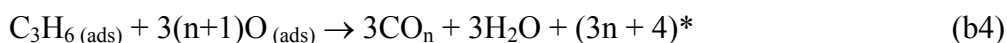
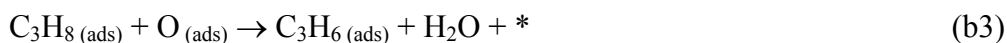
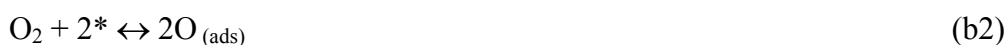
**Figura II.9.** Modelo de dissociação de  $O_2$  (Tonetto, 2001).

Garbowski et al (1994) sugeriu que a oxidação do metano também ocorre através do mecanismo de Mars-van Krevelen. Segundo os autores, oxigênio adsorve

fortemente nas partículas metálicas formando um óxido de paládio superficial. Posteriormente, metano adsorve no óxido superficial sendo oxidado, enquanto ao mesmo tempo o paládio retorna ao estado metálico, ou seja, o metal se alterna constantemente entre um estado oxidado e um estado metálico.

Aryafar et al (1997) observaram uma grande correlação entre energia da ligação C-H dos hidrocarbonetos e reatividade na oxidação. A conversão do metano foi a mais difícil dentre todos os hidrocarbonetos, tendo em vista as maiores temperaturas reacionais para atingir a mesma conversão em outros hidrocarbonetos. Esses resultados reforçam a idéia de que a ruptura da ligação C-H é a etapa limitante para o processo de oxidação como um todo. Neste mesmo estudo, os autores verificaram que, para os diversos hidrocarbonetos estudados (metano, etano, propano, n-butano e isobutano), as ordens cinéticas em relação ao hidrocarboneto e oxigênio são, respectivamente, iguais a 1 e 0, mas a energia de ativação decresce com o aumento da cadeia do hidrocarboneto. Van de Beld et al (1995) encontraram ordens cinéticas semelhantes e, ainda, para o caso específico do propano, uma ordem inversa em relação à água (-0,46), reforçando o fenômeno de inibição.

Creaser et al (1996) investigaram a cinética de oxidação do propano no óxido misto V-Mg-O. Segundo esses autores, o mecanismo de Mars-van Krevelen é aplicável e as etapas reacionais são descritas como:

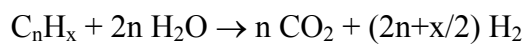


O mecanismo sugere a adsorção dissociativa do oxigênio no óxido e adsorção do propano no metal, levando a ruptura da ligação C-H e formação de  $\text{C}_3\text{H}_{6(\text{ads})}$ , fenômeno este conhecido como desidrogenação oxidativa. Espécies adsorvidas de oxigênio ( $\text{O}_{(\text{ads})}$ ) podem promover a desidrogenação assim como a ruptura da ligação C-C, levando a formação dos óxidos de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ). Maillet et al (1997) propuseram um mecanismo idêntico para a oxidação do propano em Pt e Pd suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

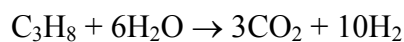
## ***II.3. Reações com vapor d'água***

### ***II.3.1. Reforma com vapor***

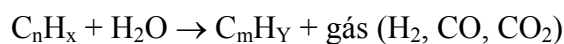
Reforma com vapor é um processo industrial catalítico baseado na transformação de hidrocarbonetos pelo vapor, usado na produção de hidrogênio ou gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Neste processo, a carga, geralmente composta de metano ou outros hidrocarbonetos leves como o propano, é gaseificada pelo vapor em hidrogênio e óxidos de carbono. Tomando como base a produção exclusiva de  $\text{CO}_2$ , pode-se escrever de forma geral:



Reescrevendo essa equação para o caso específico do propano teremos:



Na reforma com vapor seletiva, somente parte do hidrocarboneto é gaseificado pela água:



Como uma clivagem seletiva de ligações C-C requer a presença de moléculas com diferenciadas ligações C-C, a reforma seletiva é aplicada somente em alquil-aromáticos, extensamente utilizada para produção, por exemplo, de benzeno a partir de tolueno (Kim, 1978, Grenoble, 1978, Duprez, 1984).

Catalisadores comerciais são geralmente baseados em Ni, em especial Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ni/MgO. A formação de coque é um problema grave nestes catalisadores, especialmente quando hidrocarbonetos mais pesados são reformados com baixas relações  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$  na carga (Trimm, 1999). Pesquisas no desenvolvimento de catalisadores resistentes ao coque são fundamentalmente baseadas em Ni, Co e Fe, pois estes elementos tendem a catalisar a formação de fibras de grafite. A adição de pequenas

quantidades de promotores como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  com a utilização de diferentes suportes têm aumentado a estabilidade e atividade desses catalisadores diminuindo a sinterização do metal e deposição do coque. Obviamente, a preferência é a utilização de catalisadores mais baratos como o Ni, por exemplo, ou óxidos metálicos. No entanto, é desejável o uso de elementos que não catalisem a formação de grafite com conseqüente formação de coque, como Pt, Pd e Rh que são ideais para este fim (Wang, 2001). Com a necessidade da reforma “on-board”, para aplicações em células a combustível, o interesse em catalisadores mais ativos tem se intensificado ainda mais. O desenvolvimento de catalisadores que possam operar em condições mais severas e baixas relações  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$  é extremamente desejável neste caso.

Hidrocarbonetos de cadeia longa são muito mais reativos que o metano e a utilização de catalisadores tradicionais de Ni, conforme discutido anteriormente, propicia a formação de coque desativando o catalisador. Geralmente, ao se reformar o gás natural, a carga passa por um processo primário comumente denominado de “pré-reforma”, que tem por objetivo, converter os hidrocarbonetos mais pesados em uma mistura de  $\text{CH}_4$ , óxidos de carbono,  $\text{H}_2$  e vapor, utilizando um reator adiabático operando em uma menor temperatura.

Baseado na literatura sobre a utilização de catalisadores de reforma ao longo dos anos, Cheekatamarla et al (2006) propuseram os componentes preferidos para utilização no sistema catalítico de acordo com o combustível empregado (Tabela II.4). De acordo com a Tabela II.4, para reforma de hidrocarbonetos de pequena cadeia, incluindo propano, são utilizados geralmente metais de transição, em específico metais nobres (Pt, Pd e Rh) promovidos com óxidos de terras raras. A adição de um segundo metal e promotores têm como objetivo melhorar o desempenho catalítico global inibindo a deposição de coque, sinterização do metal ou aumentar a dispersão do primeiro metal. Para o caso de hidrocarbonetos de cadeias mais longas, além de fatores citados anteriormente, a adição de tais compostos tem por finalidade aumentar a resistência à desativação devido à presença de enxofre.

**Tabela II.4.** Componentes preferidos do sistema catalítico de acordo com o combustível empregado na reforma a vapor.

Metal Principal	Segundo Metal	Suporte	Promotor	Combustível
Co, Ru, Pt, Pd, Rh	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de terras raras, ZrO <sub>2</sub> e óxidos da família IIA	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
Ni, Pt, Ru, Pd, Rh	Co, Mo, Re	CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Ce/Zr/La em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd, Sm	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>
Cu	Co	CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO, ZrO <sub>2</sub>	Metanol
Pt, Pd, Ni	Ru, Cr, Cu, Fe	TiO <sub>2</sub> , ZnO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	Li, Na, K	Etanol

Gandhi et al (1977) investigaram a atividade de metais do grupo VIII para reforma a vapor em uma mistura propano/propeno. A seguinte ordem de atividade foi obtida em 723K: Rh > Pt > Co > Ru > Ni ≈ Re. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se uma maior atividade dos metais nobres frente aos metais não-nobres.

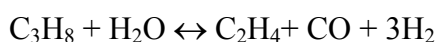
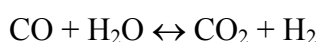
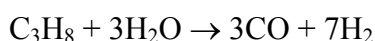
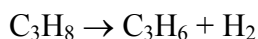
Grenoble (1978) investigou as atividades de catalisadores baseados em metais do grupo VIII suportados em alumina na reação de reforma do tolueno (H<sub>2</sub>O/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>=8), para a produção de benzeno. As atividades específicas relativas obtidas para formação de benzeno foram: Rh, 100 > Ru, 52 > Pd, 34 > Pt, 21 > Ir, 14 > Ni, 9 > Os, 3. Neste mesmo estudo, foram avaliadas a influência das pressões parciais de água e tolueno na taxa da reação. As ordens cinéticas para o Pd com respeito a tolueno e vapor d'água foram, respectivamente, iguais a 0,28 e 0,25 (baseadas na lei de potência). Murakami et al (1986) estudaram a reforma do propileno em catalisadores de Pd e Rh suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao catalisador de Pd o tornou tão ativo quanto o catalisador de Rh, para uma composição na carga contendo 0,4% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e 3% H<sub>2</sub>O balanceados com nitrogênio.

Whittington et al (1995) investigaram a atividade de metais nobres (Pt, Pd, Rh), suportados em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou somente na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a reação de reforma a vapor do

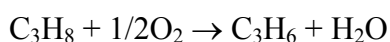
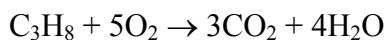
propano. A ordem de atividade obtida foi Rh > Pd > Pt quando suportado em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd > Rh > Pt quando suportado em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Utilizando excesso de água na reforma a vapor do propano (H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=25) na temperatura de 450°C, Barbier et al (1993) encontraram a seguinte ordem de atividade para catalisadores suportados em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Rh-Pt/CeO<sub>2</sub> > Rh-Pt > Rh/CeO<sub>2</sub> > Rh >> Pt/CeO<sub>2</sub>. Entretanto, Engler et al (1991) investigaram a reforma autotérmica do propano em metais nobres suportados em CeO<sub>2</sub> ou em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo a seguinte ordem de atividade obtida: Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/CeO<sub>2</sub> > Pd/CeO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As conversões de propano em condições autotérmicas e de reforma foram investigadas por Resini et al (2006) em catalisadores Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em condições de reforma, a conversão de propano iniciou-se somente acima de 800K com grandes quantidades de propileno (70% de seletividade) e CO<sub>2</sub> (30% seletividade), cujas seletividades decresceram com o aumento de temperatura. Em temperaturas mais altas (900-1100K), CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> também foram observados, além da formação de hidrogênio. Segundo os autores, as seguintes reações ocorrem dentro da faixa de temperatura utilizada (700-1200K):



Em condições de reforma autotérmica (adição de O<sub>2</sub> na carga), os autores observaram que a conversão do propano inicia-se em 600K e alcança 20% em 775K quando oxigênio é completamente convertido em CO<sub>2</sub>, com a formação de pequenas quantidades de CO e propileno. Produtos de reações paralelas, como propileno e etileno, também foram observados na faixa de 925-1175K. Os dados sugerem que, em temperaturas acima de 900K, ocorrem as reações descritas anteriormente. Em temperaturas mais baixas (~600K), adicionalmente, ocorrem as reações de oxidação do propano:



Kolb et al (2004) estudaram a atividade de metais nobres suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reforma a vapor do propano ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8 \cong 4$ ). Segundo os autores, a ordem de atividade encontrada foi:  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh}$ . O catalisador de Pd foi menos seletivo para a reação de desidrogenação do propano em toda a faixa de temperatura utilizada e ainda, não foi verificada a formação de metano nesse catalisador. Entretanto, a reação de deslocamento de água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) foi pouco seletiva no catalisador de Pd em comparação com os demais catalisadores. De acordo com a Tabela II.5, os catalisadores de Rh e Pd foram mais seletivos para a reação de reforma a vapor (vide alta seletividade em CO e  $\text{CO}_2$ ). A diferença básica entre eles está relacionada com a relação  $\text{S}(\text{CO})/\text{S}(\text{CO}_2)$ , muito menor no catalisador de Rh, indicando alta atividade na reação de deslocamento de água nesse catalisador.

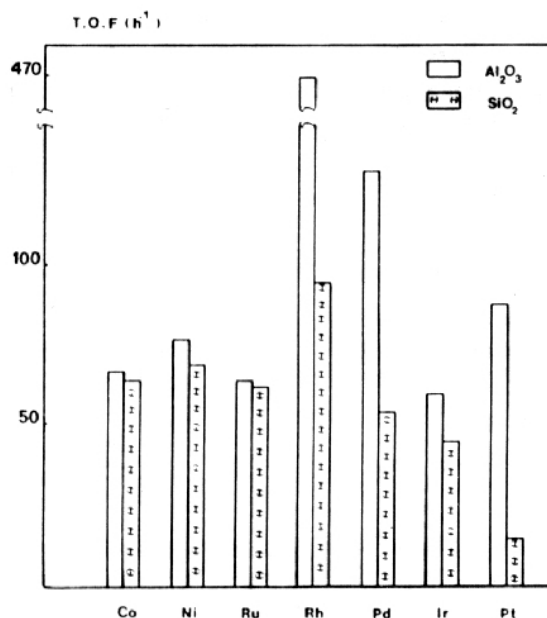
**Tabela II.5.** Seletividades de compostos contendo carbono em diferentes catalisadores na reforma a vapor do propano (Kolb, 2004).

Seletividade	Catalisador			
	Rh	Pt	Pd	Rh-Pt
S(CO)	30	5	80	62
S( $\text{CO}_2$ )	70	20	12	33
S( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	0	70	5	3
S( $\text{CH}_4$ )	0	6	1	0
S(CO)/S( $\text{CO}_2$ )	0,4	0,2	6,7	1,9

Produção de hidrogênio pela reforma autotérmica do propano foi verificada por Zhang et al (2003) em catalisadores de Ni e Ni-Pd suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A adição de Pd foi responsável por uma diminuição na formação de coque e mantém o catalisador estável durante operação. Além disso, a sinterização do Ni foi suprimida com a adição de Pd.



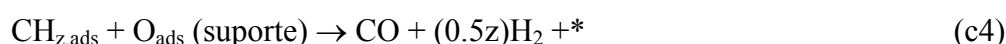
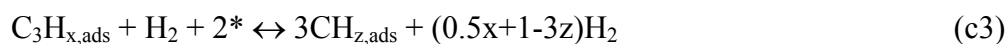
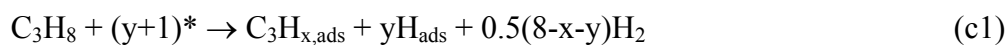
O papel do suporte na reforma seletiva do tolueno, também conhecida como desalquilação pelo vapor, foi estudado por Duprez et al (1982). Comparações foram realizadas entre catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Os resultados apresentados na Figura II.10 mostram que os metais podem ser divididos em dois grupos distintos; sensíveis ao suporte (Pd, Pt e Rh) e não sensíveis ao suporte (Co, Ni, Ru e Ir).



**Figura II.10.** Efeitos do suporte na desalquilação a vapor do tolueno em metais do grupo VIII em 813K (Duprez, 1982).

O efeito do suporte observado nos metais nobres é resultado de uma influência direta do suporte no mecanismo reacional. Na realidade, a reação ocorre através de um mecanismo bifuncional, no qual o suporte é o sítio necessário para ativação da água em grupos hidroxila, enquanto que o metal é o sítio para a quimissorção dissociativa do hidrocarboneto (Grenoble, 1978, Duprez, 1984). Posteriormente, espécies hidroxilas migram para o metal onde reagem com fragmentos  $\text{CH}_z$ , resultantes da dissociação do hidrocarboneto, resultando na formação de óxidos de carbono e hidrogênio. O catalisador possui dois tipos de sítios ativos, um localizado no metal e outro no suporte. O termo “suporte” é de certa forma inadequado neste caso, pois a alumina intervém diretamente no mecanismo reacional. A mais concreta prova desse mecanismo foi obtida por Dydykina et al (1972), em um catalisador  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesse estudo, foi verificado, por medidas de infravermelho, que tolueno reagia com grupos OH

provenientes da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O seguinte mecanismo reacional foi proposto para a reforma do propano (Kolb, 2004):



onde \* representa sítios ativos.

Propileno e metano são possíveis produtos de reações laterais que podem ocorrer de acordo com o mecanismo proposto anteriormente. Formação de propileno se deve à dessorção de espécies C3 formadas durante etapa (c1). A formação de metano pode ser explicada pela hidrogenação de espécies C1 na etapa (c3) ou subsequente hidrogenação do CO (reação conhecida como metanação).

Cabe ressaltar que o mecanismo reacional proposto por Kolb et al (2004) foi obtido a partir de observações de vários autores (Dydykina et al (1972), Grenoble et al (1978), Duprez et al (1984)). No entanto, não foram feitas caracterizações superficiais que comprovassem o mecanismo proposto.

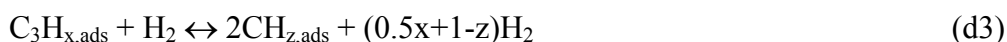
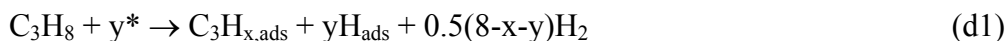
Barbier et al (1993), a partir do esquema cinético, propuseram a seguinte expressão para a frequência de reação (TOF):

$$\text{TOF} = k(S_0^2 \beta D^2 x_m)^{1-n} P_{\text{C}_3\text{H}_8}^n P_{\text{H}_2\text{O}}^m$$

onde  $S_0$  representa a densidade por  $\text{m}^2$  de sítios do suporte,  $\beta$  um parâmetro dependente da forma da partícula,  $D$  é a dispersão do metal,  $x_m$  designa o teor de metal e as pressões parciais de propano e água são representadas, respectivamente, por  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}$  e  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Segundo os autores, o parâmetro  $n$  é próximo de zero e  $m$  próximo de  $1/2$ .

Craciun et al (1998) demonstraram que catalisadores de Pd e Ni suportados em cério são muito mais ativos para a reforma do metano do que catalisadores suportados

em sílica (fator de  $10^4$ ). O mecanismo proposto por estes autores sugere que  $\text{CeO}_2$  transfere oxigênio para o metal e, em contrapartida, é reoxidado pela água. O mecanismo estendido para o propano foi proposto por Kolb et al (2004):



De acordo com a equação (d5), o estado de oxidação do cério superficial depende da pressão parcial de água. Sharma et al (2000) demonstraram que  $\text{CO}_2$  pode também oxidar o cério superficial em temperaturas tão baixas quanto 623K. O ponto principal deste mecanismo origina-se do fato de que oxigênio oriundo do  $\text{CeO}_2$  pode reagir com espécies no metal (equação (d4)). Na literatura existem evidências da transferência do oxigênio da céria para o metal. Diversos autores (Holmgren, 1998, Ciuparu, 2000, Noronha, 2001) observaram que, por medidas de TPD de CO, vários metais suportados em céria dessorvem quantidades significativas de  $\text{CO}_2$ .

### ***II.3.2. Deslocamento de água (“water gas shift”)***

Reação de deslocamento de água tem sido estudada como uma alternativa para a remoção de CO do gás reformado ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), com posterior aplicação nas células a combustível. O gás reformado geralmente contém uma grande concentração de CO, que pode ser significativamente reduzida com a seguinte reação:



A reação é moderadamente exotérmica, resultando em altas conversões termodinâmicas de CO em menores temperaturas. Em aplicações industriais sob operação contínua, a reação de deslocamento é procedida em duas etapas. Catalisadores compostos de óxidos mistos de Fe-Cr são utilizados no primeiro estágio, denominado de

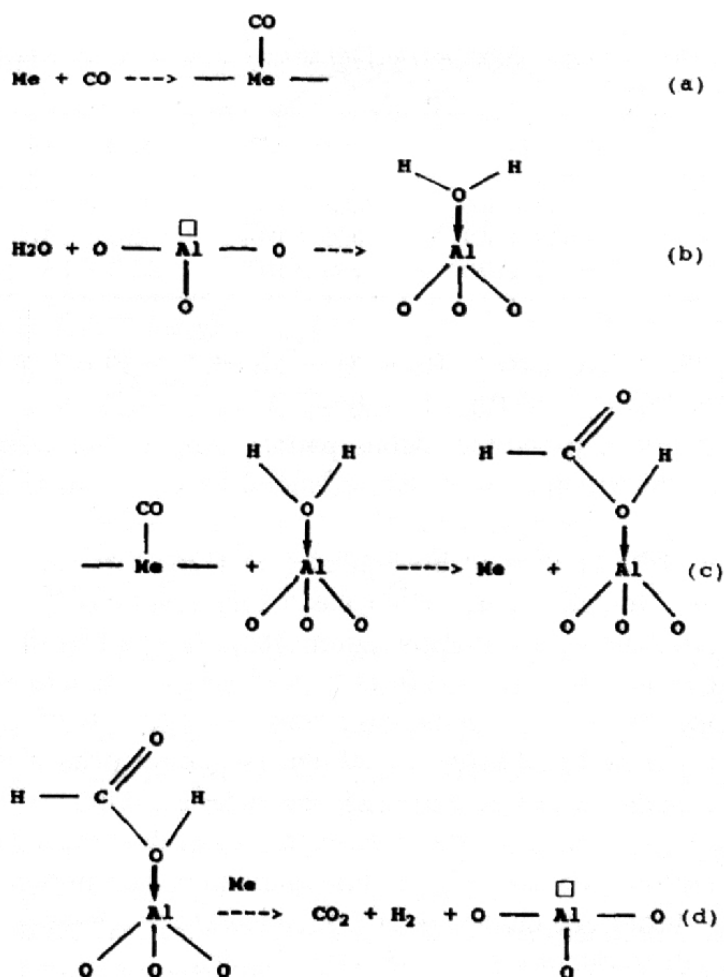
deslocamento em alta temperatura, e em um segundo estágio, em menor temperatura, utilizando catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Choudhary, 2002).

Catalisadores de Co e Ni promovidos com Mo, V e W também são freqüentemente utilizados. Em virtude da necessidade de procedimentos especiais de ativação, estes catalisadores não são aplicáveis para a utilização “on-board” em automotivos, visto as rápidas partidas (“start-ups”) e paradas (“shutdowns”) necessárias para o perfeito funcionamento do veículo. Além disso, são pirofóricos, altamente sensíveis a contaminantes e são mais instáveis em atmosfera oxidante (Utaka, 2003). Por outro lado, metais nobres suportados principalmente em cério, são menos sensíveis e apresentam altas atividades nas condições de processamento (baixas pressões de CO).

Grenoble et al (1981) estudaram a cinética da reação de deslocamento em metais dos grupos VIIB, VIII e IB utilizando uma mistura reacional contendo 31.4 kPa de H<sub>2</sub>O e 24.3 kPa de CO. Para a maioria dos metais estudados suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluindo Pd, a ordem de reação em relação ao CO e H<sub>2</sub>O foram, respectivamente, próximos de zero e 1/2. Nas condições de temperatura e pressão utilizados neste estudo, a superfície metálica está certamente saturada com CO, sendo então observado a ordem zero em relação ao CO. A frequência de reação a 573K dos vários metais suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram a seguinte ordem relativa: Cu, 3810 > Re, 120 > Ru, 60 > Ni, 32 > Pt, 20 > Au, 11 > Fe, 5 > Pd, 4 > Rh, 3 > Ir, 1.

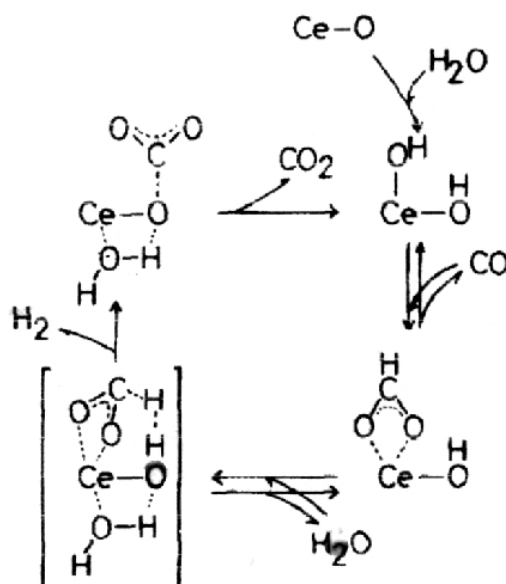
Segundo Grenoble et al (1981), a reação ocorre através de um mecanismo “associativo” (Figura II.11) em que grupos hidroxilas provenientes da dissociação da água no suporte combinam-se com CO adsorvido no metal, formando um intermediário (formato) que é então decomposto em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A proposta desse mecanismo se baseia em medidas de infravermelho. Amenomiya (1979) identificou a presença de íons formato, tanto no deslocamento quanto no deslocamento reverso (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>), como intermediário da reação. Dependendo da direção da reação, íon formato é decomposto em CO e H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Outra importante evidência desse mecanismo foi discutida por Grenoble et al (1981). Utilizando catalisadores de Pt em diferentes suportes, a frequência de reação apresentou a seguinte ordem relativa: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 90 > Pt/SiO<sub>2</sub>, 9 > Pt/C, 1. O metal impregnado na alumina é 10 vezes mais ativo que o mesmo metal depositado em sílica, pois a água é quimissorvida nos sítios ácidos da

alumina. Por outro lado, carbono, um suporte hidrofóbico, confere ao metal uma baixa atividade. O efeito do suporte foi também confirmado por Niwa et al (1982). Utilizando uma mistura com 55 Torr de CO e 26 Torr de H<sub>2</sub>O a 623K, a seguinte ordem de atividade relativa foi obtida: Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,5 > Rh/zeólita Y, 2,5 > Rh/SiO<sub>2</sub>, 2 > Rh/zeólita NaY, 1. Para metais que quimissorvem fracamente CO, como o Au, a atividade será pequena em virtude da baixa concentração das espécies CO-M. Por outro lado, se a interação CO-metal for muito grande, como Rh e Ir, o intermediário CO-M torna-se tão estável que as subseqüentes etapas que levam ao produto são diminuídas. A concentração de CO na superfície metálica deve ser suficiente e a interação CO-metal não deve ser muito forte para permitir que o CO migre em direção dos sítios do suporte.



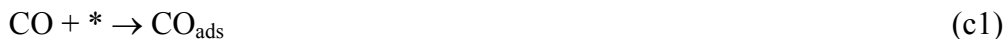
**Figura II.11.** Mecanismo “associativo” proposto para a reação de deslocamento segundo Grenoble et al (1981). Etapas (a) (adsorção de CO) e (d) (dissociação do formato) ocorrem no metal ao passo que as etapas (b) (dissociação da água) e (c) (formação do intermediário) ocorrem no suporte.

Shido et al (1993) investigaram o mecanismo de catalisadores Rh/CeO<sub>2</sub> no deslocamento de água através de medidas de infravermelho. O mecanismo reacional proposto é mostrado na Figura II.12. O catalisador foi primeiramente oxidado com O<sub>2</sub> a 773K por 1 hora, seguido de passagem de He a 773K durante 1 hora e posterior redução com H<sub>2</sub> a 623K por 1 hora. Água foi admitida (1 kPa) por 30 min a 473K, seguido de uma nova passagem de He por 1 hora. Os formiatos foram formados quando uma pressão de 4kPa de CO a 303K foi introduzida. Segundo o mecanismo proposto na Figura II.12, grupos OH quimissorvidos nos íons de Ce reagem com CO na interface metal-cério para formar bidentados. Posteriormente, o formiato bidentado é decomposto em H<sub>2</sub> e carbonato unidentado. As velocidades específicas na decomposição desse formiato foram determinadas através do decréscimo na intensidade das suas bandas relativas no infravermelho. A decomposição do formiato foi afetada consideravelmente pela presença de água: 63% dos formiatos decomporam-se em CO + (-OH) (reação reversa) e 37% em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (reação direta), em vácuo. Quando 0,67 kPa de vapor d'água foi adicionada em conjunto com CO (4 kPa), praticamente 100% dos formiatos decomporam-se em relação à reação direta, sendo que a velocidade específica de decomposição observada foi de 100 vezes maior em comparação com a ausência de água, ou seja, somente a admissão de 4 kPa de CO. Esses resultados sugerem que a etapa limitante da reação é a decomposição do formiato bidentado.



**Figura II.12.** Mecanismo reacional para o deslocamento no catalisador Rh/CeO<sub>2</sub> (Shido, 1993).

Na realidade, a literatura apresenta dois tipos de mecanismos reacionais: o “associativo”, conforme discutido nos parágrafos anteriores, e o “regenerativo”. O mecanismo “regenerativo” foi proposto por Bunluesin et al (1998):



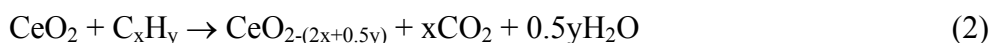
De acordo com este mecanismo, CO adsorve em sítios do metal (\*) e reagem com oxigênio proveniente do cério, que é então reoxidado pela água. Esse mecanismo é suportado por outros autores (Hilaire, 2001, Wang, 2002, Wang, 2003). Bunluesin et al (1998) investigaram a atividade de metais nobres (Pd, Pt e Rh) na reação de deslocamento. As taxas de reação obtidas para estes metais nobres suportados em CeO<sub>2</sub> foram basicamente idênticas. Segundo os autores, este fato deve-se às condições de pressão dos gases e temperatura utilizados nos experimentos, acarretando em uma saturação da superfície com CO. Sendo assim, admitiu-se que a reoxidação da céria ou a transferência de oxigênio da céria é a etapa limitante. A propriedade redox da céria depende fortemente de sua estrutura, visto que o crescimento de cristalitos de céria, formados durante calcinação em altas temperaturas, desativou os catalisadores devido perda irreversível na redutibilidade da céria.

Hilaire et al (2001) realizaram um estudo comparativo da atividade na reação de deslocamento dentre catalisadores metálicos suportados em céria. Utilizando uma mistura contendo 24 Torr de CO e 22 Torr de H<sub>2</sub>O, a seguinte ordem de atividade foi proposta: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/CeO<sub>2</sub> > Ni/CeO<sub>2</sub> > Fe/CeO<sub>2</sub> > Co/CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>. A baixa atividade dos catalisadores de Co e Fe foi atribuída à fraca adsorção de CO por parte destes metais. Adicionalmente, para o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>, foram examinadas as ordens reacionais com respeito ao CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. As ordens em CO e H<sub>2</sub>O foram iguais a zero e 1/2, respectivamente, resultados estes que concordam com trabalho anterior (Grenoble, 1981). Para o H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> as ordens foram de -1 e -1/2, respectivamente. Com relação ao hidrogênio, a ordem negativa foi atribuída a uma adsorção competitiva com o CO pelos sítios de Pd. A competição com a água pela oxidação do cério reduzido resulta em ordem negativa para o CO<sub>2</sub>. Em trabalho do mesmo grupo (Wang, 2003) foi

verificado que a adição de Fe na formulação do catalisador Pd/CeO<sub>2</sub> o tornou tão ativo quanto Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo esses autores, a adição de Fe afeta a barreira de transição de oxigênio do cério para o Pd.

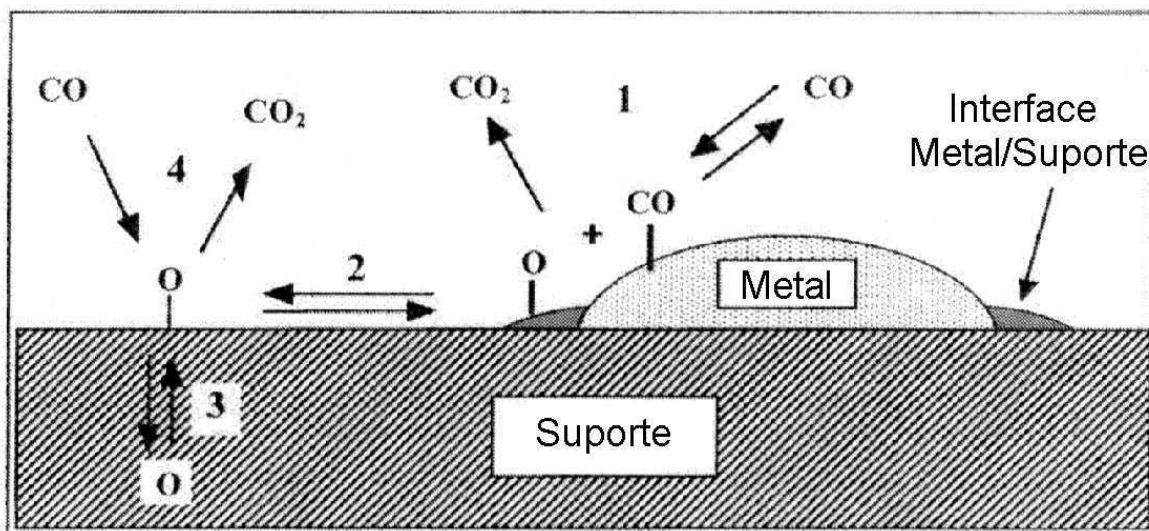
#### ***II.4. Influência da céria***

Óxidos de terras raras têm sido amplamente estudados em catálise como promotores, aumentando a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos suportes. O mais importante composto dentre esses óxidos é certamente o CeO<sub>2</sub> (Trovarelli, 1999). Metais nobres depositados em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são clássicos catalisadores de três vias (“three way”), utilizados para a eliminação de poluentes automotivos (hidrocarbonetos, NO e CO). O desempenho do sistema depende largamente do sinergismo entre o metal nobre e o óxido de cério, sendo que este atua somente como promotor catalítico. A utilização da céria como componente do catalisador de três vias baseia-se nas suas propriedades redox, ocasionando em uma alta capacidade de estocagem de oxigênio (OSC). A alta capacidade de estocagem de oxigênio é resultado da redutibilidade de Ce<sup>4+</sup>, consequência da elevada mobilidade de O<sup>2-</sup> no cristal de cério do tipo fluorita e origina-se da facilidade com que o cério desvia-se de um óxido estequiométrico em óxidos não estequiométricos CeO<sub>2-x</sub>, deficientes em oxigênio. O catalisador é exposto em composições ar/combustível variáveis, desde condições pobres em oxigênio até o excesso de oxigênio. Neste contexto, o cério tem a habilidade de doar oxigênio estocado em sua rede na região deficiente em oxigênio do ciclo (reações 1-3), enquanto adsorve e estoca oxigênio proveniente do O<sub>2</sub>, NO e H<sub>2</sub>O na outra parte do ciclo (reações 4-6). Essas reações afetam positivamente a conversão dos três maiores poluentes (CO, HC e NO) em condições tipicamente encontradas na operação de um catalisador de três-vias (Trovarelli, 1999, Descorme, 2002, Luo, 2002).





A presença de metais nobres aumenta a transferência de oxigênio do “bulk” para a interface metal-suporte, conforme esquema representado na Figura II.13 (Descorme, 2002).



**Figura II.13.** Mecanismo de OSC para a reação de oxidação do CO (Descorme, 2002).

De acordo com a Figura II.13, CO é ativado na superfície do metal (1) reagindo com átomos de oxigênio provenientes do suporte ( $\text{CeO}_2$ ). A transferência depende da mobilidade do oxigênio na superfície (2), no “bulk” do óxido (3) e na interface metal-suporte. A oxidação direta no suporte (4) é considerada muito lenta (Descorme, 2002).

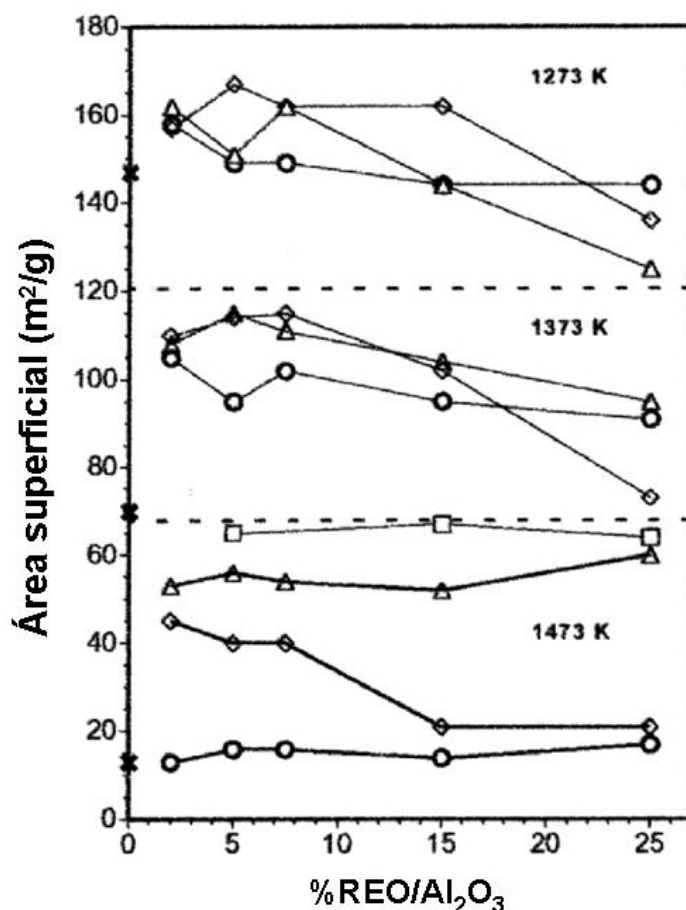
Outras utilizações da céria incluem: reforma de hidrocarbonetos com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , reação de deslocamento de água, craqueamento catalítico e remoção de orgânicos de efluentes líquidos (Damyanova, 2002, Piras, 2005).

As propriedades benéficas do óxido de cério incluem: estabilidade térmica do suporte, dispersão do metal, estocagem de oxigênio e prevenção da formação de coque. Nas próximas subseções serão apresentadas evidências da literatura comprovando os efeitos benéficos do óxido de cério.

#### ***II.4.1. Influência da céria na estabilidade térmica do suporte***

Piras et al (2000) estudaram o efeito da estabilização textural da alumina por parte do cério em condições oxidantes e redutoras. Os resultados mostraram que a estabilização em atmosfera oxidante é efetiva até temperaturas de 1373K, sendo que baixos teores de  $\text{CeO}_2$  (2-5%) se mostraram mais eficazes do que maiores teores (15-25%). Transições entre diferentes estruturas da alumina ( $\gamma$  a  $\alpha$ ) são metaestáveis, sendo que, em temperaturas maiores do que 1300K, a transformação em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é termodinamicamente estável. A razão da estabilização se deve à prevenção da formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que é associada com uma drástica perda de área superficial. Segundo esses mesmos autores,  $\text{CeO}_2$  confere estabilidade a alumina sob condições redutoras, em atmosfera de hidrogênio. A presença de  $\text{Ce}^{3+}$  foi considerada responsável pela estabilização, devido à formação de espécies  $\text{CeAlO}_3$  dispersas na superfície da alumina. Segundo Damyanova et al (2002), cátions  $\text{Ce}^{3+}$  ocupam vacâncias octaédricas nos sítios superficiais da alumina. Ao mesmo tempo, a ocupação desses sítios na alumina pode bloquear a transição de cátions  $\text{Al}^{3+}$  de sítios tetraédricos para octaédricos em altas temperaturas de tratamento, que é a causa da perda de área superficial da alumina em virtude da formação da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, Humbert et al (1995) sugeriram que a formação de  $\text{CeAlO}_3$  ocorre pela difusão de íons  $\text{Al}^{3+}$  em cristais parcialmente reduzidos de  $\text{CeO}_2$ , em virtude do pequeno tamanho de  $\text{Al}^{3+}$  comparado com  $\text{Ce}^{3+}$ , facilitando a dispersão. Por medidas de TPR, foi verificada que em temperaturas acima de 800K a redução promoveu a formação de espécies  $\text{Ce}^{3+}$  na interface alumina/cério, sendo que picos relativos à  $\text{CeAlO}_3$  foram observados nessa região. Piras et al (2005) observaram, por medidas de TEM (microscopia eletrônica de transmissão), a formação de  $\text{CeAlO}_3$  em um catalisador 15%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sob uma mistura 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 1273K e ainda, por medidas de TPR, que um aumento no teor de cério acarretava em maiores dificuldades de redução do  $\text{CeO}_2$  e formação de  $\text{CeAlO}_3$ .

Colussi et al (2004) confirmaram o efeito de estabilização do suporte por parte do cério. Nesse trabalho, foram avaliadas as áreas superficiais da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função da quantidade do promotor (Ce, Pr, Tb e La) e da temperatura de calcinação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura II.14. A estabilização ocorre somente em temperaturas abaixo de 1473K e mais pronunciadamente em baixos teores de  $\text{CeO}_2$ .

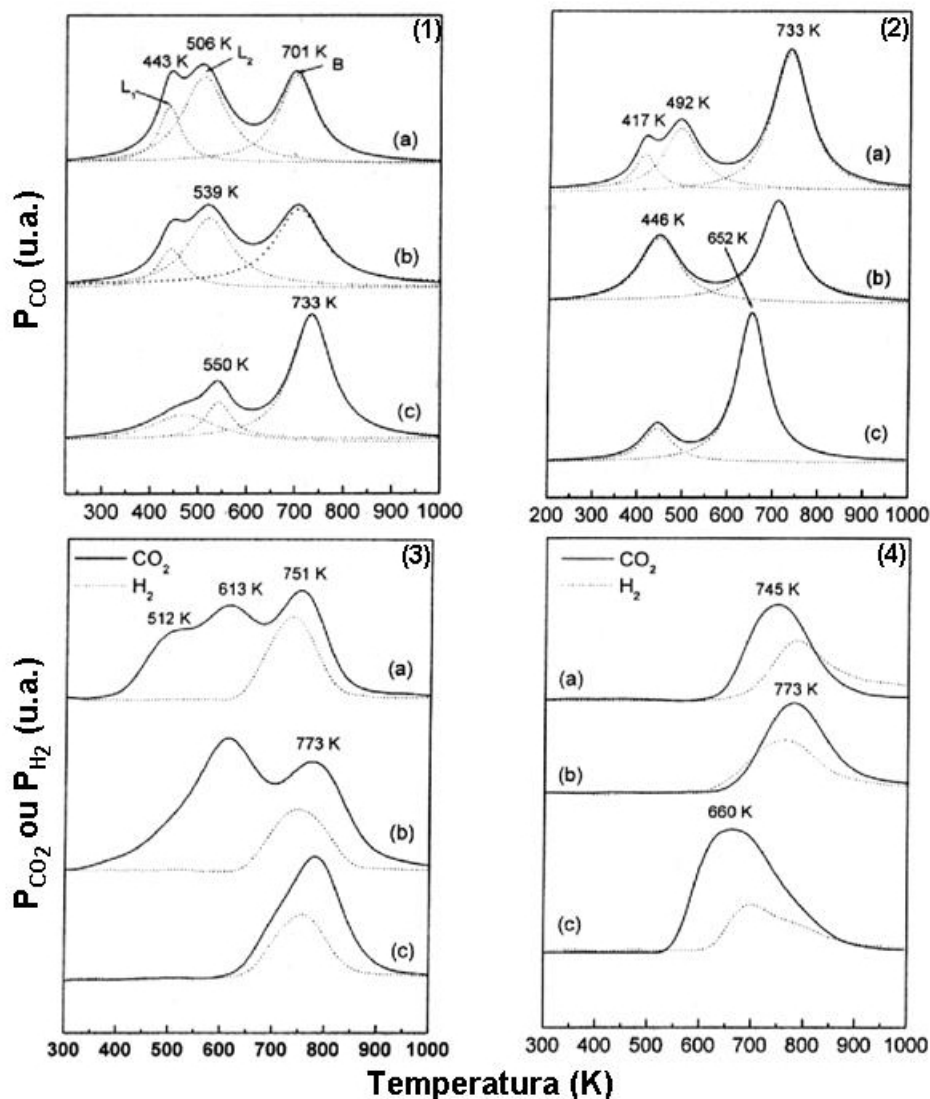


**Figura II.14.** Área superficial da alumina (denotada por (x)) em função do teor do promotor (%REO) e temperatura de calcinação. RE: (○) Ce, (Δ) Pr, (◇) Tb, (□)La. (Colussi, 2004)

#### II.4.2. Influência da céria na prevenção da formação de coque

Monteiro et al (2001) investigaram a adsorção de CO nos sítios de paládio em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com cério através de medidas de TPD. Foram avaliados diferentes catalisadores variando o sal precursor do metal (cloreto, acetilacetonato e nitrato) sendo que, para efeito de comparação, foram também preparados catalisadores sem cério. Os catalisadores foram representados por PdX ou PdCeX, onde X representa o precursor de paládio utilizado (X=Cl, acac ou N). Os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio a 773K e posteriormente, evacuados na temperatura de redução por 1 hora. Pulsos de 1.6 cm<sup>3</sup> de uma mistura 5% CO/He foram admitidos nas amostras, com posterior dessorção com fluxo de Ar (50 ml/min) da temperatura ambiente até 773K, com taxa de aquecimento de 10K/min. Os gases de

saída foram monitorados por espectrometria de massas. A Figura II.15 denota os perfis de TPD de CO obtidos (Figura II.15(1) e Figura II.15(2)), assim como as quantidades de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> dessorvidas durante o TPD (Figura II.15(3) e Figura II.15(4)).



**Figura II.15.** Perfis de TPD de CO (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) e Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)) e quantidades geradas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) e Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)). Nomenclatura utilizada: (a) PdCl ou PdCeCl, (b) Pdacac ou PdCeacac, (c) PdN ou PdCeN. (Monteiro, 2001)

De acordo com a Figura II.15, os perfis de TPD de CO podem ser decompostos em três picos onde L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> e B são atribuídos, respectivamente, a adsorção de CO nas faces Pd (1 0 0), Pd (1 1 1) e Pd (1 1 1), sendo que o símbolo L se refere à ligação linear, enquanto que o símbolo B denota a ligação em ponte (“bridge”). Para os catalisadores PdCl e Pdacac, a formação de CO<sub>2</sub> ocorre sem a formação concomitante

de H<sub>2</sub> na faixa de 500-700K. Nessa região, o CO<sub>2</sub> formado é advindo da reação de desproporcionamento ( $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_s$ ). No pico de maior temperatura (T=650-750K), a formação de CO<sub>2</sub> foi atribuída à reação de deslocamento de água entre o CO adsorvido e grupos OH advindos da alumina, visto que hidrogênio é formado concomitantemente com CO<sub>2</sub> nessa região. Para os demais catalisadores (PdN, PdCeacac, PdCeCl e PdCeN) a formação de CO<sub>2</sub> foi relacionada somente com a reação de deslocamento de água. Cabe ressaltar que a reação de desproporcionamento está intimamente relacionada com a deposição de coque. De acordo com os resultados obtidos, não foi verificada a reação de desproporcionamento para nenhum dos catalisadores contendo cério. Provavelmente, a ocorrência da reação de desproporcionamento está relacionada com a natureza dos sítios de Pd superficiais (Tabela II.6).

**Tabela II.6.** Proporção de espécies de CO adsorvidas de acordo com perfis de TPD (Monteiro, 2001).

Catalisador	Dispersão (%)	CO linear (%)		CO ponte (%)	Relação B/L
		L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	B	
PdCl	54	15,8	45,0	39,2	0,64
Pdacac	53	6,2	48,5	45,3	0,83
PdN	17	3,8	19,2	77,0	4,42
PdCeCl	26	9,6	27,1	63,3	1,72
PdCeacac	47	-	10,0	90,0	1,32
PdCeN	42	-	19,0	81,0	4,25

Para os catalisadores que não apresentaram reação de desproporcionamento, exceto para o PdCeCl, a baixa formação de coque pode ser atribuída a baixa porcentagem de espécies lineares em Pd (1 0 0), representada por L<sub>1</sub>. Além disso, esses catalisadores possuíam os maiores valores da relação B/L, onde L representa todas as ligações lineares (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>). Em vista destas observações pode-se inferir que o CeO<sub>2</sub> e a natureza do sal precursor de Pd alteram a distribuição e proporção de orientações cristalográficas de Pd, com conseqüência na formação de coque.

Rieck et al (1987) estudaram a influência da interação Pd-CO na dispersão de catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub>. Neste estudo foi verificada a ocorrência da reação de desproporcionamento. De acordo com os autores, a relação B/L cresce com a diminuição da dispersão, conforme reportado por Monteiro et al (2001) para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Noronha et al (2001) observaram a reação de desproporcionamento em um catalisador PdCeCl, utilizando medidas de TPD-CO. Devido a alta quantidade de CO<sub>2</sub> formado, não foi descartada também a hipótese da reação de CO com o oxigênio “bulk” proveniente do cério, visto a sua alta capacidade de estocagem de oxigênio (OSC). A diferença básica entre o catalisador PdCeCl preparado por Monteiro et al (2001) e Noronha et al (2001) reside no método de preparação do sistema CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador preparado por Monteiro et al (2001) utilizou o método de ancoragem, que permite um melhor recobrimento da alumina, enquanto que, a preparação realizada por Noronha et al (2001) baseou-se na técnica de impregnação úmida. No entanto, Noronha et al (2001) apresentaram apenas o perfil qualitativo do TPD, sem maiores detalhes sobre a distribuição dos sítios de Pd.

Trimm (1999) reportou que a adição de cério em catalisadores de reforma (Ni ou metais nobres) favorece a gaseificação do carbono depositado na superfície, em virtude da grande adsorção da água por parte do cério.

#### ***II.4.3. Influência da céria na dispersão e estado de oxidação do metal***

Craciun et al (2002) estudaram a influência do cério na estrutura e dispersão de Pd na alumina, através de medidas de difração de raios X (DRX) e infravermelho (FTIR) de CO adsorvido. A terminologia dos catalisadores preparados, assim como o diâmetro dos cristalitos de Pd calculados, estão apresentados na Tabela II.7. O suporte CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado por impregnação úmida e posteriormente tratado com oxigênio por 12 horas a 773K (designado por “ox”) ou tratado com hidrogênio por 12 horas a 773K (designado por “red”). O metal foi adicionado através de uma nova etapa de impregnação úmida utilizando uma solução de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Tabela II.7.** Preparação dos catalisadores e tamanho das partículas de Pd (Craciun, 2002).

Catalisador	Precursor de cério	d (nm) Pd (1 1 1)
PdCeN <sub>ox</sub>	Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	<2
PdCeN <sub>red</sub>	Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	9
PdCeA <sub>ox</sub>	Ce(O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> )	<2
PdCeA <sub>red</sub>	Ce(O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> )	20,2

De acordo com os resultados, o diâmetro dos cristalitos de Pd quando suportado em CeN<sub>ox</sub> é aproximadamente 2 nm, enquanto suportado em CeN<sub>red</sub> apresentou maiores diâmetros ( $\cong$ 9 nm). Esse efeito de preparação do sistema CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais pronunciado entre os catalisadores PdCeA<sub>ox</sub> e PdCeA<sub>red</sub> com diâmetros, respectivamente, iguais a 2 e 20,2 nm. Por medidas de DRX foi verificado que a presença de CeO<sub>2</sub> cristalino no catalisador PdCeA<sub>ox</sub> favorece a dispersão do metal em detrimento do catalisador PdCeA<sub>red</sub>, que apresentou menores quantidades de CeO<sub>2</sub> cristalino. A redução nos catalisadores propiciou a formação de espécies CeO<sub>2</sub> amorfas. Kepinski et al (1997) atribuíram mudanças estruturais no catalisador Pd/CeO<sub>2</sub> em atmosfera redutora a decoração de partículas de Pd no CeO<sub>2</sub> cristalino e uma expansão dos parâmetros de rede do Pd. Graham et al (1997), por sua vez, atribuíram esse efeito a um recobrimento das partículas de Pd pelo CeO<sub>2</sub>, quando o catalisador foi exposto a altas temperaturas em atmosfera redutora por um longo tempo de exposição.

Como reportado por outros autores (Monteiro, 2001, Rieck, 1987), a razão ponte/linear também foi utilizada por Craciun et al (2002) para avaliar o grau de aglomeração das partículas de Pd. Os catalisadores foram avaliados por infravermelho (FTIR) após adsorção de CO em 298K. Anteriormente a etapa de adsorção de CO, os catalisadores sofreram um pré-tratamento em vácuo por 1 h a 673K, para remoção de água adsorvida e posterior redução in situ por 2 h a 473K. A Tabela II.8 denota todas as espécies obtidas e seus respectivos comprimentos de onda no infravermelho.

**Tabela II.8.** Sumário das bandas no infravermelho de espécies Pd-CO (Craciun, 2002).

Espécie	Estrutura	Bandas no infravermelho (cm <sup>-1</sup> )
1	Pd <sup>2+</sup> - CO linear	2140, 2145, 2149
2	Pd <sup>+</sup> - CO linear	2104, 2107, 2112
3	Pd <sup>0</sup> - CO linear	2039, 2058, 2060, 2080, 2082
4	Pd <sup>0</sup> - CO - Pd <sup>0</sup> condensado	1976, 1980, 1981
5	Pd <sup>0</sup> - CO - Pd <sup>0</sup> isolado	1912, 1930, 1934, 1946
6	(Pd <sup>0</sup> ) <sub>3</sub> - CO	1848

Os resultados confirmaram uma relação entre a razão ponte/linear e a dispersão do metal. O catalisador PdCeA<sub>ox</sub> apresentou maiores bandas relativas à ligação em ponte do que o catalisador PdCeN<sub>ox</sub>, visto que por DRX não foi possível detectar o tamanho das partículas de Pd nestes dois catalisadores. Por fim, os catalisadores foram avaliados na reforma do metano e a ordem de atividade encontrada (PdCeN<sub>ox</sub> > PdCeA<sub>ox</sub> >> PdCeA<sub>red</sub>) foi proporcional à dispersão dos catalisadores avaliados por DRX e FTIR.

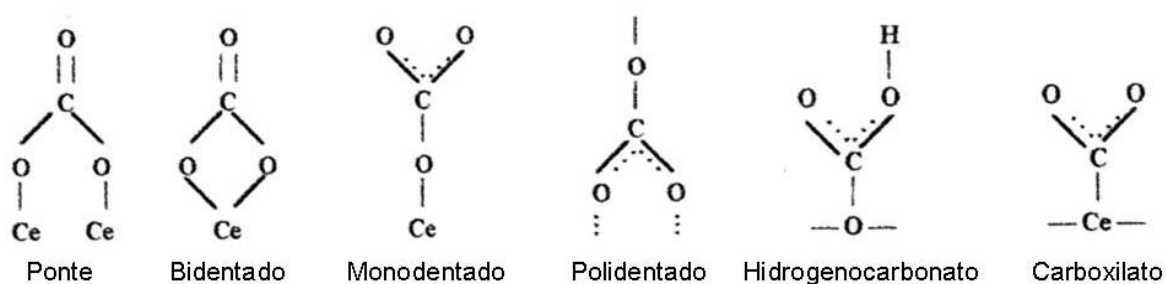
Summers et al (1979) avaliaram a interação do cério com metais nobres, em especial Pd e Pt suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A dispersão do catalisador Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco decresceu com um aumento no teor de cério, mas para o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dispersão se manteve constante em altos teores com um pequeno acréscimo apenas em teores próximos de 5% de CeO<sub>2</sub>. Um posterior tratamento térmico em O<sub>2</sub> por 6 h a 1173K acarretou em um decréscimo significativo na dispersão para o catalisador de Pt. A queda na dispersão para o catalisador de Pd foi levemente moderada.

Conforme discutido na seção II.2.1, vários autores (Shyu, 1988, Farrauto, 1995, Groppi, 1999) demonstraram, por medidas de TG, que a adição de CeO<sub>2</sub> ao sistema Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mantém o Pd em estado oxidado. Segundo Damyanova et al (2003), a sinterização do paládio metálico é mais pronunciada do que o paládio no seu estado oxidado.



#### II.4.4. Interação da céria com CO e CO<sub>2</sub>

Appel et al (1998) e Binet et al (1999) estudaram a interação de CO<sub>2</sub> com CeO<sub>2</sub> através de medidas de infravermelho (FTIR). A Figura II.16 e a Tabela II.9 denotam as diferentes espécies carbonatadas, assim como suas respectivas bandas no infravermelho.



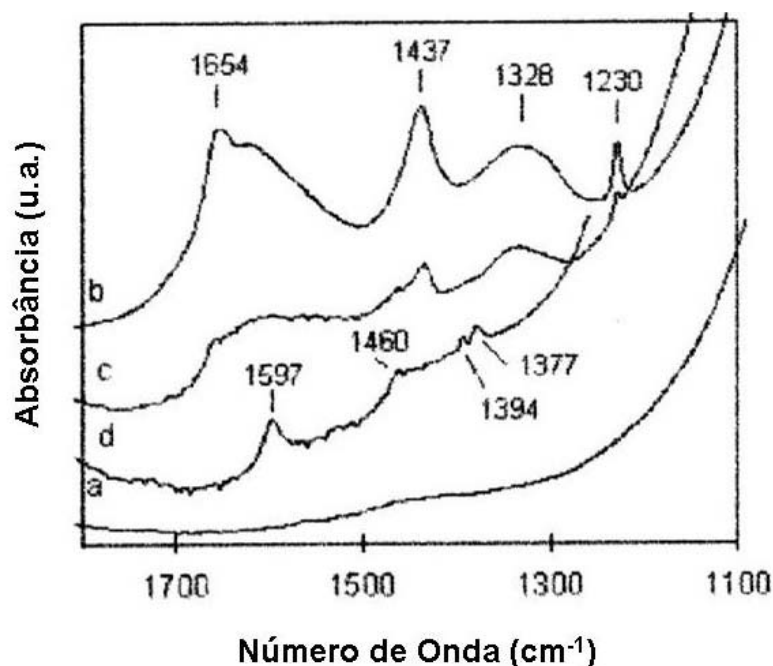
**Figura II.16.** Representação das diferentes espécies carbonatadas (Appel, 1998, Binet, 1999)

**Tabela II.9.** Localização das bandas referentes às diferentes espécies carbonatadas durante adsorção de CO<sub>2</sub> (Appel, 1998, Binet, 1999).

Espécie	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )
Hidrogenocarbonato	1042, 1393, 1608
Carboxilato	1410, 1560
Ponte	1135, 1736
Monodentado	1351, 1504
Bidentado	1014, 1289, 1567
Polidentado	1066, 1353, 1462

Appel et al (1998) investigaram a força de adsorção dessas espécies através de medidas de infravermelho para o catalisador CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador foi primeiramente oxidado em 673K por 1 hora, com posterior evacuação nesta temperatura (10<sup>-8</sup> Torr) por 2 horas e, por fim, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. O catalisador foi exposto então ao CO<sub>2</sub> por 1 hora em 11 Torr na temperatura ambiente. Etapas adicionais envolveram uma posterior dessorção por 1 hora a 373K sob vácuo, resfriamento até a temperatura ambiente e análise por infravermelho. O procedimento

de dessorção foi repetido utilizando uma temperatura de 623K por 30 minutos. Os espectros de infravermelho obtidos são mostrados na Figura II.17.



**Figura II.17.** Espectros de infravermelho da adsorção de  $\text{CO}_2$  no catalisador 14%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Curva (a) obtida após evacuação inicial da superfície, curva (b) após adsorção de  $\text{CO}_2$  e dessorção em temperatura ambiente, (c) e (d) após evacuação final em 373K por 1 hora e evacuação final em 623K por 30 minutos, respectivamente (Appel, 1998).

O tratamento inicial (Figura II.17 (a)) evidencia a ausência de espécies carbonatadas na superfície do cério. A adsorção de  $\text{CO}_2$  (Figura II.17 (b)) proporcionou a formação de diferentes espécies carbonatadas, com bandas em 1230, 1328, 1437 e  $1654\text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente, as evacuações em diferentes temperaturas (Figuras II.17 (c) e II.17 (d)) não foram suficientes para remover todas as espécies carbonatadas da superfície do  $\text{CeO}_2$ , evidenciando bandas características em 1377, 1399, 1460 e  $1597\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas podem ser atribuídas principalmente à carbonatos bidentados e polidentados. Posteriormente, foram realizadas medidas de TPD de  $\text{CO}_2$  neste catalisador e os resultados mostraram-se de pleno acordo com o observado por infravermelho. Os carbonatos foram estáveis na superfície catalítica, mesmo após dessorção com He em temperaturas próximas de 1000K.

Hilaire et al (2001) investigaram a influência de carbonatos na reação de deslocamento de água em catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>, através de medidas de infravermelho. A eliminação de carbonatos foi atingida através da oxidação da amostra em O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O em 673K por 10 minutos, após adsorção de CO em 673K. Segundo esses autores, o carbonato é estável apenas na céria reduzida e facilmente decomposto por oxidação. É bem provável que carbonatos presentes na superfície possam limitar a taxa da reoxidação de céria, intervindo no decréscimo de sítios ativos disponíveis nas reações de reforma e deslocamento, visto que de acordo com os mecanismos reacionais propostos nas seções II.4.1 e II.4.2, a reoxidação do cério faz parte destes mecanismos ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + \text{H}_2$ ). Por estes motivos, neste trabalho, catalisadores contendo cério serão tratados de maneira diferenciada no que se refere ao pré-tratamento, conforme será abordado em capítulo posterior.

Binet et al (1999) estudaram a influência do CO na superfície do cério por medidas de infravermelho. Foram identificadas bandas características em 1599 e 1248 cm<sup>-1</sup>, referentes, respectivamente, à formação de formatos monodentados e bidentados. Cabe ressaltar que formatos são intermediários na reação de deslocamento de água, conforme discutido na seção II.4.2.

## III.1. Metodologia

### III.1.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados por Monteiro (1997) em trabalho desenvolvido no Núcleo de Catálise (NUCAT) da UFRJ. Neste trabalho, foi estudada a atividade destes catalisadores na oxidação do CO. Posteriormente, Guimarães (2001), em sua tese de mestrado, utilizou estes catalisadores na oxidação total do propano. Os resultados promissores deste estudo serviram de estímulo para a utilização destes catalisadores na reforma autotérmica do propano, aliado a resultados da literatura que sugerem alta atividade dos catalisadores de Pd suportados em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na reação em questão.

Para o preparo dos catalisadores foi utilizada uma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AL-3916P-Engelhard Corp., 208  $\text{m}^2/\text{g}$  e 0,47 $\text{cm}^3/\text{g}$ ) previamente calcinada a 823K por 16 horas em mufla aerada, utilizando uma taxa de aquecimento de 2K/min. Posteriormente, uma solução de  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  (Aldrich Corp.) em tolueno (Vetec, 99% P.A.) foi preparada por refluxo com agitação, por 3 horas, na temperatura de ebulição do solvente. O sistema  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi preparado adicionando a solução de cério em tolueno à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , previamente calcinada, através de reações das hidroxilas superficiais da alumina com o acetilacetato de cério ( $\text{Ce}(\text{acac})_3$ ) em técnica descrita como ancoragem, obtendo um suporte com teor de cério próximo da monocamada (18% em peso de  $\text{CeO}_2$ , 193  $\text{m}^2/\text{g}$  e 0,40  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Após o processo de ancoragem, a amostra foi filtrada a quente e lavada com tolueno e água destilada, seguido de posterior secagem em estufa a 393K por 18h e calcinação a 673K por 4 horas, utilizando para tal fim uma taxa de aquecimento de 1K/min. O processo global de preparação do suporte  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ancoragem, filtração, secagem e calcinação) foi realizado em 6 etapas devido a baixa solubilidade do  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  em tolueno.

Foram preparados três catalisadores com 1% em peso de paládio suportados em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , variando o precursor do metal. Os precursores utilizados foram  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{PdCl}_2$ , obtendo assim os catalisadores denominados respectivamente como: PdCeacac, PdCeN e PdCeCl. O catalisador PdCeacac foi preparado utilizando o método

de impregnação úmida. Tolueno foi usado para dissolver Pd(acac)<sub>2</sub> e o sistema posteriormente filtrado, enquanto que os catalisadores PdCeN e PdCeCl foram preparados através de impregnação seca, utilizando soluções de HCl e HNO<sub>3</sub> para dissolver, respectivamente, PdCl<sub>2</sub> e Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Por fim, as amostras foram secas em mufla a 393K por 18 horas e calcinadas a 773K por 4 horas.

Adicionalmente, foram preparados catalisadores de Pd suportados apenas na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente calcinada. O restante do processo de preparação seguiu o descrito no parágrafo anterior e os catalisadores foram denominados como: Pdacac, PdN e PdCl. A Tabela III.1 mostra a quimissorção de CO e a dispersão metálica mensurada por quimissorção de H<sub>2</sub> usando a técnica volumétrica (Monteiro, 2001).

**Tabela III.1.** Resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO.

Catalisador	Teor metálico (%)	Quimissorção Volumétrica			
		H <sub>2</sub> ( $\mu$ mol/mg Pd)	CO ( $\mu$ mol/mg Pd)	Razão CO/H <sub>2</sub>	D <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
PdCl	0,99	2,38	3,46	1,45	51
Pdacac	0,94	2,39	4,57	1,91	51
PdN	1,04	0,74	1,01	1,37	16
PdCeCl	0,91	1,19	1,73	1,45	25
PdCeacac	0,93	2,36	4,61	1,95	50
PdCeN	0,99	1,72	1,83	1,06	37

### III.1.2. Testes Catalíticos

Anteriormente às reações propriamente ditas, os catalisadores sofreram um pré-tratamento de maneira diferenciada em relação à presença de cério. Os catalisadores contendo céria foram primeiramente tratados com uma mistura de 5% O<sub>2</sub>/He para eliminação de possíveis espécies carbonatadas adsorvidas na superfície do CeO<sub>2</sub>, devido à exposição na atmosfera. O tratamento com 5% O<sub>2</sub>/He foi realizado sob uma taxa de aquecimento de 10K/min desde a temperatura ambiente até 673K, permanecendo neste patamar por 60 min. Posterior etapa de limpeza da superfície foi realizada com He puro

na temperatura de 773K com 90 min de patamar. Uma rampa de aquecimento de 673 a 773K na taxa de 10K/min foi utilizada nesta etapa. A próxima etapa, redução do catalisador, consiste na passagem de H<sub>2</sub> puro em 773K por 60 min. Vale ressaltar que os catalisadores na preparação não sofreram redução, sendo esta realizada exclusivamente no pré-tratamento. Por fim, as amostras sofreram um tratamento com He puro em 773K por 30 min. As amostras foram posteriormente resfriadas até a temperatura ambiente em atmosfera de He antes do início da reação.

Para os sistemas sem cério foi suprimida a etapa de oxidação inicial, sendo o restante do pré-tratamento idêntico ao descrito anteriormente.

### III.1.2.1. Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Medidas de TPSR foram realizadas em uma unidade multipropósito equipada com um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). A intensidade dos sinais das massas 2, 28, 29, 32 e 44, com relação, respectivamente, à H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, foi monitorada continuamente. O apêndice 1 apresenta as calibrações efetuadas para a quantificação por espectrometria de massas.

Foi utilizado um reator de quartzo em forma de U com fluxo descendente contendo o leito catalítico. Pelo fato da reação inicial de oxidação ser extremamente exotérmica, o leito catalítico foi preparado com cerca de 25 mg do catalisador diluído em 250 mg de vidro moído, visando evitar formação de ilhas de calor (“hot spots”). A temperatura do leito foi medida através do acoplamento externo de um termopar conectado a um controlador de temperatura (Therma TH 2031). A vazão total dos reagentes em todos os experimentos foi de 150 ml/min. Dispõem-se de um controlador de vazão de 4 canais (MKS 247) acoplado a unidade reacional. Nos experimentos contendo água na composição de entrada foi utilizado um saturador, sendo sua temperatura controlada por um banho termostaticado (Polystat). Para tal objetivo, foram utilizados os dados de pressão de vapor de água em função da temperatura (Perry, 1999), mostrados no apêndice 2.

A mistura reacional de entrada consistiu de 0,5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e 0,5R% O<sub>2</sub> diluídos em He, onde R é definido como a razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. O valor de R foi variado desde uma

condição subestequiométrica ( $R=1$ ) até a condição estequiométrica da reação ( $R=5$ ). Experimentos adicionais com água na composição de entrada foram denotados por S, onde S representa a relação molar  $H_2O/C_3H_8$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de 10K/min para todos os experimentos.

### III.1.2.2. Testes de Estabilidade

Para verificar a estabilidade dos catalisadores no decorrer de 48h em uma dada temperatura (“time on stream”), foi utilizado um reator com fluxo descendente em forma de U, contendo a mesma massa utilizada no TPSR, ou seja, 25 mg do catalisador diluídos em 250 mg de vidro moído. Os gases de saída foram analisados com um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-17A) e os cálculos baseados em relação à injeção da carga não reagida (bypass). As injeções foram feitas em intervalos de aproximadamente 1h. Um termopar acoplado a um programador de temperatura (Therma TH 2031) registrou a temperatura no leito catalítico. O tratamento e a mistura reacional de entrada seguiram o mesmo padrão do TPSR. As condições da análise cromatográfica são mostradas na Tabela III.2.

**Tabela III.2.** Condições cromatográficas utilizadas.

Tipo de detector	TCD e FID
Tipo de coluna	Haye Sep D 100/120 # (21ft; 1/8 D.E.)
Temperatura do detector	473K
Temperatura do injetor	523K
Temperatura inicial do forno	308K
Temperatura final do forno	493K
Taxa de aquecimento	30K/min
Tempo inicial	8 min
Tempo de patamar	18 min
Gás de arraste	He (25 ml/min)

## III.2. Caracterização dos Catalisadores

### III.2.1. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A interação de espécies gasosas com a superfície catalítica e a formação e estabilidade de espécies superficiais nas condições reacionais foram investigadas com intuito de estabelecer um mecanismo reacional para a reforma autotérmica nos diferentes catalisadores.

As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução  $4\text{ cm}^{-1}$  e detector MCT-A), equipado com um acessório de reflectância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 1073K e janelas de ZnSe. As amostras, sem diluição ou empacotamento, foram tratadas *in situ*.

Os catalisadores sofreram pré-tratamento *in situ* de maneira diferenciada em relação à presença do cério. Para o Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>/He a 673K por 60 min, seguido de He a 773K por 90 min, redução com H<sub>2</sub> a 773K por 60 min e nova passagem de He a 773K por 30 min, enquanto para o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi suprimida a etapa de oxidação. Após o pré-tratamento das amostras, a mistura reacional (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=2,5) foi introduzida na câmara na temperatura final do pré-tratamento (773K), sendo todos os espectros obtidos nesta temperatura. As medidas de DRIFTS foram realizadas sob condições estáticas e dinâmicas. Para a etapa dinâmica, O<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> foram admitidos e medidas realizadas sob fluxo constante da mistura reacional (30 ml/min). No modo estático, os gases foram introduzidos e em seguida, a câmara foi fechada e leituras (100 scans) foram realizadas em intervalos de tempo definidos. Os espectros das respectivas amostras após o pré-tratamento foram usados como referência.

### III.2.2 Termodesorção programada (TPD) de propano

Um quadrupolo de espectrometria de massas (Balzers Prisma – QMS 200) acoplado a um sistema computadorizado de dados foi utilizado para o monitoramento da resposta dos diferentes componentes. Intensidades das diferentes fragmentações: 2, 18,



28, 29, 32 e 44 foram utilizadas na quantificação de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Anteriormente ao TPD de propano propriamente dito, os catalisadores foram submetidos ao pré-tratamento padrão, conforme descrito na seção III.1.2. Propano (1%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He) foi admitido sob fluxo contínuo (50 ml/min) nas amostras na temperatura de 773K por 30 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada sob atmosfera de 1%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He até a temperatura ambiente e He puro foi introduzido durante 1h, visando eliminação de compostos fracamente adsorvidos. A partir disso, foi iniciado o aquecimento do sistema, desde a temperatura ambiente até 773K, sob fluxo de He puro ou 5%O<sub>2</sub>/He, adotando-se uma taxa de aquecimento de 10K/min.

### III.2.3 Difração de raios X *in situ* (DRX)

Além de avaliar as diferentes estruturas cristalinas, pretende-se avaliar possíveis modificações no diâmetro dos cristalitos com o “envelhecimento” dos catalisadores, visando a detecção de possível sinterização dos cristalitos.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre (CuK $\alpha$   $\lambda$ =1.5488 Å). O intervalo angular de 10-80° foi varrido com passos de 0,02°, utilizando um tempo de contagem de 10s por passo. Os tamanhos dos cristalitos de céria (referente ao plano (1 1 1) da estrutura fluorítica de CeO<sub>2</sub>), de paládio metálico (referente ao plano (1 1 1)) e de óxido de paládio (referente ao plano (1 0 1)) foram determinados usando a equação de Scherrer, com os valores da largura a meia altura do pico de maior intensidade (“FWHM” – full width at half maximum) do CeO<sub>2</sub>, PdO e Pd localizados em 2 $\theta$ =28,5, 33,9 e 40°, respectivamente:

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $k$  é um fator de forma da partícula (0,9 para partículas cúbicas),  $\beta$  é a largura corrigida a meia altura do pico de difração (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi determinado considerando a seguinte relação:

$$\beta = (B_{\text{obs}}^2 - b^2)^{1/2}$$

onde  $B_{\text{obs}}$  é a largura observada a meia altura e  $b$  é a largura a meia altura do padrão interno, no caso  $\text{CeO}_2$  (Sigma Aldrich,  $<5\mu\text{m}$ ). O difratograma do  $\text{CeO}_2$  utilizado como padrão está apresentado no Apêndice 3.

Os catalisadores foram tratados conforme descrito em seção anterior (III.1.2) e a reação procedida com uma relação molar  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  de 2,5. Medidas *in situ* foram realizadas após cada etapa do pré-tratamento e após intervalos pré-definidos da reação (1, 3, 8 e 20h) com todos os difratogramas recolhidos em 773K, com exceção do catalisador fresco. Um tratamento convencional dos resultados não é eficaz nesse caso, visto que as reflexões características dos diferentes compostos se interpõem no difratograma. Sendo assim, o refinamento dos difratogramas foi realizado mediante o método de Rietveld, visando diferenciar as contribuições de cada composto cristalino na amostra.

#### III.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV visível (DRS)

As análises de DRS visam determinar os estados químicos de Pd e céria presentes nas amostras após “envelhecimento” por 48h em diferentes condições reacionais ( $R=2,5$  e  $S=6$ ) e posterior comparação com o catalisador fresco.

As análises de espectroscopia de reflectância difusa foram realizadas utilizando um equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Marins. Os resultados foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm (UV-vis). As amostras não sofreram nenhum tipo de tratamento, sendo a leitura dos catalisadores “envelhecidos” realizada imediatamente após a retirada da amostra da unidade reacional. As amostras foram diluídas na proporção 1:5 em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para evitar reflexão especular.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi usada como referência para todas as amostras.

### **III.2.5 Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Experimentos de TG foram realizados visando avaliar mudanças na superfície catalítica e possível formação de coque nos catalisadores.

Análises de TG e DTA foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments SDT 2960. Primeiramente, foi utilizado fluxo de N<sub>2</sub> nas amostras até 1073K, na taxa de 10K/min. Posteriormente, a amostra foi resfriada em vácuo e nova rampa de aquecimento até 1073K utilizando O<sub>2</sub> foi realizada. As amostras não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento anteriormente às análises e foram “envelhecidas” durante 2 ou 48h na condição R=2,5, com exceção da amostra denominada “fresca”.

A literatura é escassa no que se refere à reforma autotérmica de hidrocarbonetos, em especial o propano. Alguns autores (Ribeiro, 1994, Van den Beld, 1995, Van Giezen, 1999) têm reportado a alta dependência dos parâmetros cinéticos para a reação de oxidação com as condições de reação e concentração dos produtos formados. No entanto, não está estabelecido um mecanismo de oxidação e as diferentes condições reacionais empregadas nos estudos impedem uma adequada comparação entre os resultados. Os diferentes trabalhos na literatura reportam-se, na maioria dos casos, ao metano e os mecanismos disponíveis na literatura para o propano são apenas uma extensão dos mecanismos propostos para o metano, sem caracterizações superficiais que realmente comprovem o mecanismo proposto para o propano e, além disso, não há uma conclusão geral sobre a forma de Pd mais ativa para a reação em questão. Dados comparativos na literatura sobre a influência de diferentes precursores de Pd na atividade catalítica para a reforma autotérmica do propano são bastante escassos, indicando somente uma menor atividade para catalisadores de Pd preparados a partir de precursores contendo cloreto em sua formulação.

Diante deste contexto, o objetivo principal deste trabalho é o estudo da reforma autotérmica em catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visando a produção de hidrogênio. Pretende-se estudar, em um primeiro momento, a influência da estequiometria reacional com intuito de maximizar a produção de hidrogênio e, adicionalmente, buscar a minimização da quantidade de CO formado (maiores valores da relação H<sub>2</sub>/CO), visto que, de acordo com o reportado em capítulo anterior, CO é o principal envenenador das células a combustível que operam em baixa temperatura. Nesse ínterim, foi verificada a influência dos produtos no mecanismo reacional, visando um maior esclarecimento sobre o fenômeno de inibição reportado na literatura, principalmente no que se refere à presença de água na reação de oxidação. Com respeito ainda à adição de água, foi estudada sua influência na seletividade em relação ao CO formado e, também, o efeito sobre a produção de hidrogênio. Adicionalmente, foi avaliado o papel do cério na produção de hidrogênio e no mecanismo reacional, em especial no que tange as reações contendo vapor d'água. O efeito de diferentes precursores de Pd foi avaliado na produção de hidrogênio e maximização da relação H<sub>2</sub>/CO. A estabilidade dos catalisadores também foi avaliada. Caracterizações *in situ* foram realizadas visando o entendimento do mecanismo reacional do sistema em questão e possíveis modificações na estrutura cristalina.

### IV.1. Estudo Termodinâmico

Cálculos de equilíbrio são importantes para estabelecer os limites das concentrações de produtos como função de temperatura, pressão e composição sem informações a respeito da especificidade das reações ou performance de catalisadores, sendo extremamente útil sua utilização anteriormente a análise da performance catalítica.

Os perfis de concentração foram calculados baseados no princípio dos multiplicadores de Lagrange (Smith, 2000), utilizando a hipótese de gás ideal (pressões baixas e temperaturas relativamente elevadas). Neste procedimento, a questão de quais reações químicas estão envolvidas não entra diretamente em quaisquer das equações, mas a escolha de um conjunto de espécies é inteiramente equivalente a escolha de um conjunto de reações independentes entre as espécies. Por isso, ao proceder o cálculo por esta metodologia, é necessário o conhecimento prévio dos possíveis produtos da reação (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Neste caso, a equação a ser resolvida apresenta-se da seguinte forma:

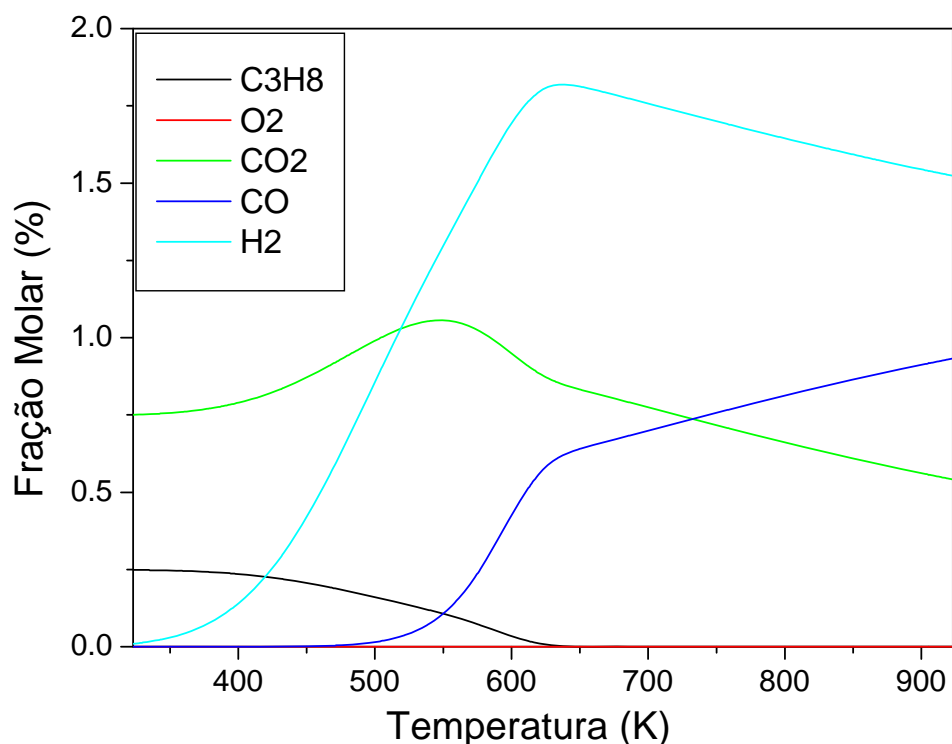
$$\Delta G_{fi} + RT \ln(y_i P) + \sum_K \lambda_K a_{iK} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

A equação acima representa N equações de equilíbrio, uma para cada espécie química, que resolvida em conjunto com w equações de balanço de massa, uma para cada elemento, resulta em um total de N + w equações. O parâmetro a<sub>iK</sub> representa o número de átomos do k-ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i. As incógnitas nessas equações são os n<sub>i</sub>'s (y<sub>i</sub>=n<sub>i</sub>/Σn<sub>i</sub>), que são em número de N, e os λ<sub>i</sub>'s, que são w – um total de N + w incógnitas. Dessa forma, o número de equações é suficiente para a determinação de todas as incógnitas. Note que o sistema gerado é formado por equações não-lineares. A resolução dessas equações foi realizada com o software Chemcad<sup>®</sup>.

A Figura IV.1 mostra o perfil de composição termodinâmica na pressão de 1 bar para temperaturas na faixa de 323-923K. A composição de entrada simulada consiste de

0,5%  $C_3H_8$ , 1,25%  $O_2$  e 98,25% He. Essa composição representa uma relação  $O_2/C_3H_8$  igual a 2,5.

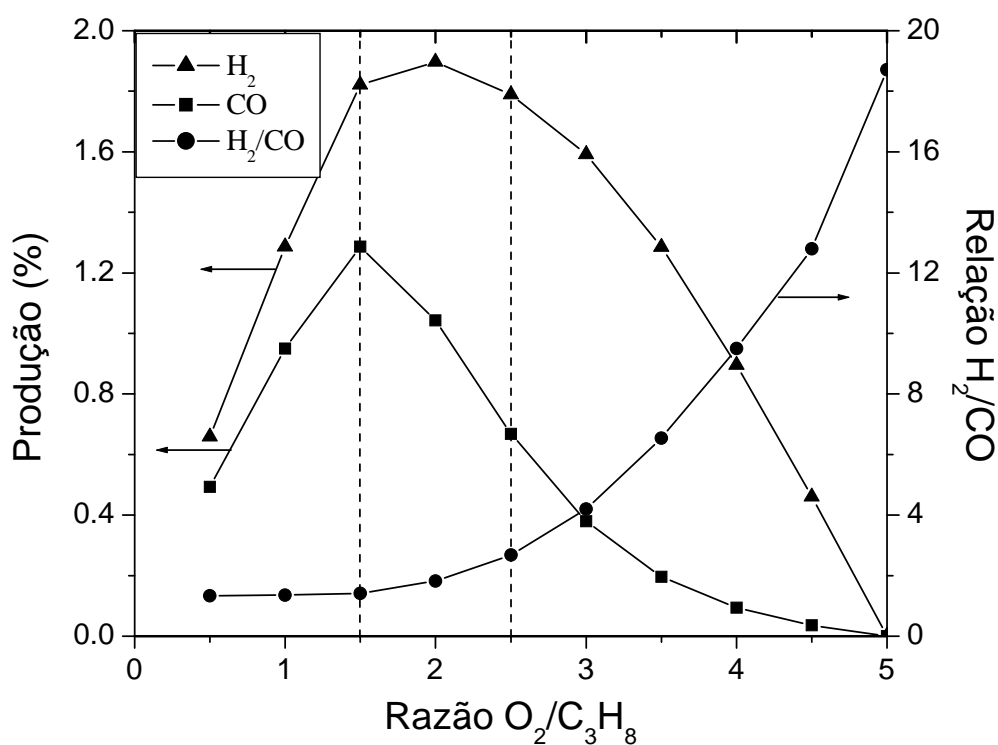
O perfil apresenta características bastante interessantes, principalmente no que se refere à produção de hidrogênio. A mesma inicia-se em temperaturas baixas, atinge um máximo em cerca de 600K e, por fim, decresce com o aumento da temperatura a partir deste ponto. A queda na produção de hidrogênio em altas temperaturas é atribuída a reação de deslocamento reverso de água, altamente indesejável, visto que permite o consumo de hidrogênio com concomitante formação de CO. Reações exotérmicas possuem elevados valores de constante de equilíbrio em baixas temperaturas, por este motivo, a alta conversão ( $\approx 50\%$ ) mesmo em temperaturas baixas ( $T \approx 300K$ ).



**Figura IV.1.** Simulação termodinâmica em  $R=2,5$ .

Com o objetivo de avaliar o efeito da razão  $O_2/C_3H_8$ , foram feitas diversas simulações termodinâmicas variando essa razão (Figura IV.2). A produção de  $H_2$  e CO foram avaliadas, para cada razão  $O_2/C_3H_8$ , no ponto de máxima produção de hidrogênio. Para valores de R pequenos ( $0,5 < R < 1,5$ ), a água formada pela oxidação não permite a conversão total do propano na subsequente reação de reforma e, por este fato, a

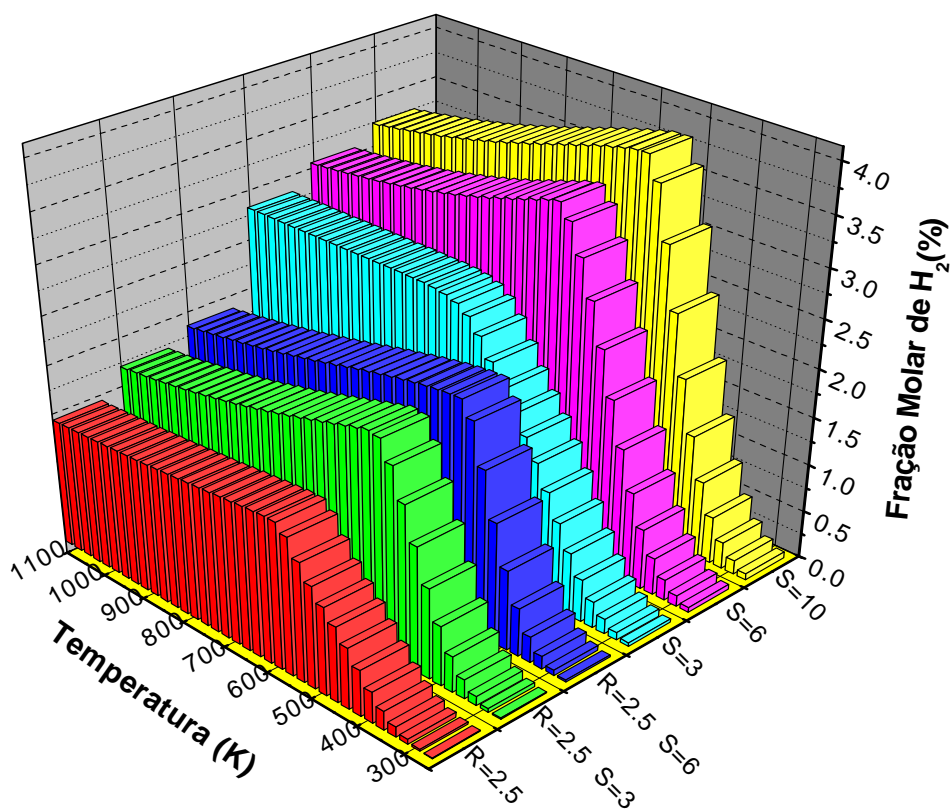
formação de  $H_2$  e a de  $CO$  são pequenas. Em valores de  $R$  elevados, próximos do valor necessário para a oxidação completa do propano ( $R=5$ ), quantidades ínfimas de  $CO$  e  $H_2$  são formadas. Nessa região, todo o propano é praticamente convertido em  $CO_2$  e  $H_2O$  após a reação de oxidação. A região central, compreendida entre  $1,5 \leq R \leq 2,5$ , possibilita a formação das maiores quantidades de hidrogênio. Dentro dessa região, a razão  $R=2,5$  possui o maior valor da relação  $H_2/CO$ , sendo utilizado nos experimentos seguintes com o objetivo de avaliar a diferença entre os precursores de  $Pd$ , efeito da adição de água e influência do cério na reação em questão. Todavia, a relação  $H_2/CO$  nessa faixa de valores de  $R$  é relativamente baixa. Para valores de  $R$  maiores do que 2,5, a quantidade de hidrogênio decresce, mas em contrapartida existe a possibilidade da obtenção de um gás de saída contendo maiores relações  $H_2/CO$ . Esta relação, por sua vez, cresce continuamente com o aumento de  $R$ .



**Figura IV.2.** Efeito da razão  $O_2/C_3H_8$ .

A influência da adição de água em cargas contendo  $O_2-C_3H_8$  (série autotérmica) e  $C_3H_8$  (reforma a vapor) foi simulada com o intuito de avaliar a produção de hidrogênio (Figura IV.3). A relação  $O_2/C_3H_8$  foi mantida em 2,5 nos experimentos de reforma autotérmica, sendo a quantidade de água variada desde uma carga isenta de

água ( $S=H_2O/C_3H_8=0$ ) até uma condição em excesso de água ( $S=10$ ) de acordo com a estequiometria da reação.



**Figura IV.3.** Simulação termodinâmica na presença de água na carga reacional.

De acordo com a Figura IV.3, todos os perfis (com exceção de  $S=3$ ) possuem um máximo de produção de hidrogênio na faixa de 550-640K. Conforme discutido anteriormente, um posterior decréscimo nessa produção é atribuído à reação reversa de deslocamento de água ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ), provavelmente devido aos altos teores de  $CO_2$  e  $H_2$  no meio reacional. A quantidade de hidrogênio produzido é proporcional à quantidade de água presente na carga reacional. A Tabela IV.1 denota a produção máxima de hidrogênio em cada simulação de carga.

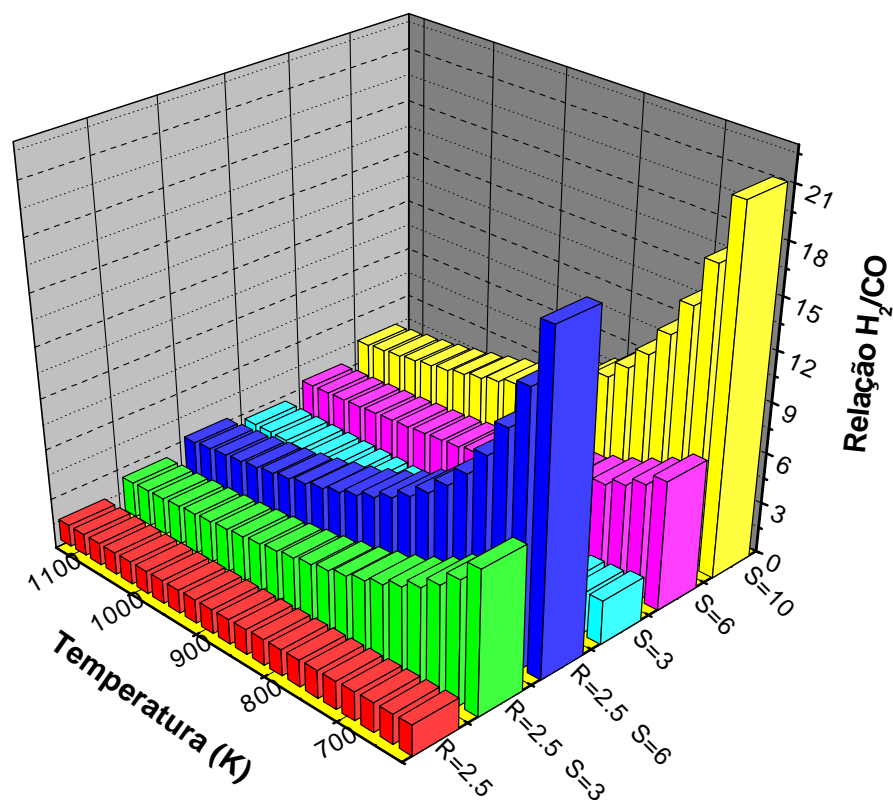


**Tabela IV.1.** Concentração máxima de hidrogênio obtida em diferentes simulações da carga reacional.

Condição	% máxima H <sub>2</sub>	Temperatura (K)
R=2,5	1,80	640
R=2,5 S=3	2,21	586
R=2,5 S=6	2,34	551
S=3	2,74	-
S=6	3,52	630
S=10	3,84	578

Na série de experimentos com oxigênio na carga, a adição de água além de aumentar a quantidade de hidrogênio produzido em toda a faixa de temperatura, é responsável por um decréscimo na temperatura de máxima produção de hidrogênio. Cabe ressaltar o comportamento anômalo na condição S=3, visto que dentre todas as simulações, foi a única que não apresentou o fenômeno de deslocamento reverso de água. Uma possível explanação sobre esse efeito seria a reforma a vapor com baixa concentração de H<sub>2</sub>O (S=3) propiciando a formação de grandes quantidades de CO via reforma a vapor, deslocando, dessa forma, a reação de deslocamento no sentido direto ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Ainda assim, a quantidade de CO formada nesta condição é bastante alta, vide relação H<sub>2</sub>/CO nessa condição (Figura IV.4).

Considerando que CO e CO<sub>2</sub> são os únicos compostos de carbono formados pela oxidação/reforma do propano, pode-se inferir que em temperaturas relativamente baixas (~673K), a formação de CO<sub>2</sub> é maior em relação ao CO, enquanto que, com o aumento de temperatura, a formação de CO se torna bastante relevante, vide a diminuição da relação H<sub>2</sub>/CO com o aumento de temperatura.



**Figura IV.4.** Relação  $H_2/CO$  em diferentes simulações da carga reacional.

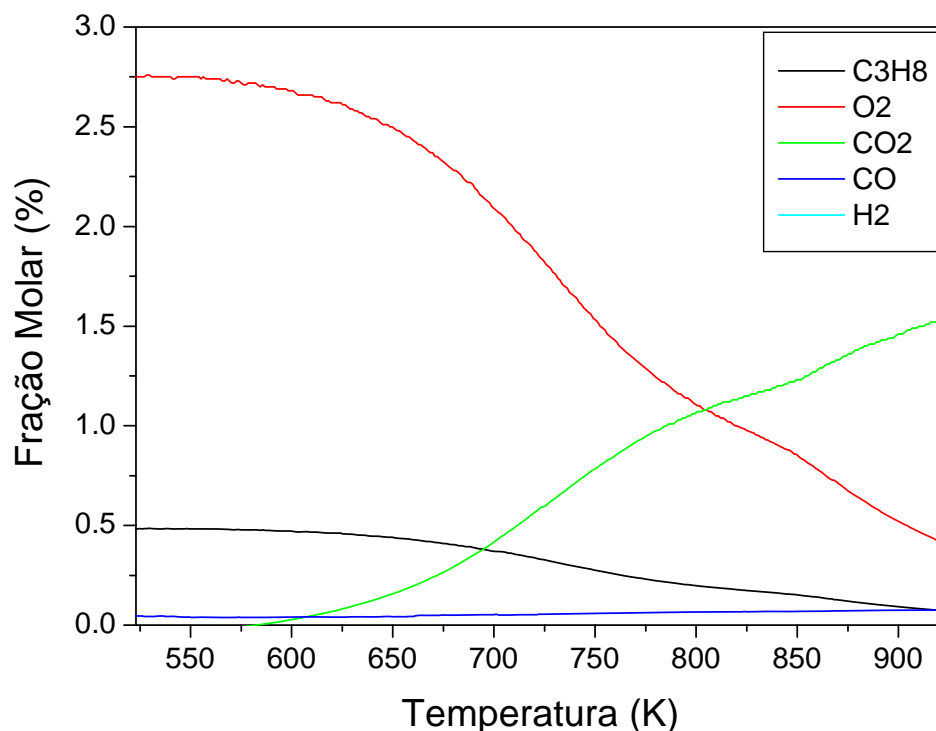
## IV.2. Testes Catalíticos

### IV.2.1. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

#### IV.2.1.1. Influência da estequiometria reacional

Na Figura IV.5 estão detalhados os perfis de composição para o catalisador PdCeacac na razão  $R=5$ . Cabe lembrar que  $R$  representa a razão molar  $O_2/C_3H_8$  no gás de entrada, conforme descrito na metodologia experimental. Na realidade, a razão  $O_2/C_3H_8 = 5$  corresponde à quantidade estequiométrica para a oxidação total do propano via reação (1):



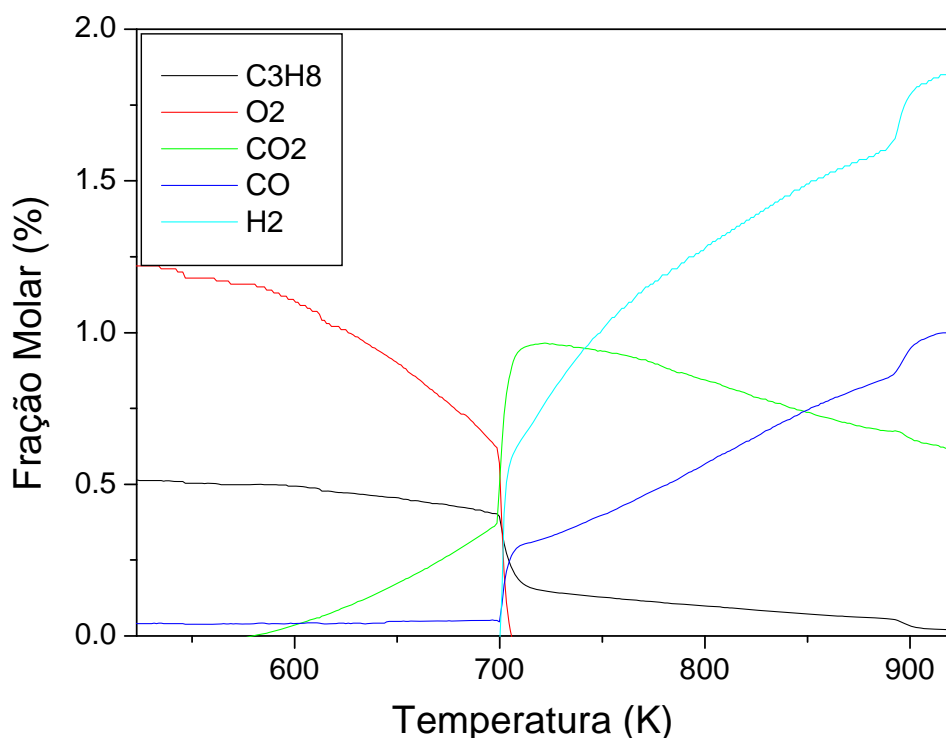


**Figura IV.5.** Perfil de composição do catalisador PdCeacac em R=5.

Na proporção estequiométrica, praticamente todo o propano foi consumido através da reação (1) com concomitante formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A conversão do propano iniciou-se em 523K e atingiu cerca de 85% em 923K. A quantidade de hidrogênio produzido foi insignificante nesta condição reacional. A reação (2), denominada oxidação parcial, não foi observada neste caso, visto que não foram detectadas as presenças de CO e H<sub>2</sub>.



Para efeito de comparação foi utilizada uma razão R=2,5, ou seja, a metade da quantidade de oxigênio requerida para a oxidação total do propano. De acordo com estudos termodinâmicos (seção IV.1), esta razão foi escolhida como sendo a razão R ótima para a máxima produção de hidrogênio com a maior relação H<sub>2</sub>/CO. O perfil de composição para o catalisador PdCeacac é mostrado na Figura IV.6.



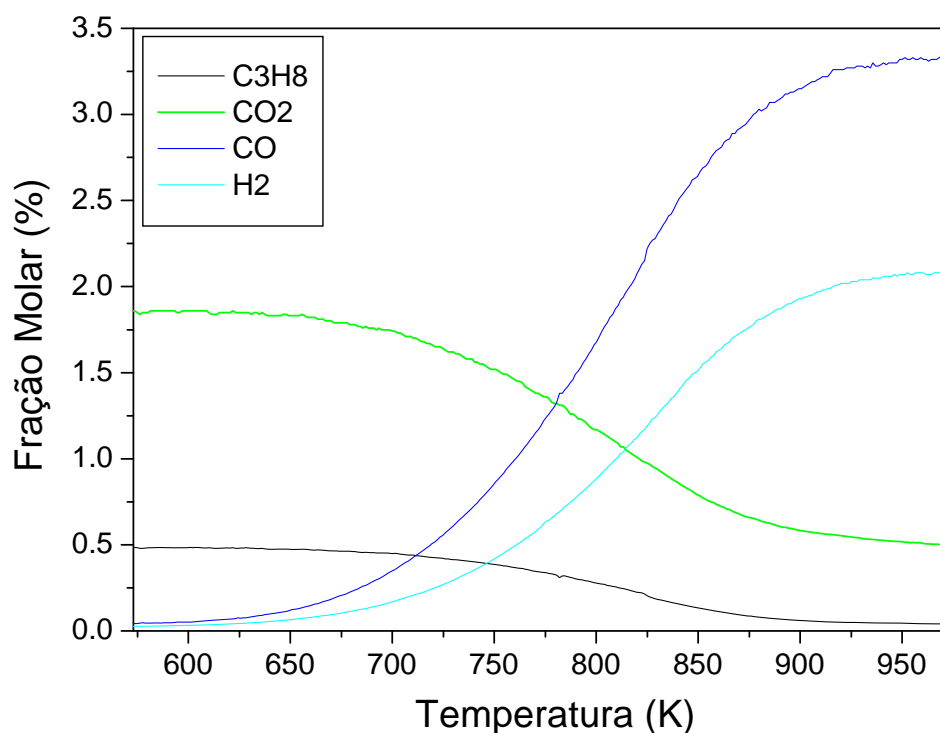
**Figura IV.6.** Perfil de composição do catalisador PdCeacac em R=2,5.

Na condição R=2,5, o consumo de propano teve início próximo de 523K e caiu abruptamente em 700K. Concomitantemente, a concentração de oxigênio no meio reacional decresceu até seu consumo completo. Somente a partir deste ponto, H<sub>2</sub> e CO começaram a ser formados e ainda ocorreu um salto na quantidade de CO<sub>2</sub>. Este comportamento foi o mesmo observado por Barbier et al (1992), denotando a presença de dois domínios discretos no perfil de composição para a reforma autotérmica, na qual H<sub>2</sub> é formado pela reforma a vapor do propano utilizando a água produzida pela oxidação primária. Em temperaturas mais elevadas (>880K), ocorreu ainda uma sobrelevação nas composições de CO e H<sub>2</sub> em detrimento do CO<sub>2</sub>, que pode ser atribuída à reação de reforma seca do propano. A Figura IV.6 pode então ser dividida em três regiões distintas, onde ocorrem, respectivamente: oxidação (T<690K), oxidação + reforma com vapor (690K<T<880K) e oxidação + reforma com vapor + reforma seca (T>880K).



O termo oxidação se refere apenas a geração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  através da reação (1). Reforma com vapor está relacionada com a reação de um hidrocarboneto, no caso o propano, com vapor de água. O termo reforma autotérmica ou reforma oxidativa designa o processo em que ocorre simultaneamente oxidação e reforma a vapor. A principal vantagem desse processo está baseada no consumo de energia, pois a reação inicial de oxidação, por ser extremamente exotérmica, gera calor para as posteriores reações de reforma, que são endotérmicas (Aartun, 2004).

Segundo Solymosi et al (2003), utilizando catalisadores  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a adição de pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$  ao propano exerce forte influência em seu consumo a 923K. Para elucidar a ocorrência da reação de reforma seca do propano, foi realizado um TPSR com a seguinte composição reacional: 0.5%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2%  $\text{CO}_2$  e 97.5% He, ou seja, um pequeno excesso de  $\text{CO}_2$  em relação à estequiometria da reação (5). A Figura IV.7 denota o perfil de composição na faixa de temperatura compreendida entre 573-973K.



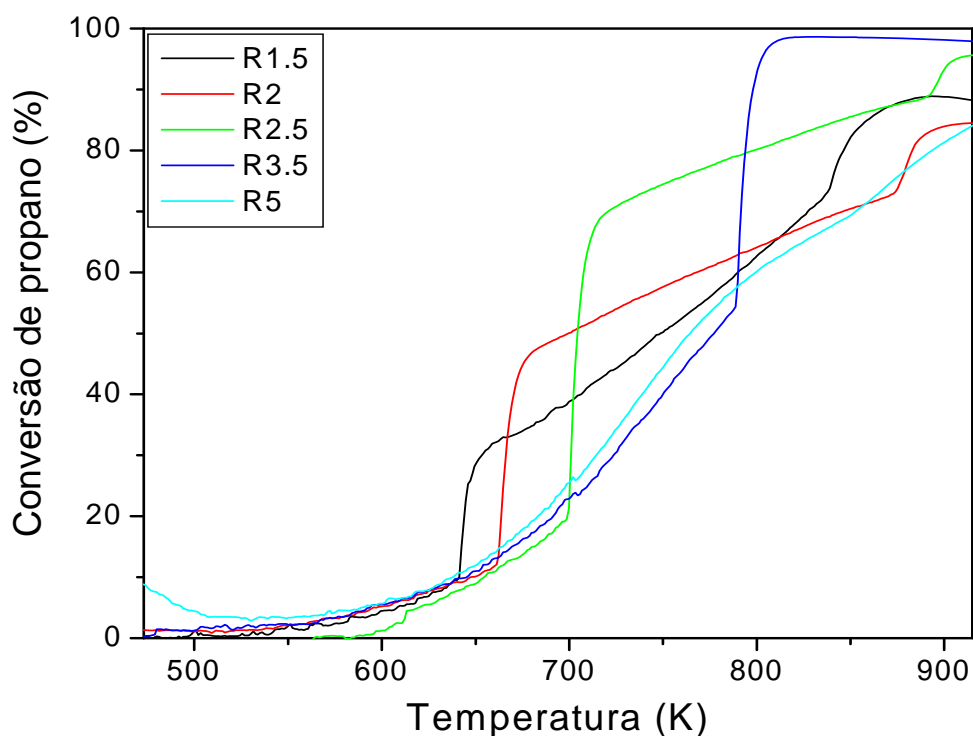
**Figura IV.7.** Perfil de composição na reforma seca para o catalisador PdCeacac.

O consumo de propano iniciou-se em 700K e alcançou praticamente sua totalidade em 923K. Cabe ressaltar que a sobrelevação observada na Figura IV.6 se

encontra nessa faixa de temperatura. Sendo assim, pode-se inferir que provavelmente ocorre a reforma seca do propano nesta condição.

Sharma et al (2000) reportaram que, dentre diferentes suportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ),  $\text{CeO}_2$  possuía a maior atividade para a reforma seca de metano em catalisadores de Pd. Nesse mesmo estudo, não foi descartada a hipótese da ocorrência da oxidação do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  “bulk” pelo  $\text{CO}_2$ . Segundo Rostrup-Nielsen et al (1993), a adição de  $\text{H}_2$  em excesso ( $\text{CO}_2/\text{H}_2=10$ ) não afetou a reforma seca do propano para diversos metais nobres suportados no óxido misto  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mg}/\text{Al}=7/1$  átomo/átomo).

Conforme discutido na seção anterior (seção IV.1), é de extrema importância a escolha de uma razão R que, ao mesmo tempo, possa permitir uma formação considerável de hidrogênio aliado a altas relações  $\text{H}_2/\text{CO}$  em uma ampla faixa de temperatura. O intuito neste estudo não é trabalhar em uma condição de entalpia nula ( $\Delta H_R=0$ ) em uma dada temperatura, mas avaliar os efeitos de diferentes precursores de Pd frente às reações desejadas em uma mistura redutora ( $R=2,5$ ) e, ainda, discutir os efeitos da adição de água e o papel do cério no mecanismo reacional (subseções IV.2.1.3 e IV.2.1.4). A Figura IV.8 apresenta a conversão do propano como função da temperatura reacional utilizando diversas razões  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  ( $1,5 < R < 5$ ), para o catalisador PdCeacac.



**Figura IV.8.** Efeito da razão R na conversão de propano para o catalisador PdCeacac.

Todos os perfis relativos a condições subestequiométricas ( $1,5 < R < 3,5$ ) apresentam-se na forma sigmodal com aumento acentuado na conversão do propano relativo ao início das reações de reforma, representado na Tabela IV.2 pela temperatura de ativação na reforma com vapor ( $T_{\text{light-off}}$ ). Os valores da conversão máxima para cada razão R estão representados por  $X_{\text{max}}$ , sendo que essas conversões foram obtidas na temperatura máxima utilizada nos experimentos (923K).

**Tabela IV.2.** Variação da temperatura “light-off” e conversão máxima do propano com a relação  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  (R) para o catalisador PdCeacac.

Condição R utilizada	$T_{\text{light-off}}$ (K)	$X_{\text{max}}$ (%)
R=1,5	645	88
R=2	665	84
R=2,5	700	95
R=3,5	790	98

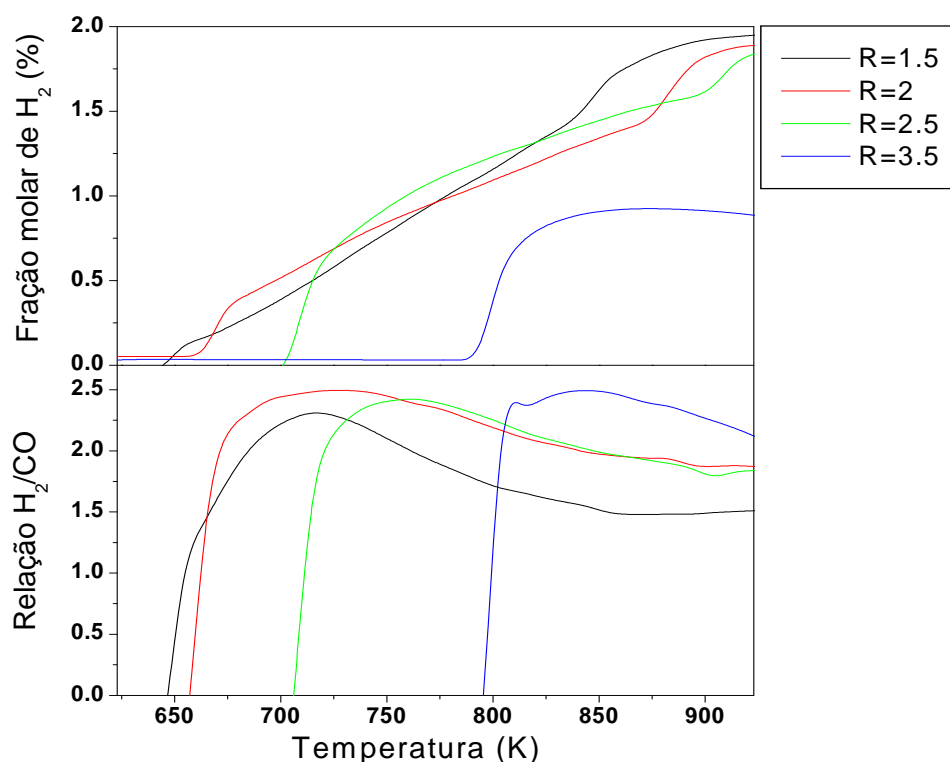
Exceto para as condições  $R=3,5$  e  $R=5$ , não foram verificadas o efeito da reforma seca do propano. Pelos dados da Tabela IV.2 verifica-se que ocorre um aumento na  $T_{\text{light-off}}$  à medida que aproxima-se das condições estequiométricas da reação. Fato este que comprova uma forte inibição do oxigênio limitando o início das reações de reforma. A condição  $R=3,5$  permitiu uma maior conversão final entre todas as misturas reacionais.

Zhou et al (2002) reportaram que o estado de oxidação do paládio é extremamente afetado pela relação  $O_2/C_3H_8$ . Por medidas de XPS, Guimarães (2001) verificou que a exposição em  $R=5$  na temperatura de 673K já era necessária para oxidar todo o paládio superficial. Yazawa et al (1998) verificaram que existia uma condição ótima de  $R$  na qual se obtinha as maiores conversões na oxidação do propano. Nesse mesmo estudo, foi verificado que o aumento no valor de  $R$  acima desse valor levava à diminuição da fração metálica ( $Pd^0$ ) até sua oxidação completa em  $PdO$ , com concomitante perda da atividade. Os autores, por medidas de XPS, verificaram que na razão de maior conversão a fração metálica na superfície era de 12%.

Retornando a discussão realizada na seção II.2.1, vários autores (Burch, 1997, Yazawa, 1998, Schmal, 2000) sustentam a hipótese de que a fase ativa na oxidação do propano consiste de um sítio metálico ( $Pd^0$ ) recoberto por  $PdO$ . É bem provável, pela atmosfera redutora ( $R=3,5$ ), que ainda exista em 790K, paládio na forma metálica contribuindo para a atividade do catalisador. Cabe ressaltar que aproximadamente 30% do propano convertido nessa condição advêm da reforma com vapor, já que a mistura reacional se encontra em uma condição inferior à quantidade estequiométrica na oxidação do propano.



No entanto, somente a conversão do propano não permite a completa distinção da extensão das reações de oxidação e reforma. A Figura IV.9 apresenta a produção de hidrogênio e a relação  $H_2/CO$  nas diferentes estequiometrias estudadas. Os resultados estão de acordo com a simulação termodinâmica realizada (seção IV.1).



**Figura IV.9.** Influência da razão  $O_2/C_3H_8$  em condições subestequiométricas na produção de hidrogênio e na relação  $H_2/CO$  para o catalisador PdCeacac.

Em uma faixa restrita de relações  $O_2/C_3H_8$  ( $1,5 \leq R \leq 2,5$ ) a reforma autotérmica permite a produção de maiores quantidades de hidrogênio. Cabe ressaltar que na condição  $R=5$  não houve produção de hidrogênio, motivo pelo qual não foi incluído neste estudo. Apesar da alta conversão de propano em  $R=3,5$  (Figura IV.8), a produção de hidrogênio é menor quando comparada com as demais condições estudadas. Fato que comprova a baixa conversão do propano via reforma com vapor nesta condição. Apesar da maior formação de hidrogênio com  $R=1,5$  em temperaturas mais elevadas ( $T > 823K$ ), a relação  $H_2/CO$  nessa condição foi menor em relação a  $R=2$  e  $R=2,5$  para toda a faixa de temperatura estudada. Em uma determinada faixa de temperatura ( $723 < T < 800K$ ), a relação  $R=2,5$  apresentou a maior formação de hidrogênio dentre todas as condições utilizadas e, ainda, a relação  $H_2/CO$  obtida foi relativamente elevada (2-2,5). Diante

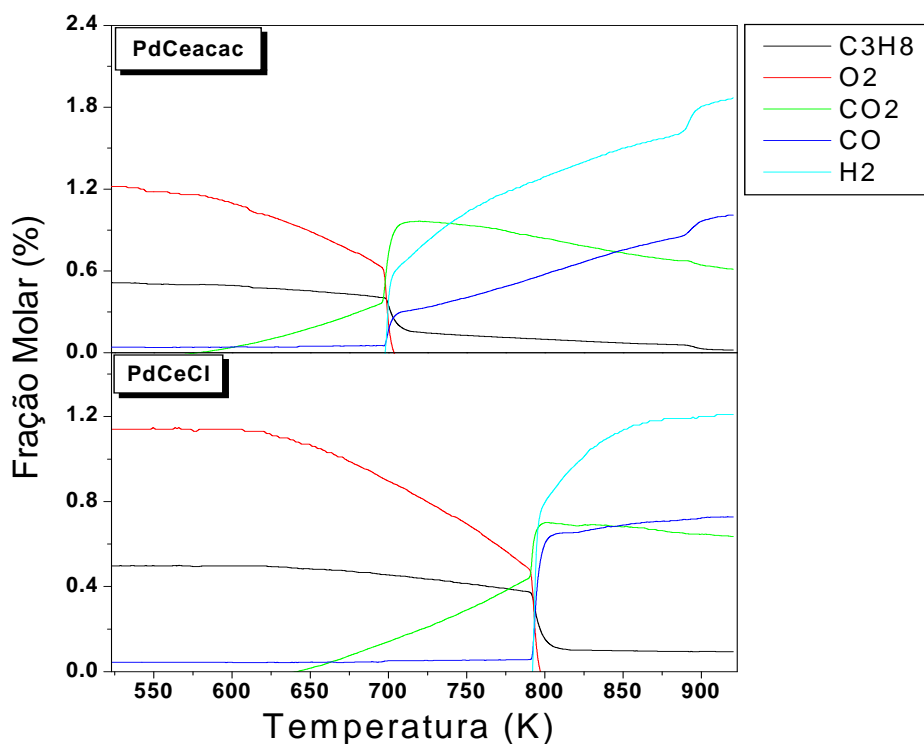
deste contexto, pode-se concluir que em altas temperaturas a condição  $R=1,5$  proporcionou a formação de maiores quantidades de hidrogênio (Tabela IV.3), mas na faixa de temperatura desejável em um reformador ( $T \cong 773\text{K}$ ), a condição  $R=2,5$  foi mais eficaz, com a maior relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  neste intervalo. Apesar da condição  $R=2$  apresentar maior relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  nesta faixa de temperatura, a formação de hidrogênio é menor quando comparada com  $R=2,5$ . A Tabela IV.3 sumariza esses resultados.

**Tabela IV.3.** Formação de hidrogênio em diferentes relações subestequiométricas de  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  empregadas para o catalisador PdCeacac.

Temperatura (K)	Fração molar de $\text{H}_2$ (%)				Relação $\text{H}_2/\text{CO}$			
	R=1.5	R=2	R=2.5	R=3.5	R=1.5	R=2	R=2.5	R=3.5
723	0,56	0,67	0,67	0	2,28	2,49	2,10	0
773	0,95	0,95	1,09	0	1,89	2,33	2,39	0
823	1,33	1,19	1,33	0,81	1,63	2,03	2,12	2,40
873	1,82	1,44	1,53	0,92	1,48	1,93	1,93	2,37
923	1,95	1,86	1,83	0,87	1,49	1,87	1,84	2,12

#### *IV.2.1.2. Comparação entre precursores de Pd na atividade catalítica*

A Figura IV.10 mostra os perfis de composição dos catalisadores PdCeacac e PdCeCl em  $R=2,5$ . O catalisador PdCeacac foi rerepresentado apenas com o intuito de comparação, visto que seu comportamento foi discutido anteriormente. O perfil referente ao PdCeacac se assemelha muito ao do catalisador PdCeN. Por este motivo, o perfil de composição do catalisador PdCeN não foi incluído na Figura IV.10.

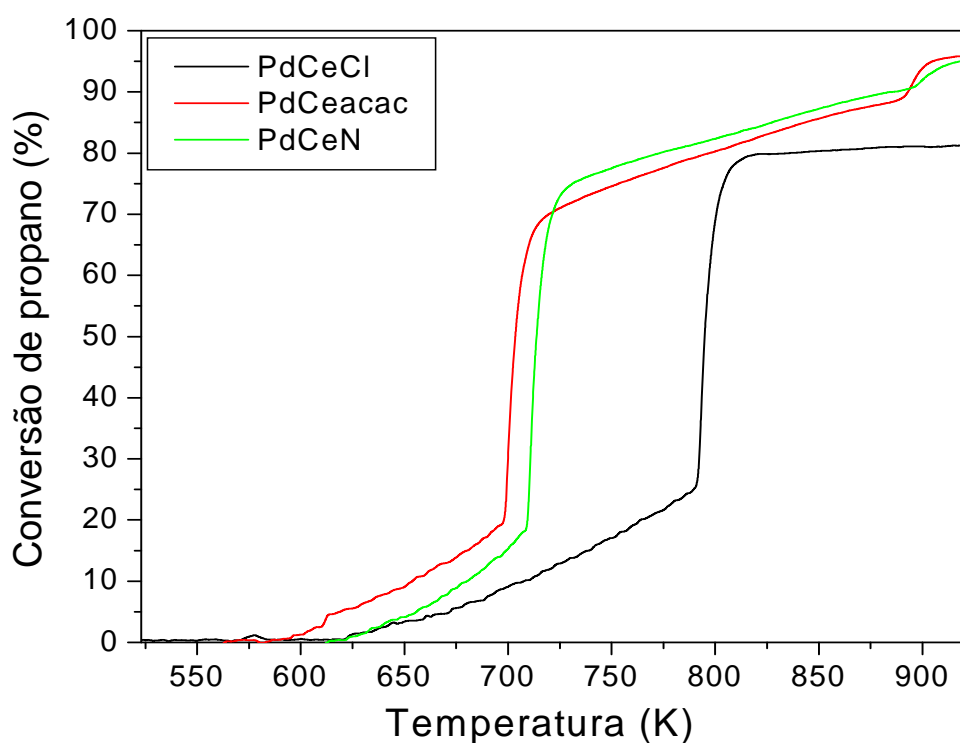


**Figura IV.10.** Perfil de composição para os catalisadores PdCeacac e PdCeCl em  $R=2,5$ .

À primeira vista, a diferença mais notável está relacionada com a temperatura de início da reforma. Nota-se que no catalisador PdCeCl esta temperatura se localiza em torno de 800K, ou seja, um aumento de 100K quando comparado com o PdCeacac. Em ambos os catalisadores, a presença de oxigênio residual parece estar inibindo a reforma, pois somente a partir de seu consumo total,  $H_2$  e CO são formados e de maneira extremamente rápida. Uma consideração sobre o perfil de CO em ambos os catalisadores cabe ser citada. Sua produção é concomitante com o hidrogênio e, a partir de uma determinada temperatura (aproximadamente 850K em ambos os catalisadores), a fração molar de CO se torna maior em relação ao  $CO_2$ . Na condição reacional estudada ( $R=2,5$ ), a reação de reforma (3) parece estar predominando em relação à reação (4) em temperaturas elevadas ( $>850K$ ). No que tange à produção de hidrogênio, o catalisador PdCeacac atinge uma produção de 1,9%, enquanto que no PdCeCl essa produção não ultrapassa 1,2%. Cabe ressaltar que os reagentes estão bem diluídos em He (98,25% He). Por esse motivo, os valores de frações molares de hidrogênio estão nessa ordem de grandeza. A escolha da utilização de reagentes diluídos baseia-se no fato de que altas concentrações de água poderiam acarretar entupimento nas vias da

unidade reacional, diminuindo a vazão operacional. Ao inverso do ocorrido no catalisador PdCeacac, não ficou evidenciada a ocorrência da reação de reforma seca no catalisador PdCeCl.

Perfis de conversão do propano nos diferentes precursores de Pd em R=2.5 são mostrados na Figura IV.11. O catalisador PdCeacac foi o mais ativo na região de oxidação, enquanto na região de reforma o PdCeN mostrou-se um pouco mais ativo. Para efeito de comparação, foram definidas as temperaturas  $T_{20}$  e  $T_{80}$  como sendo a temperatura nas quais se atingem, respectivamente, 20 e 80% de conversão do propano. Os resultados estão sumarizados na Tabela IV.4.



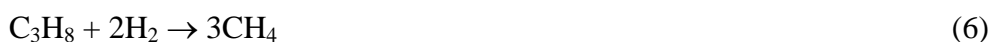
**Figura IV.11.** Conversão de propano para os diferentes precursores em R=2,5

**Tabela IV.4.** Comparação entre precursores em R=2.5.

Catalisador	T <sub>20</sub> (K)	T <sub>80</sub> (K)	X <sub>max</sub> (%)
PdCeCl	762	818	81
PdCeacac	698	795	95
PdCeN	710	771	94

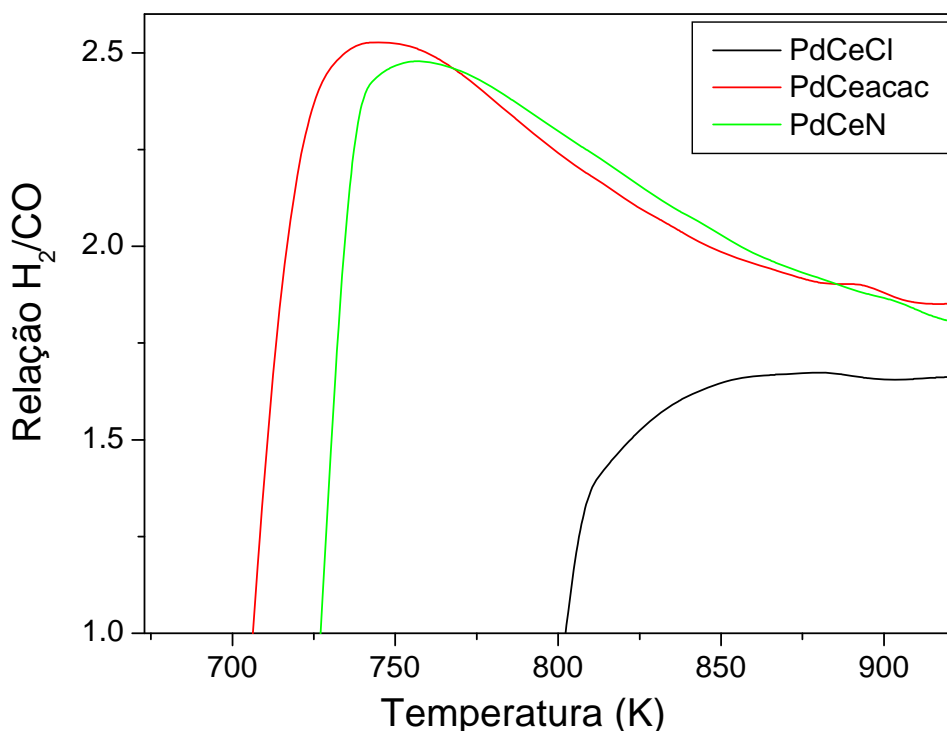
De acordo com a Tabela IV.4 podemos, então, definir uma ordem de atividade para baixas conversões do propano, ou seja, baseada na reação de oxidação primária (T<sub>20</sub>): PdCeacac > PdCeN >> PdCeCl. Por outro lado, na região de reforma (T<sub>80</sub>), PdCeN foi um pouco mais ativo do que PdCeacac. A baixa performance por parte do PdCeCl também foi verificada nessa região. Notar que, de acordo com X<sub>max</sub>, PdCeacac e PdCeN atingem praticamente 95% de conversão do propano em 923K, enquanto que PdCeCl, nessa mesma temperatura, não ultrapassa 81%.

Diversos autores (Barbier, 1992, Aartun, 2004, Silberova, 2004) não descartaram a hipótese da formação de metano durante a reação, por hidrogenólise (6) e metanação (7). Foi verificado que, em temperaturas elevadas (T>900K), poderia ocorrer também craqueamento do propano gerando metano, etano e eteno. Nas condições experimentais deste trabalho, não foi verificada a formação de nenhum desses compostos para nenhum dos catalisadores utilizados.



Foram avaliadas as relações H<sub>2</sub>/CO para os diferentes precursores de Pd nos catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando R=2,5 (Figura IV.12). Em relação ao catalisador PdCeCl, além do aumento de temperatura em relação ao início da reforma, como já discutido anteriormente, este apresenta baixas relações H<sub>2</sub>/CO, sendo que seu valor máximo se situa próximo de 1,7. O catalisador PdCeacac apresentou, em uma ampla faixa de temperatura, as maiores relações H<sub>2</sub>/CO. Notar que a razão decresce a partir de 750K neste catalisador. Isso significa que, no início da reforma (690<T<750K) a reação (4), que gera CO<sub>2</sub>, é preferencial. Maiores temperaturas

resultarão em menores valores da relação  $H_2/CO$ , apesar da produção de hidrogênio aumentar continuamente (vide Figura IV.6). Agora nesta condição a reforma está direcionada para a reação (3), que, por sua vez, gera  $CO$ . O catalisador PdCeN apresentou um perfil deslocado para maiores temperaturas e uma relação máxima um pouco menor quando comparado com o catalisador PdCeacac. Os resultados obtidos com os diferentes precursores de Pd são discutidos a seguir, com base na literatura.



**Figura IV.12.** Relação  $H_2/CO$  para os diferentes precursores de Pd na condição  $R=2,5$ .

Catalisadores de Pd e Pt são usualmente preparados por impregnação do suporte com precursores metálicos contendo cloreto. Tratamentos convencionais (calcinação em oxigênio seguido de redução em hidrogênio) não permitem uma completa remoção dos íons cloreto da superfície desses catalisadores. Cabe ressaltar que suportes disponíveis comercialmente podem conter significativa quantidade de cloreto.

Salasc et al (1999) reportaram que, em catalisadores  $Rh/CeO_2$ , a fixação de cloro na superfície da céria inibe a mobilidade das espécies hidroxilas responsáveis pelo spillover de hidrogênio, em comparação com catalisadores preparados com precursores não-clorados. Isso pode ser interpretado como uma substituição das vacâncias dos íons

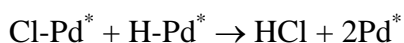
de oxigênio do suporte pelo cloreto advindo do precursor, que limita a migração de hidrogênio no suporte. Esta diferença não foi observada para catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, para estes catalisadores, a redução da céria superficial em catalisadores preparados com cloreto como sal precursor se inicia em temperaturas mais baixas do que os preparados com acetilacetato como precursor (Rogemond, 1997). Em uma superfície reduzida do cério ( $\text{Ce}^{3+}$ ), íons  $\text{Cl}^-$  estão fortemente ligados devido à forte interação de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{Ce}^{3+}$ , este formado durante o processo de redução. Essa interação pode levar à formação de espécies  $\text{CeOCl}$ , que são estáveis na superfície do cério (Monteiro, 2001). De acordo com Kepinski et al (1997), resíduos de íons cloreto reagem com cério em 770 e 870K para formar cristais de  $\text{CeOCl}$  e, segundo esses autores, essa formação é um possível mecanismo de desativação de catalisadores  $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ .

Com relação ao efeito de diferentes suportes, Karhu et al (2003) observaram que íons cloreto residuais permaneciam na vizinhança de átomos de Pd em catalisadores reduzidos preparados com  $\text{PdCl}_2$ , na seguinte ordem:  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{SiO}_2$ , sendo que o suporte de sílica não reteve o cloreto.

Por medidas de XPS, em amostras previamente calcinadas, Gaspar et al (2000) detectaram a presença de espécies oxiclорadas de paládio ( $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ), visto que a energia de ligação do  $\text{Pd}_{3d5/2}$ , para o catalisador preparado com  $\text{PdCl}_2$  em alumina, estava compreendida entre a energia de ligação do PdO (336,3 eV) e  $\text{PdCl}_2$  (337,8 eV). Marécot et al (1994) também previram a formação destas mesmas espécies oxiclорadas ( $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ), salientando que as mesmas são estáveis e inativas na superfície catalítica.

Roth et al (2000) e Cant et al (1998) estudaram o efeito do cloreto residual no catalisador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a oxidação total de diferentes hidrocarbonetos, em especial o metano. Os catalisadores sofreram forte inibição por parte dos íons cloreto na atividade catalítica. Segundo Roth et al (2000), na oxidação do metano, o catalisador contendo cloreto apresentou um perfil de conversão do metano deslocado para maiores temperaturas em cerca de 100K quando comparado com um catalisador preparado com nitrato como precursor. Outros autores (Tonetto, 2001, Karhu, 2003) também evidenciaram a presença de cloreto residual em metais nobres suportados em alumina e seu poder de inibição frente às reações de oxidação.

De acordo com Piech et al (2002), o efeito negativo do cloreto residual é reversível e a atividade aumenta com a dessorção dos íons cloreto. Estes mesmos autores verificaram que, além da interação química entre cloreto e PdO que leva a formação de compostos superficiais ( $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ ), existe um bloqueio dos sítios ativos de PdO pelos íons cloreto, ou seja, um decréscimo na acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Schmal et al (2000) observaram que a adição de água na oxidação do propano ( $R=14$ ) aumenta sensivelmente sua conversão após um período de aproximadamente 10h de reação. O aumento da atividade com o tempo foi atribuído à eliminação do cloreto pela água gerada na própria reação de oxidação, conforme a reação a seguir:



onde  $^*$  representa um sítio ativo.

Dessa maneira,  $\text{Pd}^*$  pode ser regenerado para promover a oxidação do propano. Esse mecanismo encontra bases fundamentadas em experimentos conduzidos por Roth et al (2000). Nesse experimento foi detectado a presença de HCl na saída do reator com concomitante aumento da atividade catalítica na oxidação do metano em catalisadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, a mudança na atividade catalítica com a presença de água se deve a concorrência de dois fenômenos distintos; a eliminação do cloreto associada a um pseudo-equilíbrio de adsorção-dessorção da água de acordo com a relação:



Esse mecanismo sugere que ocorre uma adsorção dissociativa da água nos sítios de Pd com a formação do hidróxido de Pd na superfície, este por sua vez, muito menos ativo.

Utilizando quantidades estequiométricas da relação  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  ( $R=5$ ), Guimarães (2001) observou por medidas de XPS a presença de cloreto residual mesmo após a reação de oxidação do propano em catalisadores PdCeCl, de acordo com a Tabela IV.5. A adição de água ( $S=\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ ) diminuiu a relação Cl/Al (0,12) em comparação com o catalisador reduzido (0,29), mas ainda é um valor relativamente elevado quando comparado com o catalisador PdCeacac nas mesmas condições (0,03).



**Tabela IV.5.** Razão atômica Cl/Al por XPS de catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Guimarães, 2001)

Catalisador	Tratamento	Razão Atômica (Cl/Al)
PdCeCl	Redução	0,29
	R=5	0,18
	R=5 S=3	0,12
PdCeacac	R=5	0,03
	R=5 S=3	0,03

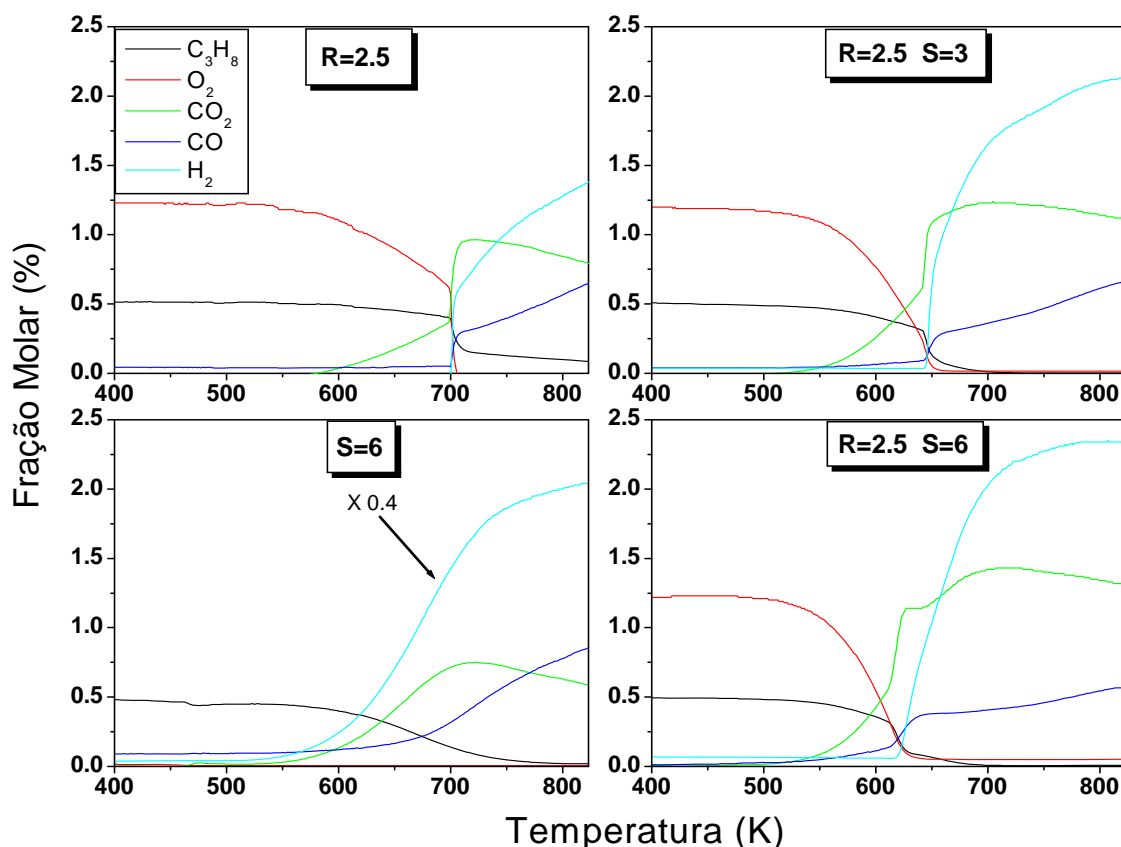
De acordo com o que foi discutido nos parágrafos anteriores, a baixa performance do catalisador PdCeCl pode ser atribuída ao bloqueio de sítios ativos de Pd pelo cloreto residual decorrente da utilização do sal precursor PdCl<sub>2</sub>. Pelo fato da água formada inicialmente na oxidação ser utilizada para posterior reação de reforma com vapor, espera-se então, uma menor concentração de água no meio, ou seja, uma maior dificuldade de remoção do cloreto da superfície, prejudicando a performance catalítica.

#### ***IV.2.1.3. Influência da adição de água***

A adição de água ao sistema propano-oxigênio foi investigada em uma ampla faixa de temperatura (400-823K) para o catalisador PdCeacac, em função do seu melhor desempenho na reforma autotérmica, conforme mostrado na seção anterior (IV.2.1.2). Diferentes concentrações de água foram utilizadas (R=2,5 S=3 e R=2,5 S=6), onde a relação S corresponde à relação entre as frações molares de H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Essas proporções foram escolhidas com base na estequiometria das reações de reforma, onde S=3 está relacionado com a reação (3) e S=6 refere-se a reação (4).



Os perfis de composição para o catalisador PdCeacac em presença de água são mostrados na Figura IV.13. Para efeito de comparação os experimentos referentes à reforma autotérmica sem a presença de água (R=2,5) e reforma (S=6) foram incluídos. Cabe ressaltar que uma carga com S=6 representa apenas a reação do hidrocarboneto, no caso o propano, com vapor d'água sem a presença de oxigênio.



**Figura IV.13.** Influência da adição de água no catalisador PdCeacac.

A presença da água não altera o ciclo reacional na reforma autotérmica (gráficos R=2,5, R=2,5 S=3 e R=2,5 S=6), visto que CO e  $H_2$  são formados apenas por reforma em uma segunda região, ou seja, ocorre neste sistema oxidação seguida de reforma independente do teor de água no meio reacional. No entanto, a reforma inicia-se em temperaturas cerca de 50-70K menores quando água é adicionada à carga. A conversão do propano atinge praticamente a totalidade em todos os experimentos contendo água na carga reacional. Reações de hidrogenólise e metanação, reações (6) e (7), respectivamente, não foram observadas em nenhuma das condições estudadas, visto que não foi verificada a formação de metano.

A adição de água na proporção molar  $H_2O/C_3H_8$  ( $R=2,5$   $S=3$ ) já foi suficiente para um aumento na produção de hidrogênio, comparativamente com a condição ausente de água na alimentação ( $R=2,5$ ). Em relação à produção de hidrogênio, em 823K, por exemplo, foi observado um aumento próximo de 50% na fração molar desse composto. Além da maior formação de hidrogênio, a alimentação contendo água possibilitou uma maior formação de  $CO_2$  em detrimento do CO. Para avaliar o efeito da adição de água, as seletividades dos produtos contendo carbono foram definidas da seguinte forma:

$$S_{CO} = \frac{100(\%CO)}{3(\%C_3H_8\text{entra} - \%C_3H_8\text{sai})} \quad S_{CO_2} = \frac{100(\%CO_2)}{3(\%C_3H_8\text{entra} - \%C_3H_8\text{sai})}$$

A Tabela IV.6 mostra a seletividade em CO e  $CO_2$  em três temperaturas distintas (723, 773 e 823K) para todas as condições reacionais estudadas.

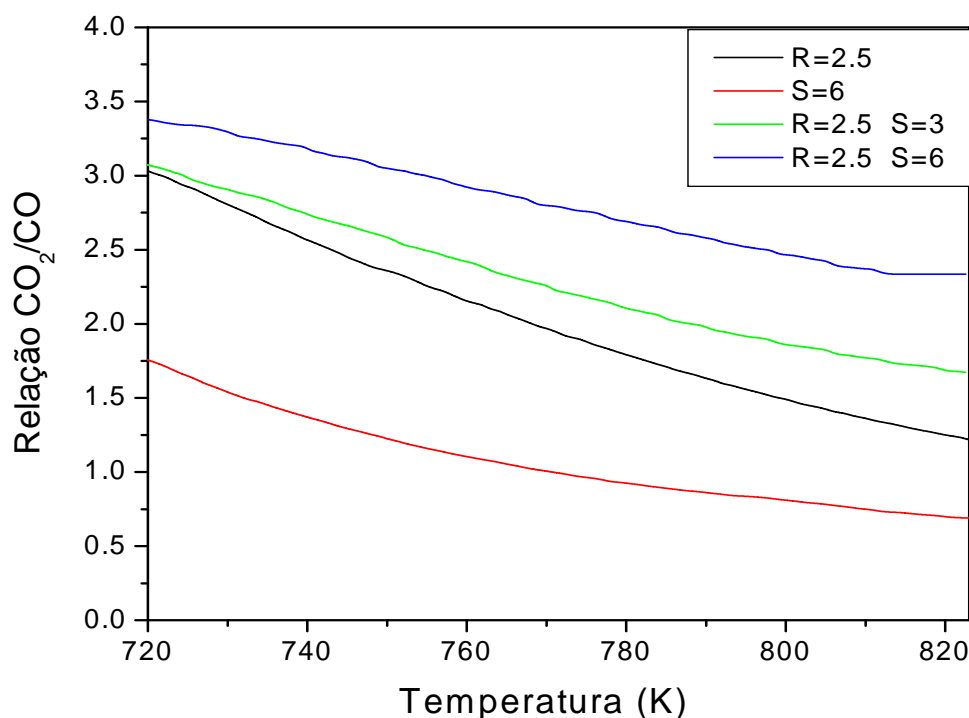
**Tabela IV.6.** Efeito da água na seletividade em CO e  $CO_2$  no catalisador PdCeacac.

Condição	Temperatura (K)					
	723		773		823	
	$S_{CO}$ (%)	$S_{CO_2}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$S_{CO_2}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$S_{CO_2}$ (%)
R=2,5	25,2	74,8	34,4	65,6	45,2	54,8
R=2,5 S=3	24,8	75,2	31,0	69,0	37,3	62,7
R=2,5 S=6	22,6	77,4	25,8	74,2	30,0	70,0
S=6	34,5	65,6	48,2	51,8	57,3	42,7

Comparando os dados da Tabela IV.6, observa-se que a presença de água possui papel fundamental na seletividade referente aos produtos contendo carbono da reação (CO e  $CO_2$ ). Um aumento no teor de água leva sempre ao aumento na seletividade do  $CO_2$  em detrimento do CO, fato extremamente interessante, pois permite uma menor concentração de CO no meio reacional. Por outro lado, um aumento na temperatura acima de 723K acarreta em um acréscimo na seletividade em CO, independente da adição ou não de água. Na realidade, esse fenômeno devido à ocorrência em um primeiro momento da formação de  $CO_2$  via a reação (4) em temperaturas próximas de

700K, enquanto que em temperaturas mais elevadas ( $\cong 823\text{K}$ ) a reação de reforma (3), que gera CO, passa a ser predominante. Em relação à reação apenas de reforma ( $S=6$ ), nota-se maior seletividade em CO do que nas outras condições. No entanto, a produção de hidrogênio na reforma é superior à série de experimentos com  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ . A desvantagem da produção de hidrogênio somente via reforma está baseada na alta endotermicidade das reações, necessitando desse modo da adição de grandes quantidades de calor para a reação ser procedida.

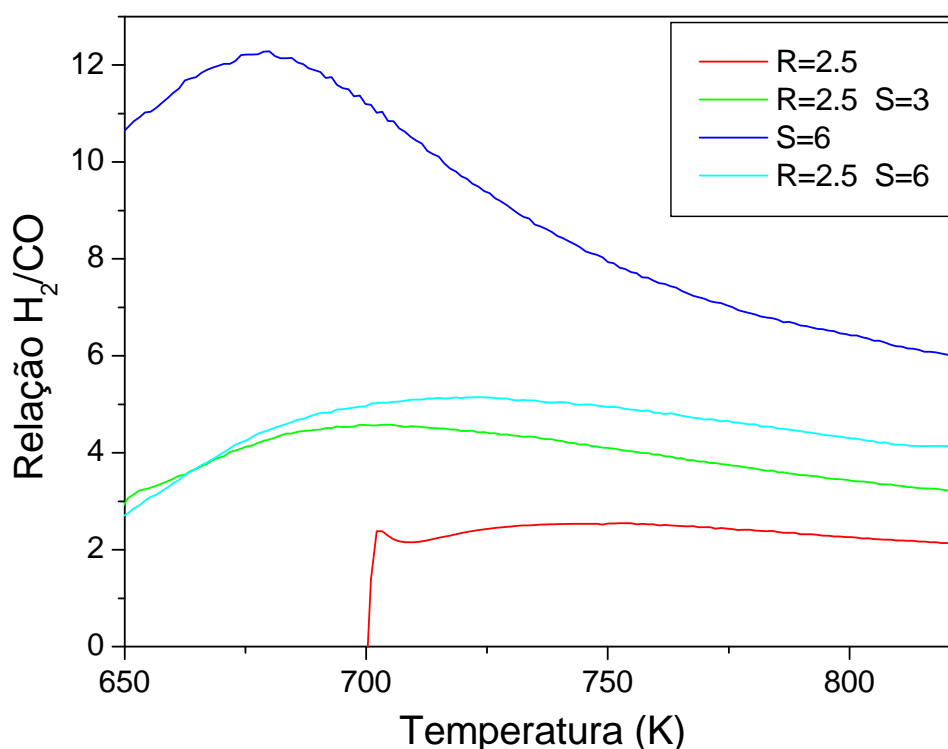
Para analisar o efeito da temperatura nas seletividades, a Figura IV.14 mostra, na faixa de temperatura entre 723-823K, região que corresponde à ocorrência das reações de reforma, a relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  para todas as condições reacionais mostradas na Tabela IV.6. Os resultados indicam uma relação entre teor de água e seletividade do  $\text{CO}_2$  em misturas contendo propano e oxigênio na carga reacional e, ainda, um aumento na seletividade em CO com acréscimo na temperatura.



**Figura IV.14.** Efeito da adição de água na relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  para o catalisador PdCeacac.

No que tange à relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  nas diferentes condições reacionais (Figura IV.15), cabe ser citado o aumento considerável nessa razão na presença de água. A

adição de água na proporção molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8=3$  ao sistema  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  já é suficiente para aumentar consideravelmente a relação  $\text{H}_2/\text{CO}$ . A condição  $R=2,5$  apresentou, em uma ampla faixa de temperatura, valores de  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximos de 2,5, enquanto que na condição  $R=2,5$   $S=3$  essa relação foi aumentada para cerca de 4. Um aumento adicional na quantidade de água ( $R=2,5$   $S=6$ ) acarretou em um novo acréscimo na relação  $\text{H}_2/\text{CO}$ .



**Figura IV.15.** Efeito da adição de água na relação  $\text{H}_2/\text{CO}$  para o catalisador PdCeacac.

Resini et al (2005) estudaram a atividade catalítica de Pd-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  na reforma a vapor do propano utilizando uma razão  $S=6$ . A formação de hidrogênio foi verificada apenas a partir de 800K. Em baixas conversões de propano ( $\cong 10\%$ ) foram obtidas altas seletividades em propileno e  $\text{CO}_2$ . Segundo esses autores, a formação destas espécies prioritárias foi atribuída respectivamente, a desidrogenação do propano (reação (8)) e a reação de deslocamento de água (reação (9)). Em temperaturas mais elevadas ( $\cong 1000\text{K}$ ) ocorreu um aumento considerável na conversão do propano com formação de etileno e metano via reação (10). Aartun et al (2004) obtiveram resultados similares na reforma do propano em um catalisador de Rh suportado em uma liga constituída de 72,6% Fe, 22% Cr e 4,8% Al. A formação de hidrogênio foi verificada a partir de 773K, mas em

grandes quantidades somente a partir de 900K. Etileno e metano foram detectados em altas temperaturas (>950K), devido à reação de craqueamento (10).



Em catalisadores Rh-Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kolb et al (2004) observaram um consumo completo de propano em 1023K utilizando uma relação S=6. O catalisador se mostrou estável (“time on stream”) após 6 horas de operação. Com a mesma formulação de catalisador, Barbier et al (1993) obtiveram resultados promissores na reforma autotérmica do propano (R=2 S=30). A conversão do propano atingida em 723K foi de 95%. Kolb et al (2004) utilizaram teores de 3,8% para Rh e Pt com uma temperatura de calcinação de 1073K, enquanto que Barbier et al (1993) utilizaram menores teores metálicos (1% Pt; 0,2% Rh) e uma temperatura de calcinação de 773K. Segundo esses autores, a utilização do bimetálico está relacionada com a alta atividade da Pt na oxidação e a alta atividade do Rh nas reações de reforma.

Whittington et al (1995) estudaram a reforma do propano em catalisadores CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados com diversos metais nobres (Pt, Pd e Rh). Para o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a conversão total do propano foi praticamente atingida em 773K.

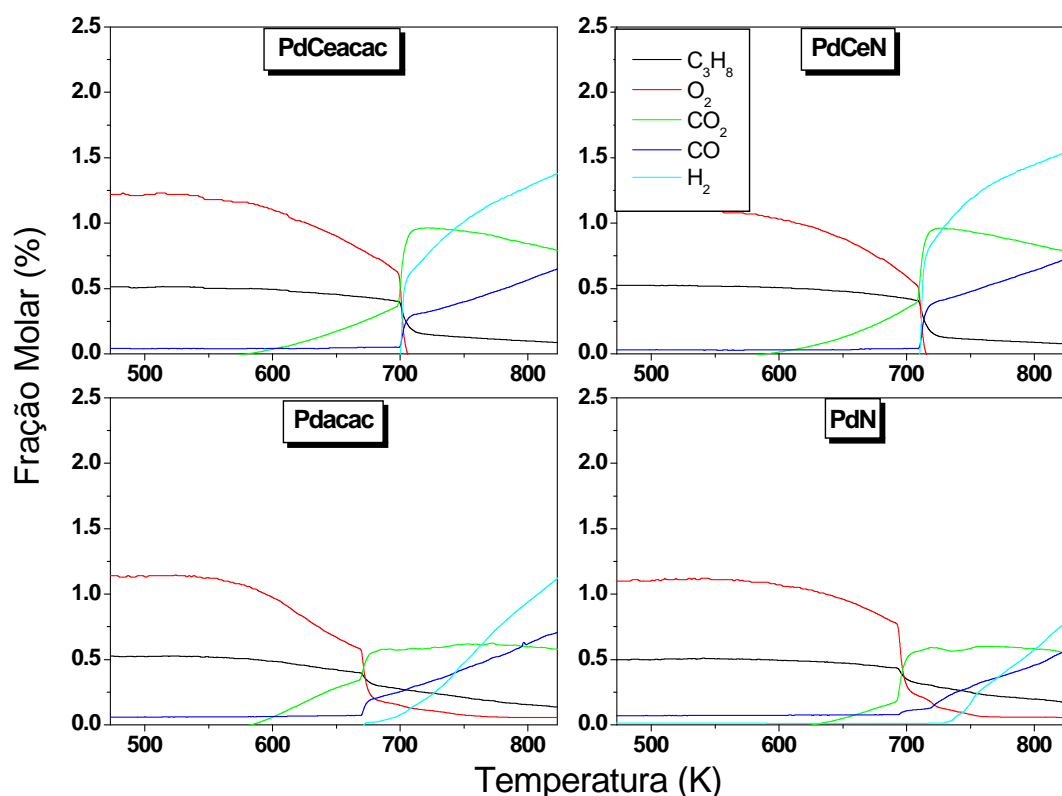
Em comparação com os resultados apresentados por outros autores, verifica-se que o catalisador utilizado no presente trabalho é extremamente eficiente para a reação em questão. De acordo com resultados obtidos e evidências da literatura, o papel da água na reforma autotérmica é de natureza dúbia. De acordo com diversos autores (Cullis, 1984, Burch, 1999, Schmal, 2000, Kikuchi, 2002), a água exerce um efeito inibidor na reação de oxidação (1<sup>a</sup> etapa da reforma autotérmica). Segundo esses autores, a água se adsorve dissociativamente nos sítios de paládio levando a formação de hidróxidos na superfície. Estes, por sua vez, são muito menos ativos. Por outro lado, a água presente no meio reacional pode ser responsável pela eliminação do cloreto residual advindo da preparação dos catalisadores, que bloqueia os sítios ativos (Cant, 1998, Schmal, 2000, Roth, 2000, Piech, 2002). Segundo Wang et al (2001), a água

também é responsável pela eliminação, em parte, do coque formado na reforma, através da reação de gaseificação do carbono. Além disso, de acordo com resultados obtidos neste trabalho, um aumento no teor de água acarreta em um acréscimo na seletividade de CO<sub>2</sub> em detrimento do CO na região de reforma. Cabe lembrar que uma diminuição na concentração de saída de CO visa à adequada especificação da mistura contendo hidrogênio nas células a combustível.

#### ***II.2.1.4. Influência da presença de cério***

De acordo com os resultados apresentados pelo catalisador PdCeCl, conforme discutido anteriormente na seção IV.2.1.2, aliado a indícios da literatura que indicam baixa performance de catalisadores preparados a partir de precursor de cloreto, somente serão utilizados, nesta etapa, os catalisadores preparados a partir de outros precursores de paládio, no caso acetilacetonato e nitrato.

A Figura IV.16 denota os perfis de composição na condição R=2,5 para diferentes precursores de paládio (acetilacetonato e nitrato) suportados em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou somente na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diferenças consideráveis são observadas no que tange à produção de hidrogênio nos catalisadores. Para ambos os precursores utilizados a presença do cério mostra-se de fundamental importância na reforma autotérmica. A produção de hidrogênio nos catalisadores contendo cério é muito maior quando comparada com os catalisadores sem cério. Na temperatura de 773K, por exemplo, essa produção para os catalisadores PdCeacac, Pdacac, PdCeN e PdN são iguais à 1,2, 0,8, 1,35 e 0,5%, respectivamente. De acordo com os perfis de composição para catalisadores sem cério, a presença de oxigênio não possui efeito limitante em relação ao início das reações de reforma, visto que a formação de hidrogênio se inicia mesmo com a presença do oxigênio no meio reacional, fato este que não ocorre para catalisadores com cério.



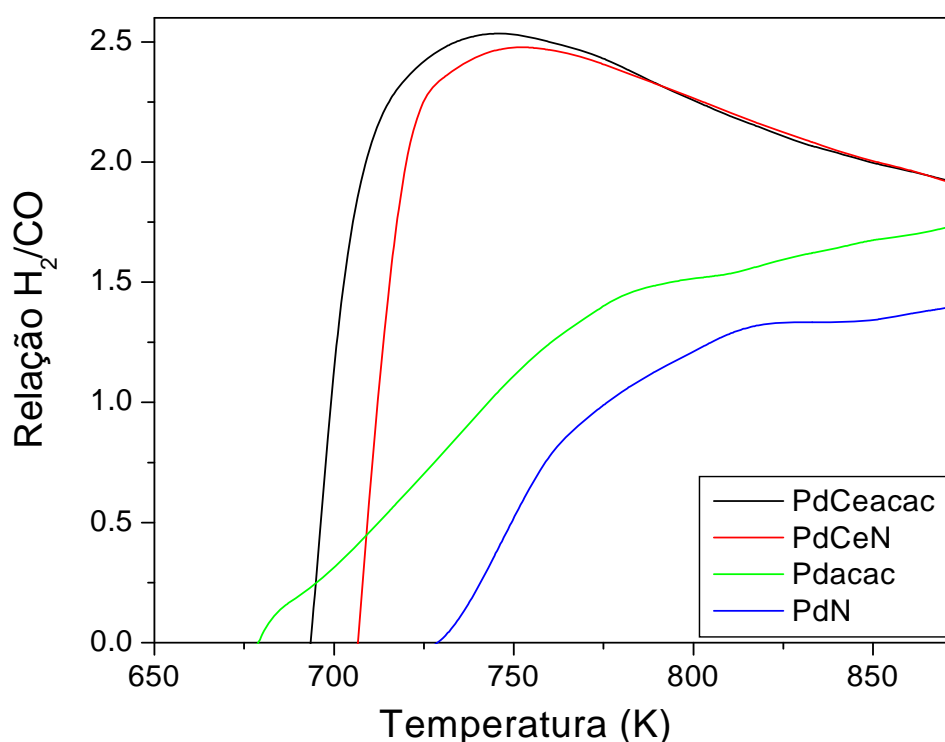
**Figura IV.16.** Influência do cério na reforma autotérmica ( $R=2,5$ ).

Segundo Whittington et al (1995), em uma mistura estequiométrica  $O_2/C_3H_8$ , a presença do cério aumentou a temperatura requerida para converter 50% do propano ( $T_{50\%}$ ) em catalisadores de Pd e Pt suportados em  $Al_2O_3$ . Entretanto, em condições somente de reforma, ou seja, uma carga contendo somente  $H_2O$  e  $C_3H_8$ ,  $T_{50\%}$  foi drasticamente reduzida para todos os metais nobres utilizados (Pt, Pd e Rh). Os resultados deste trabalho confirmam estas observações e, além disso, apesar da relativa baixa atividade na oxidação em catalisadores com cério, a alta atividade na reforma compensa essa baixa atividade inicial, influenciando o processo como um todo (oxidação + reforma) de maneira extremamente positiva. Tagliaferri et al (1998) também observaram o efeito negativo da presença do cério na oxidação do propano. Os resultados obtidos por Guimarães (2001) confirmam este comportamento distinto entre oxidação e reforma. Segundo esse autor, em catalisadores Pd/ $CeO_2/Al_2O_3$ , o  $CeO_2$  estaria suprindo a falta de oxigênio no meio reacional em decorrência do seu consumo inicial via reação de oxidação. Este fator contribuiria para a menor disponibilidade de sítios metálicos para a adsorção do reagente, com conseqüente inibição das reações químicas propriamente ditas. Cabe ressaltar que, de acordo com mecanismos propostos



nas seções II.2.4, II.3.1 e II.3.2, as reações ocorrem na interface metal-suporte sendo a adsorção do reagente no sítio metálico a etapa limitante do processo.

Relações  $H_2/CO$  dos diferentes catalisadores utilizados estão representados na Figura IV.17. Os catalisadores contendo cério apresentaram uma maior relação  $H_2/CO$  (cerca de 2,5 para PdCeacac e PdCeN) em comparação aos catalisadores sem cério. Entre os catalisadores ausentes de cério, Pdacac apresentou uma melhor performance. Cálculos de seletividade dos compostos de carbono foram realizados, conforme descrição na seção IV.2.1.3 e os resultados estão apresentados na Tabela IV.7.



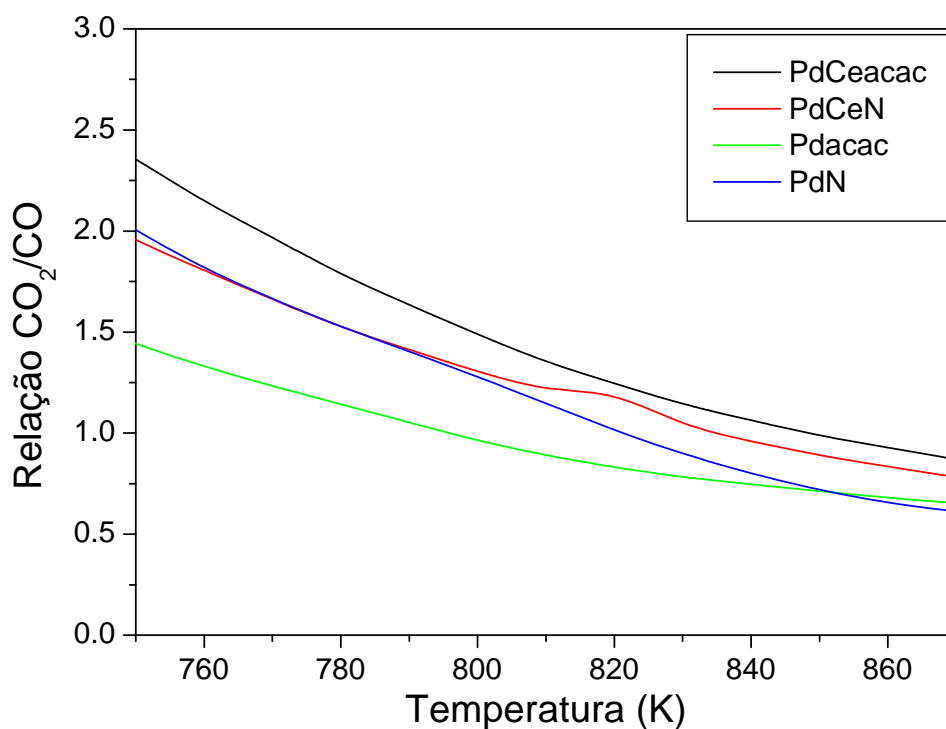
**Figura IV.17.** Influência do cério na relação  $H_2/CO$  na reforma autotérmica ( $R=2,5$ ).

**Tabela IV.7.** Influência da presença do CeO<sub>2</sub> na seletividade dos compostos de carbono na reforma autotérmica.

Catalisador	Temperatura (K)					
	723		773		823	
	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CO2</sub> (%)
PdCeacac	25,2	74,8	34,4	65,6	45,2	54,8
Pdacac	36,0	64,0	45,2	54,8	55,0	45,0
PdCeN	29,5	70,5	38,1	61,9	47,8	52,2
PdN	22	78	38,4	61,6	50,4	49,6

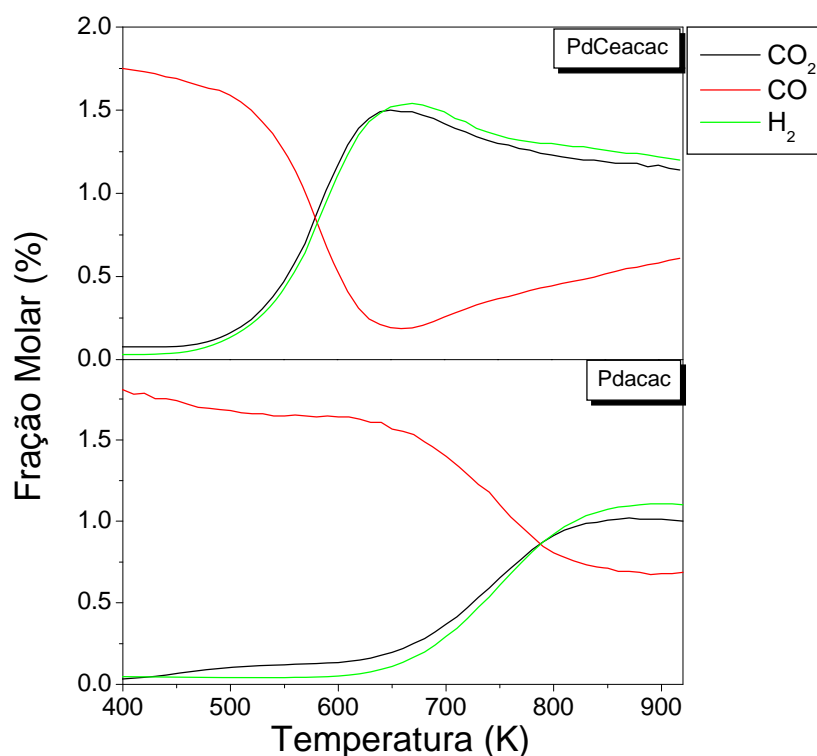
De acordo com os resultados da Tabela IV.7, ao longo da faixa de temperatura estudada os catalisadores contendo cério apresentaram maiores seletividades em CO<sub>2</sub>, exceto o catalisador PdN em 723K. Nesta temperatura, a seletividade em CO<sub>2</sub> deste catalisador é a maior dentre todos os catalisadores. A Figura IV.18 mostra a relação CO<sub>2</sub>/CO dos catalisadores na faixa de temperatura compreendida entre 723-823K. Pode-se, então, inferir em uma ordem geral baseada na seletividade de CO<sub>2</sub>: PdCeacac > PdCeN > PdN > Pdacac. Cabe ressaltar a maior seletividade em CO<sub>2</sub> por parte do catalisador PdCeacac em relação ao PdCeN, mas nos homólogos sem cério essa relação se inverte (PdN > Pdacac).

A influência do cério na seletividade dos produtos da reação foi reportada por Wang et al (2001) e Kolb et al (2004). Wang et al (2001) estudaram a reforma a vapor com 11,5 Torr de n-butano e 92 Torr de H<sub>2</sub>O para uma faixa de temperatura compreendida entre 620 e 820K. O catalisador Pd/CeO<sub>2</sub> apresentou maiores taxas de conversão de n-butano e, ainda, uma relação CO<sub>2</sub>/CO maior dentre os catalisadores utilizados. Neste trabalho, o catalisador de Pd suportado em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi avaliado. Kolb et al (2004) estudaram o comportamento de catalisadores de ródio na reforma a vapor do propano (S=4) em 923K. De acordo com os resultados obtidos, a inclusão de cério na formulação do catalisador aumentou a seletividade em CO<sub>2</sub>, de um valor inicial de 40% (catalisador de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para cerca de 60% (catalisador Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, o catalisador sem cério apresentou uma diminuição na seletividade em CO<sub>2</sub> a partir de 2h de reação (“time on stream”).



**Figura IV.18.** Influência do cério na relação CO<sub>2</sub>/CO para a reforma autotérmica (R=2,5).

Diferenças consideráveis no que diz respeito ao perfil de composição do CO<sub>2</sub> (Figura IV.16) tornam-se de fundamental importância para o esclarecimento do verdadeiro papel do cério. Catalisadores com cério apresentaram maiores frações molares de CO<sub>2</sub> no início da reforma na faixa de temperatura em torno de 700-800K. Diversos autores (Wang, 2002, Shido, 1993, Bunluesin, 1998) reportaram a ocorrência da reação de deslocamento de água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) em metais nobres suportados em CeO<sub>2</sub>, incluindo Pd. Experimentos foram realizados visando avaliar a influência do catalisador contendo cério (PdCeacac) nessa reação. Para efeito de comparação, foi realizado também um teste com catalisador sem cério (Pdacac). A carga reacional consistia de uma mistura 2% CO e 2% H<sub>2</sub>O diluídos em He. Os resultados estão apresentados na Figura IV.19.



**Figura IV.19.** Reação de deslocamento de água nos catalisadores PdCeacac e Pdacac.

De acordo com os resultados obtidos, a presença do cério torna o catalisador mais ativo para a reação de deslocamento. O consumo de CO no catalisador PdCeacac inicia-se em torno de 500K e alcança sua conversão máxima por volta de 650K. A partir deste ponto, a conversão de CO decresce com o aumento da temperatura. Por outro lado, o catalisador Pdacac se mostrou muito menos ativo com baixas conversões em toda a faixa de temperatura estudada. Em vista destes resultados, não fica descartada a hipótese de ocorrência da reação de deslocamento na reforma autotérmica do propano, principalmente em catalisadores com cério. Devido à ocorrência da reação de deslocamento em temperaturas próximas ao início da reforma ( $\cong 700\text{K}$ ), a fração molar de CO<sub>2</sub> é maior nessa região, ao passo que, em temperaturas mais elevadas ( $\cong 823\text{K}$ ), observa-se um decréscimo tendo em vista a menor conversão de CO em temperaturas mais elevadas, de acordo com a Figura IV.16. Na realidade, o aumento da temperatura na região de reforma, acarretando em um decréscimo na seletividade em CO<sub>2</sub>, pode ser atribuído a dois fenômenos distintos: ocorrência da reação de deslocamento em região de menor temperatura ( $\cong 700\text{K}$ ) e a reação de reforma (4), gerando CO<sub>2</sub>, ocorrendo preferencialmente em um primeiro momento nesta região de reforma, como discutido na

seção anterior (IV.2.1.3). Por estes motivos, a seletividade em CO cresce continuamente com o aumento da temperatura (Figura IV.18).

Uma discussão detalhada sobre o decréscimo na conversão de CO em altas temperaturas ( $>700\text{K}$ ) na reação de deslocamento para o catalisador PdCeacac cabe ser analisada (Figura IV.19). Segundo Wang et al (2002), o tratamento de Pd/CeO<sub>2</sub> em fluxo de CO puro a 673K reduz drasticamente a atividade para uma posterior reação de deslocamento neste catalisador. A atividade foi parcialmente recuperada em um fluxo de O<sub>2</sub> puro a 673K. Segundo esses autores, o tratamento em atmosfera de CO levou ao crescimento das partículas de Pd e, além disso, o tratamento redutivo com CO provocou formação de carbonatos, que são relativamente estáveis na superfície do cério e foram posteriormente removidos por reoxidação em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Outra explicação para este efeito seria a perda de atividade do catalisador, levando ao decréscimo na conversão do CO. Por outro lado, o decréscimo na conversão acima de 700K poderia estar relacionado simplesmente a um efeito termodinâmico do sistema.

Conforme verificado na seção IV.1, o estudo termodinâmico permite uma avaliação preliminar dos possíveis produtos de reação e, ainda, as conversões máximas de um desejado produto em função da temperatura reacional. Em virtude da simplicidade da reação em questão, será aplicada a equação de Van't Hoff para a determinação do equilíbrio da reação de deslocamento, ao contrário da análise realizada na reforma autotérmica (seção IV.1), na qual o método de Lagrange foi utilizado em virtude da alta complexidade do sistema, isto é, número elevado de compostos e reações envolvidas.

A reação de deslocamento é fracamente exotérmica ( $\Delta H_{298} = -41,1 \text{ KJ/mol}$ ), o que pode acarretar um considerável impedimento termodinâmico em altas temperaturas. Cabe lembrar que em reações exotérmicas um aumento na temperatura leva a um decréscimo na constante de equilíbrio.

A expressão de entalpia fornece:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT$$

$$C_{pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \xi_i T^{-2}$$

onde  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  e  $\xi_i$  são parâmetros definidos para cada componente e  $\Delta$  corresponde à diferença entre produtos e reagentes de uma determinada propriedade.

De acordo com a equação de Van't Hoff (A), pode-se determinar a constante de equilíbrio para qualquer temperatura:

$$\frac{\partial \ln K_{EQ}}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (A)$$

Os dados termodinâmicos de cada composto assim como a entalpia padrão (298K) foram extraídos de Smith (2000). A integração da expressão acima fornece uma equação da constante de equilíbrio ( $K_{EQ}$ ) em função da temperatura:

$$\ln K_{EQ} = -18.02 + \frac{5875}{T} + 1.86 \ln T - 0.0002698T - \frac{58197}{T^2} \quad (B)$$

Para pressões suficientemente baixas ou temperaturas altas, a mistura no equilíbrio se comporta essencialmente como um gás ideal. A equação que relaciona composição com a constante de equilíbrio toma a seguinte forma:

$$\prod_i (y_i)^{v_i} = P^{-v} K_{EQ}$$

onde  $y_i$  representa a fração molar do componente  $i$  e  $v_i$  seu coeficiente estequiométrico,  $P$  é a pressão total do sistema e  $v$  é a diferença entre a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos e reagentes. A aplicação dessa equação na reação de deslocamento fornece:

$$\frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K_{EQ} \quad (C)$$

Para a simulação, a mesma carga reacional do experimento será utilizada, ou seja, 2% CO e 2% H<sub>2</sub>O na entrada do sistema. Reescrevendo as frações molares em termos do grau de avanço, teremos:

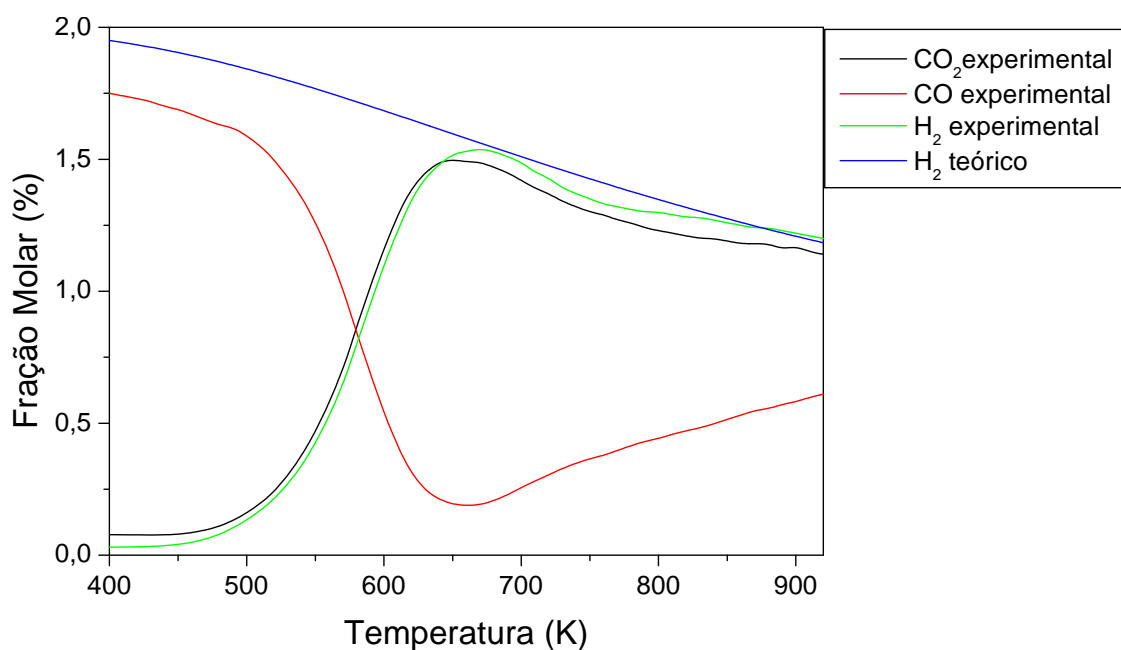
$$y_{CO} = \frac{2-\alpha}{4} \qquad y_{H_2O} = \frac{2-\alpha}{4}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\alpha}{4} \qquad y_{H_2} = \frac{\alpha}{4}$$

Substituindo as expressões de fração molar na equação (C) obteremos:

$$\frac{\alpha^2}{(2-\alpha)^2} = K \qquad (D)$$

A expressão (D) permite, para uma determinada temperatura, o cálculo do grau de avanço e, por conseguinte, o cálculo da fração molar de cada componente. A Figura IV.20 confronta as frações termodinâmicas e experimentais nessa condição reacional.



**Figura IV.20.** Comparação entre dados experimentais (PdCeacac) e termodinâmicos na reação de deslocamento de água.

De acordo com a Figura IV.20, o decréscimo na produção de hidrogênio em altas temperaturas (queda na conversão de CO) é um efeito puramente termodinâmico, descartando a hipótese de perda da atividade do catalisador e, ainda, excluindo o efeito de sinterização das partículas de Pd, conforme reportado por Wang et al (2002). A Tabela IV.8 apresenta a constante de equilíbrio de acordo com a temperatura. Cabe ressaltar que a mistura reacional adotada (2% CO e 2% H<sub>2</sub>O) não representa as reais frações molares de cada componente na reforma autotérmica (R=2,5), mas os valores da constante de equilíbrio são idênticos, pois estes dependem exclusivamente da temperatura. Os valores da constante de equilíbrio a partir de 723K são baixos e por este motivo observa-se baixas conversões de CO em altas temperaturas.

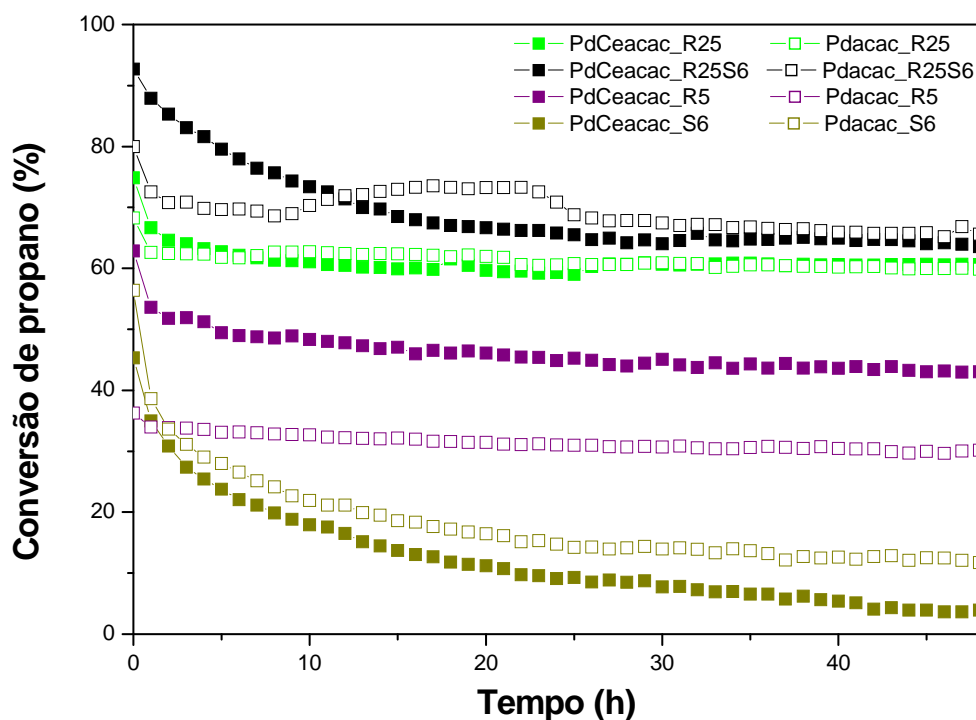
**Tabela IV.8.** Influência da temperatura na constante de equilíbrio para a reação de deslocamento.

Temperatura (K)	K <sub>EQ</sub>
523	90,22
573	41,01
623	21,34
673	12,32
723	7,73
773	5,17
823	3,65

#### ***IV.2.2. Teste de Estabilidade***

Em decorrência da alta atividade atingida no presente estudo, a verificação da manutenção dessa atividade torna-se de fundamental importância para posterior aplicação destes catalisadores. A Figura IV.21 mostra a conversão de propano ao longo do tempo (“time on stream”) para os catalisadores PdCeacac e Pdacac em diferentes condições da carga reacional (R=2,5, R=5, R=2,5 S=6 e S=6).





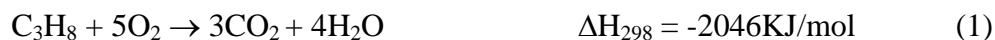
**Figura IV.21.** Conversão do propano ao longo do tempo (“time on stream”) para os catalisadores PdCeacac e Pdacac sob diferentes cargas reacionais na temperatura de 773K.

De acordo com a Figura IV.21, em 773K, os catalisadores mostraram-se relativamente estáveis, com pequena perda de atividade nas primeiras horas de reação, com exceção da condição S=6, onde foi verificada uma perda de atividade contínua durante todo o tempo estudado para ambos os suportes. As conversões iniciais (0h) para os catalisadores utilizados situam-se em valores próximos aos obtidos pelo TPSR. Como exemplo, as conversões iniciais para o catalisador PdCeacac nas condições R=2,5 e R=5 são, respectivamente, iguais a 77 e 63%. Os valores obtidos no TPSR foram iguais a 75 e 58%, respectivamente. Esse fato comprova a reprodutibilidade dos resultados nos dois métodos experimentais utilizados (isotérmico e temperatura programada). Após o período de 48h, a seguinte ordem de conversão do propano pode ser estabelecida: R=2,5 S=6 > R=2,5 > R=5 > S=6.

**Tabela IV.9.** Perda percentual de atividade dos catalisadores PdCeacac e Pdacac em diferentes condições da carga após 48h de reação.

Catalisador	Condição Reacional	Conversão inicial de propano (%)	Conversão de propano após 48h (%)	Perda de Atividade (%)
Pdacac	S=6	56,4	11,8	79,0
	R=2,5 S=6	80,0	65,6	18,0
	R=5	36,3	30,2	16,8
	R=2,5	68,3	60,0	13,8
PdCeacac	S=6	45,3	4,0	91,2
	R=2,5 S=6	92,7	63,6	31,4
	R=5	74,9	44,0	30,0
	R=2,5	62,9	60,6	19,1

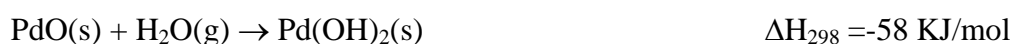
De acordo com a avaliação catalítica (seção IV.2.1.3), a carga de reforma a vapor (S=6) apresentou a maior produção de hidrogênio dentre todas as condições. Entretanto, a perda de atividade (Tabela IV.9) foi da ordem de 80%, sendo o catalisador praticamente desativado de forma total após 48h de operação. Como consequência, um decréscimo na produção de hidrogênio para valores extremamente baixos. Analisando atentamente os dados da Tabela IV.9, verifica-se que a desativação está relacionada com a quantidade de água no meio reacional. Conforme discutido anteriormente, as reações no leito catalítico são descritas como:



Os dados experimentais sugerem a seguinte seqüência de perda de atividade: S=6 > R=2,5 S=6 > R=5 > R=2,5. A condição R=2,5, a que apresentou menor desativação, não possui água na sua carga reacional, sendo a água gerada pela reação (1) e posteriormente consumida pelas reações de reforma ((3) e (4)). Dessa maneira, espera-se uma quantidade muito baixa de água no meio reacional. Por outro lado, a condição

S=6 apresenta excesso de água e não contém oxigênio na sua carga, sendo este o catalisador mais desativado.

O efeito da água, como inibidor ou desativador, pode ser interpretado em termos de propriedades termodinâmicas de óxidos e hidróxidos de paládio. Conforme discutido anteriormente, paládio oxidado pode ser convertido em hidróxido de paládio em excesso de água, conforme sugerido por Cullis et al (1972):



Embora Pd(OH)<sub>2</sub> “bulk” se decompõe à 523K em atmosfera de N<sub>2</sub>, a fase Pd(OH)<sub>2</sub> estabiliza-se em altas temperaturas na presença de excesso de água (Card, 1983, Burch, 1995), ainda que a alta cobertura dos sítios ativos pela água seja favorecida em baixas temperaturas.

Diversos trabalhos na literatura reportam a inibição da reação de oxidação do metano pela presença de água no meio reacional (Cullis, 1972, Hurtado, 2004, Pieck, 2002, Persson, 2007, Gélin, 2002, Burch, 1995). De acordo com Burch et al (1995), a etapa determinante é a quebra da primeira ligação C-H do metano. A partir do momento em que o PdO superficial é parcialmente convertido em Pd(OH)<sub>2</sub>, uma espécie inativa para oxidação de hidrocarbonetos, os sítios são bloqueados e a taxa de combustão decresce. Visto que a dessorção de H<sub>2</sub>O é parte integrante do ciclo reacional, a taxa determinante passa a ser a decomposição da ligação O-H na superfície catalítica. Segundo esse mesmo autor, CH<sub>4</sub> apresentou maior reatividade do que C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> no estado estacionário, embora a atividade inicial de oxidação do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> fosse maior, o que é consistente conforme reatividades relativas das ligações C-H dos dois hidrocarbonetos, durante a atividade estacionária, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gera maior quantidade de grupamentos OH por molécula do que o CH<sub>4</sub>, ou seja, maior hidroxilação do paládio superficial. Sendo assim, é de se esperar uma maior inibição para o propano, visto que a oxidação desse hidrocarboneto gera o dobro de grupamentos OH em relação ao metano. Além disso, segundo esses autores, Pd é mais susceptível à influência de água em relação ao catalisador de Pt na oxidação do metano.

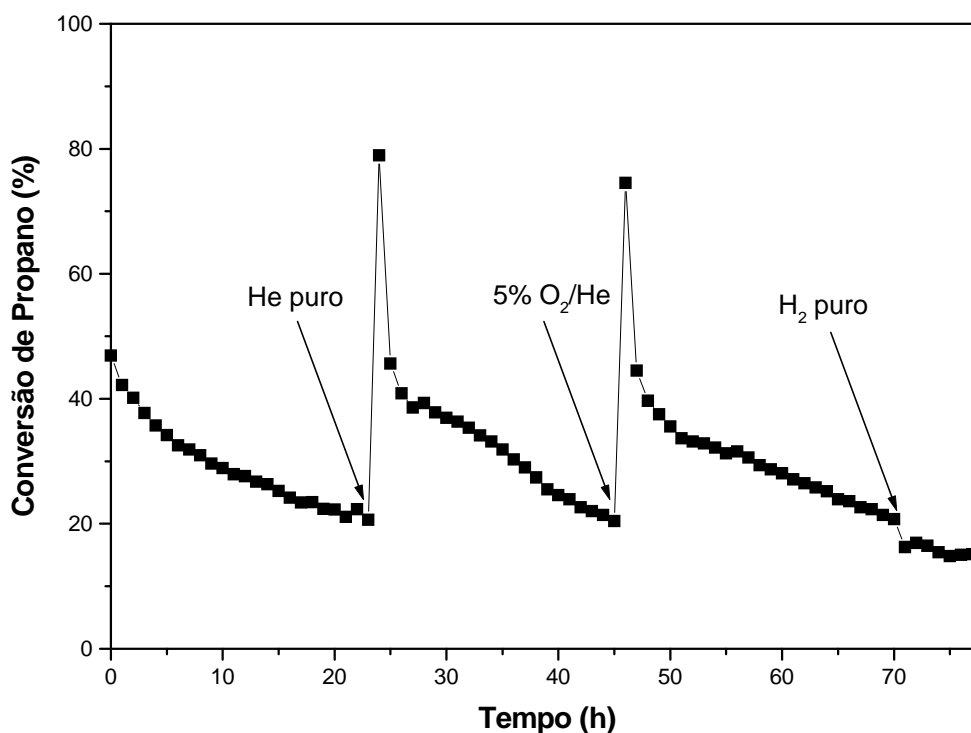
A desativação é altamente dependente do tipo de suporte utilizado. A concentração de vapor d'água disponível para reação com o paládio depende da quantidade retida na superfície, ou seja, a afinidade do suporte pela água e a mobilidade das espécies adsorvidas. Okumura et al (2006) estudaram a oxidação do metano em Pd suportado em zeólitas do tipo H-beta e H-ZSM5. As zeólitas do tipo H-beta apresentaram maior atividade na oxidação do metano e, por medidas de TG, foi verificado que esse suporte era menos eficiente na retenção da água. Sendo assim, espera-se que suportes como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (hidrofílico) sejam mais susceptíveis à hidroxilação do paládio superficial.

Ribeiro et al (1994) investigaram a cinética de oxidação de metano em um catalisador Pd/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado a partir de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como precursor, utilizando a lei de potências. A dependência de H<sub>2</sub>O foi medida em 277°C e a ordem determinada foi de -0,98. Os autores sugeriram uma competição de H<sub>2</sub>O com CH<sub>4</sub> pelos sítios ativos, levando a formação de Pd(OH)<sub>2</sub>, como proposto inicialmente por Cullis et al (1972). A competição entre CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O foi também sugerida por Van Giezen et al (1999) em um estudo cinético da oxidação de metano, em um catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> livre de cloreto em sua formulação. Nesse estudo, a ordem negativa de H<sub>2</sub>O foi verificada na faixa de temperatura entre 180-515°C. Adicionalmente, Van den Beld (1995) investigaram a influência da adição de água na oxidação do etano e propano (300°C). Através da lei das potências, as ordens de reação em relação à água foram determinadas como -0,12 e -0,46 para etano e propano, respectivamente, ressaltando o aumento da inibição com o aumento da cadeia do hidrocarboneto.

Em estudos de DRS, Guimarães et al (2001), em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (idênticos ao deste estudo), verificaram o aparecimento de uma banda por volta de 370-380 nm, atribuída à formação do complexo Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, após tratamento em uma mistura 3% H<sub>2</sub>O/He a 673K. Essa observação reforça a idéia da existência de um composto hidroxilado nas condições reacionais deste estudo.

O estudo da reversibilidade da reação é de natureza primordial, visto que a manutenção da atividade inicial por longos períodos de tempo é extremamente desejável. Se os efeitos de desativação são reversíveis, o catalisador afetado por uma

contínua ou ocasional presença do composto desativante (água, no nosso caso) pode ser facilmente regenerado.



**Figura IV.22.** Comportamento dinâmico da reforma do propano ( $S=6$ ) no catalisador PdCeacac.

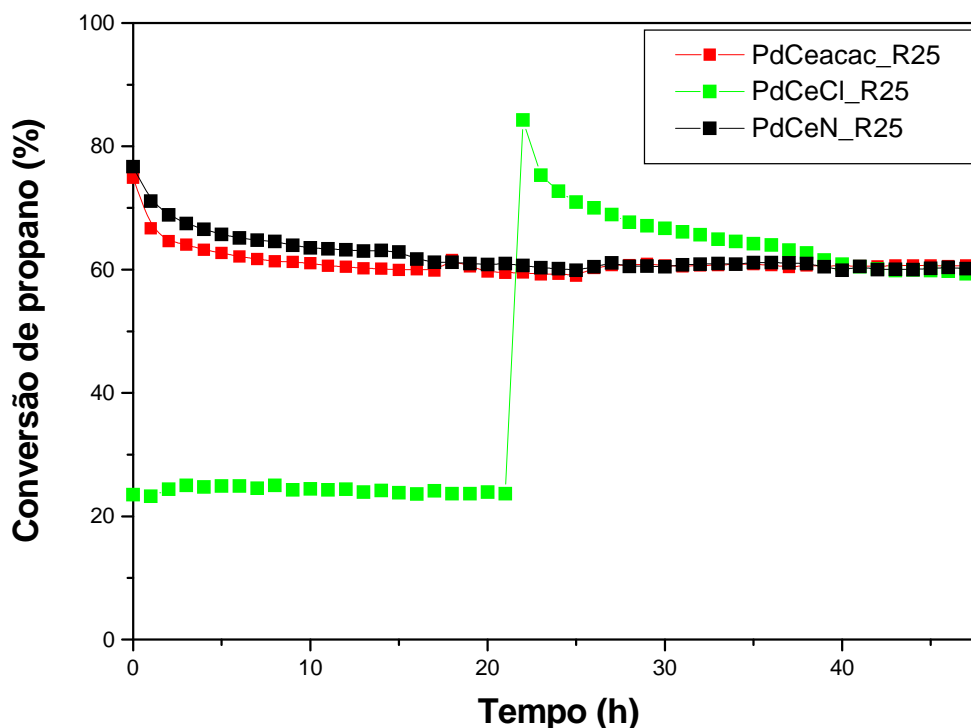
A Figura IV.22 mostra flutuações dinâmicas na carga reacional do catalisador PdCeacac quando submetido ao fluxo de  $H_2O/C_3H_8$  ( $S=6$ ). Essa carga reacional foi escolhida, pois dentre todas as condições estudadas apresentou a maior desativação (Figura IV.21). A temperatura da reação foi mantida constante (773K) e uma carga contendo  $H_2O/C_3H_8$  na relação  $S=6$  foi utilizada. A conversão do propano foi registrada durante cerca de 24h na mistura reacional. Após esse período, a mistura foi purgada em He por 60 min a 773K. O fluxo de  $H_2O/C_3H_8$  foi restabelecido e um novo período de desativação foi imposto ao catalisador. Uma segunda regeneração foi utilizada através da passagem de 5%  $O_2/He$  por 60 min a 773K. A carga reacional ( $S=6$ ) foi novamente introduzida e a reação se procedeu por cerca de 20h adicionais. Por fim, a amostra foi submetida à um tratamento em  $H_2$  puro por 60 min a 773K com posterior retorno do fluxo reacional.

De acordo com a Figura IV.22, a atividade inicial foi completamente recuperada em fluxo de He puro ou 5%  $O_2/He$  a 773K. Esses resultados indicam que a desativação

neste catalisador é reversível, consistente com a existência do equilíbrio PdO/Pd(OH)<sub>2</sub>, acarretando uma hidroxilação da fase PdO em Pd(OH)<sub>2</sub> na presença de água no meio reacional, sendo PdO formado reversivelmente em atmosfera seca. O tratamento em H<sub>2</sub> puro não surtiu nenhum efeito significativo na conversão do propano. Como o equilíbrio da reação  $\text{PdO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftrightarrow \text{Pd(OH)}_2\text{(s)}$  se processa somente no paládio oxidado (PdO) é provável que o fluxo de hidrogênio não consiga reverter o sentido da hidroxilação, em outras palavras, a desidroxilação não ocorre em atmosfera redutora. A possibilidade de recuperação da atividade inicial indica que a morfologia das partículas está mudando rapidamente sob tratamento em alta temperatura ou está ocorrendo dessorção de algum composto bloqueando o sítio ativo.

Retornando à Tabela IV.9, podemos verificar que as cargas reacionais contendo oxigênio apresentaram baixa perda de atividade quando comparado com a condição ausente de oxigênio (S=6). Provavelmente, o oxigênio contido na carga reacional é responsável pela menor desativação, pois ao mesmo tempo em que a água formada/adicionada na reação desloca o equilíbrio PdO/Pd(OH)<sub>2</sub> no sentido de formação de hidróxido, o oxigênio tende a deslocar o equilíbrio no sentido reverso. Além disso, após certo tempo de reação (Figura IV.21), a conversão do propano se mantém constante, evidenciando um equilíbrio entre a taxa de formação de Pd(OH)<sub>2</sub> e a taxa de regeneração de PdO. Na condição S=6, o equilíbrio se desloca sempre no sentido de formação de Pd(OH)<sub>2</sub>, visto que oxigênio não está contido no meio, levando à uma desativação permanente ao longo do tempo.

De acordo com a Figura IV.23, os catalisadores PdCeacac e PdCeN se mostraram bastante similares no que diz respeito à estabilidade. Conforme discutido anteriormente, a baixa atividade inicial do catalisador PdCeCl deve-se à presença do cloreto advindo do precursor (PdCl<sub>2</sub>). Após cerca de 20h de reação, a conversão cresce até atingir um máximo e, após um período de 48h, mantém estabilidade comparada aos outros catalisadores. O ponto de máxima conversão está relacionado com a eliminação do cloreto residual da superfície catalítica pela água formada na oxidação ( $\text{Pd}^*\text{-Cl} + \text{H-Pd}^* \rightarrow \text{HCl} + 2\text{Pd}^*$ ). A partir deste ponto, ocorre a formação de hidróxido de paládio diminuindo a conversão do propano.

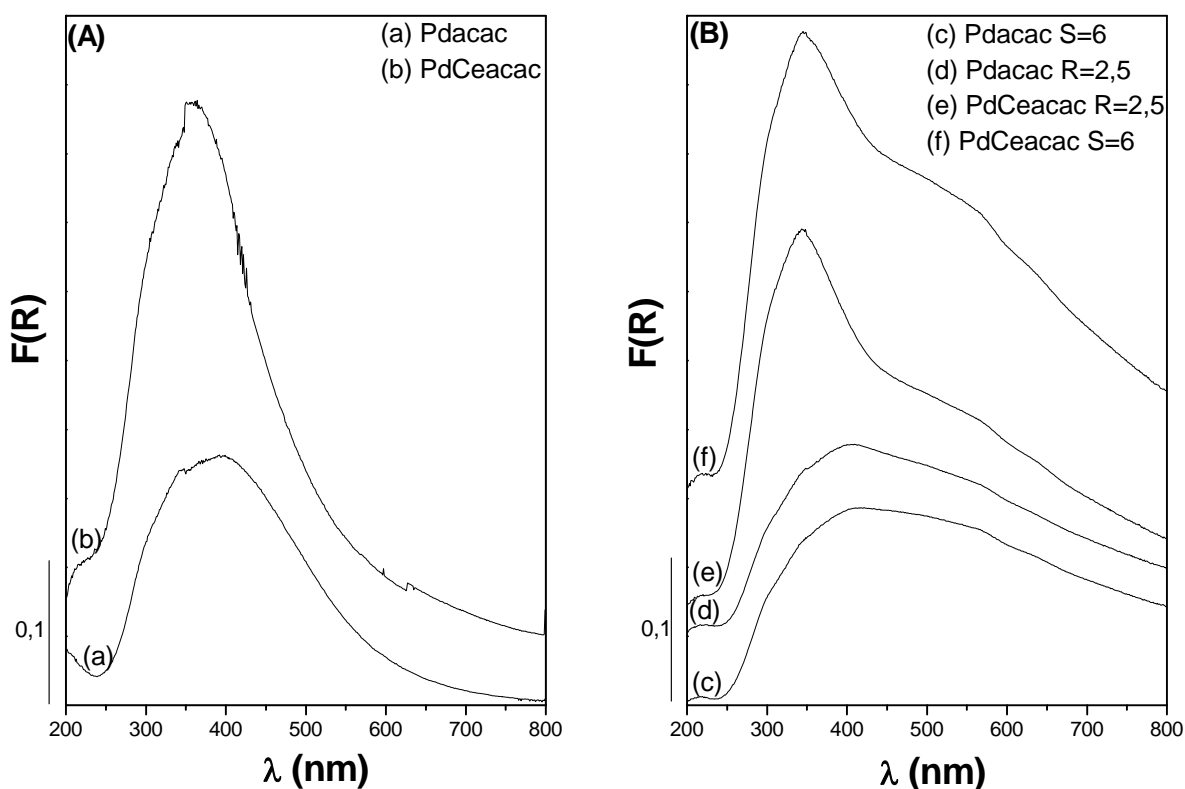


**Figura IV.23.** Estabilidade de diferentes precursores na reforma autotérmica do propano (R=2.5) em 773K.

### IV.3. Caracterização dos Catalisadores

#### IV.3.1. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV visível (DRS)

O espectro de reflectância difusa dos catalisadores Pdacac e PdCeacac, frescos e após ciclos reacionais, são apresentados na Figura IV.24. A função Schuster-Kubelka-Munk (SKM), expressa por  $F(R) = (1-R)^2/2R$ , foi usada para apresentar os espectros, ao invés da absorbância aparente, onde  $R$  é a reflectância definida como  $1/(10^{\text{absorbância}})$ . Todos os espectros apresentaram valores de  $F(R)$  menores do que a unidade, indicando ausência de reflectância especular nas amostras.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi usada como referência em todos os espectros, permitindo dessa maneira, avaliar o estado químico do paládio e do cério. Amostras envelhecidas na unidade reacional foram analisadas diretamente, sem qualquer tratamento adicional.



**Figura IV.24.** Espectros de reflectância difusa (UV-vis) nos catalisadores Pdacac e PdCeacac frescos (A) e após diferentes ciclos reacionais por 48h (B).

Para o catalisador Pdacac fresco (curva (a)), o espectro é característico de PdO, com pico centrado em 400 nm, atribuído à transição d-d do paládio (Gaspar, 2000). Além disso, observa-se um pequeno ombro por volta de 290 nm devido à transferência de carga metal-ligante (Rakai, 1992). Nas amostras envelhecidas (curvas (c) e (d)), observa-se além dessas absorções características, ombros centrados em 340 e 550 nm. Segundo Schmal et al (1999), absorção por volta de 340 nm é atribuída à presença de espécies Pd-OH em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto banda por volta de 550 nm deve-se à transição d-d do paládio (Guimarães, 2004).

O alargamento do espectro de reflectância do catalisador Pdacac nas amostras envelhecidas, indica a presença de Pd na sua forma metálica em coexistência com PdO, este evidenciado por pico centrado em 400 nm. Como o comprimento de onda utilizado (200-800 nm) é muito maior do que o tamanho de partícula (<100 nm), o estado médio do cristal no volume inteiro é medido pela técnica. Embora não seja uma técnica sensível na superfície, para partículas da ordem de 10 nm, que é o tamanho usual com catalisadores suportados, mesmo 2-3 camadas de PdO cristalino na superfície da

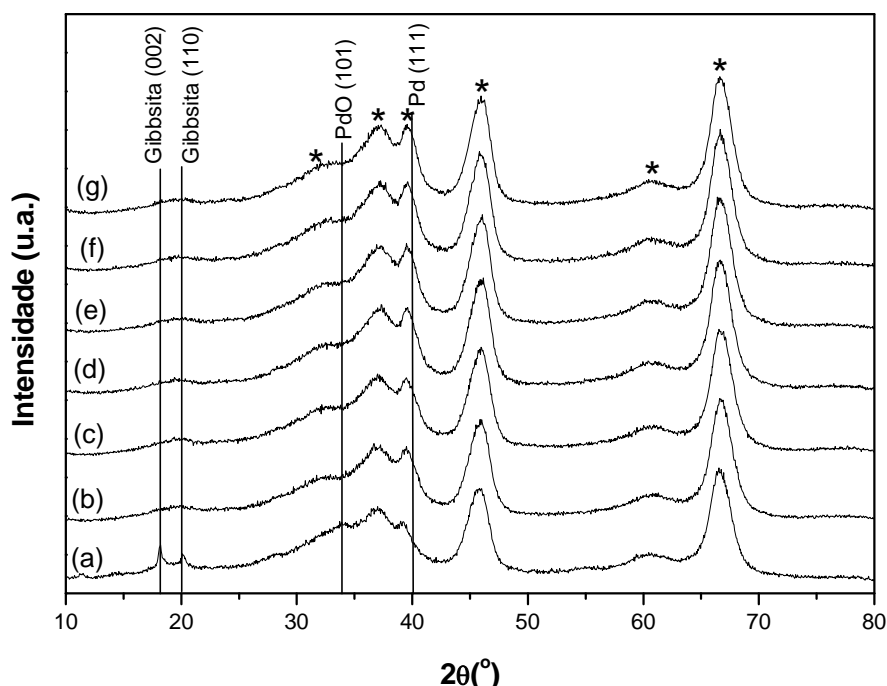


partícula pode envolver cerca de 30% do volume total e possibilitar o aparecimento de uma banda distinguível no espectro de absorção (Lyubovsky, 1999).

O comprimento de onda correspondente à absorção (UV-vis) de um semiconductor como a céria pode ser usado para identificar a presença de nanocristalitos que possam, por ventura, escapar na detecção por DRX. De acordo com Bensalem et al (1992), céria pura consiste de cristalitos de tamanho médio  $\geq 20$  nm, com forte absorção no UV em  $\lambda=400$  nm. Esse mesmo autor, em outro estudo (Bensalem, 1995), verificou que absorção em  $\lambda \leq 375$  nm indica a presença de pequenos cristalitos de céria da ordem de 8,5-4,5 nm. Conforme a Figura IV. 24 (curvas (e) e (f)), bandas de reflectância de  $\text{CeO}_2$  são centradas por volta de 350 nm, indicando, dessa forma, a presença de nanopartículas de céria. Além disso, observa-se um ombro por volta de 280 nm devido à transferência de carga  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  (Zaki, 1997, Martinez-Arias, 2000), provavelmente sobreposto à banda de transição d-d do paládio. Ainda com relação ao catalisador PdCeacac (curvas (e) e (f)), nota-se uma banda de grande intensidade centrada em 550 nm, atribuída à sítios reduzidos de  $\text{CeO}_2$  na superfície ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) dos cristalitos (Mishra, 2006). Pelo fato da condição S=6 (ausente de oxigênio) ser mais redutora em relação à R=2,5, nota-se uma maior absorção em 550 nm na condição S=6, evidenciando a presença de um maior número de sítios superficiais de  $\text{CeO}_2$  reduzidos nessa condição reacional.

#### IV.3.2. Difração de raios X *in situ* (DRX)

A Figura IV.25 mostra os padrões de difração de raios X do catalisador Pdacac submetido a diversos tratamentos e após diferentes tempos de reação (R=2,5). Reflexões características da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com célula unitária cúbica e grupo espacial Fd3m (PDF: 10-0425, a=b=c= 0,79 nm) foram observadas em todos os difratogramas, evidenciadas por picos em  $2\theta=37,8^\circ$  ( $\langle 3\ 1\ 1 \rangle$ , I=80%),  $46^\circ$  ( $\langle 4\ 0\ 0 \rangle$ , I=100%) e  $66,5^\circ$  ( $\langle 4\ 0\ 0 \rangle$ , I=100%). Além disso, na amostra fresca foram detectados picos característicos de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) em  $2\theta=18,2^\circ$  ( $\langle 0\ 0\ 2 \rangle$ , I=100%) e  $2\theta=20^\circ$  ( $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , I=70%) com estrutura monoclinica (P21/n) (PDF: 33-0018; a=0,86, b= 0,5 e c=0,97 nm).



**Figura IV.25.** DRX do catalisador Pdacac fresco (a) e após fluxo de He (b), redução do catalisador com H<sub>2</sub> (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g). Reflexões características da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são indicadas por (\*).

Gibbsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) é um dos hidróxidos de alumínio polimorfos, onde os íons Al são coordenados com seis hidroxilas e cada hidroxila é compartilhada com dois íons Al. A etapa inicial de decomposição térmica da gibbsita é a difusão de prótons e a reação com grupos hidroxilas para formar água. Esse processo remove as forças ligantes entre unidades subseqüentes na estrutura da gibbsita causando mudanças na composição química e densidade (Kloprogge, 2002).

A desidratação de hidróxidos de alumínio pode produzir óxidos de alumínio cristalinos. Além de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, outras seis estruturas de transição podem ocorrer:  $\gamma$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ - e  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas essas estruturas são baseadas em um maior ou menor empacotamento da rede de oxigênio com os íons alumínio nos interstícios octaédricos ou tetraédricos (Yang, 2007). A transformação entre diferentes tipos de alumina depende de uma série de fatores, incluindo tamanho de partícula, alcalinidade, taxa de aquecimento, natureza do precursor e tratamento térmico utilizado em sua estabilização (Cesteros, 1999). A transformação total exige temperaturas maiores que 1373K e resulta na formação de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com baixa área superficial (1-5 m<sup>2</sup>/g).

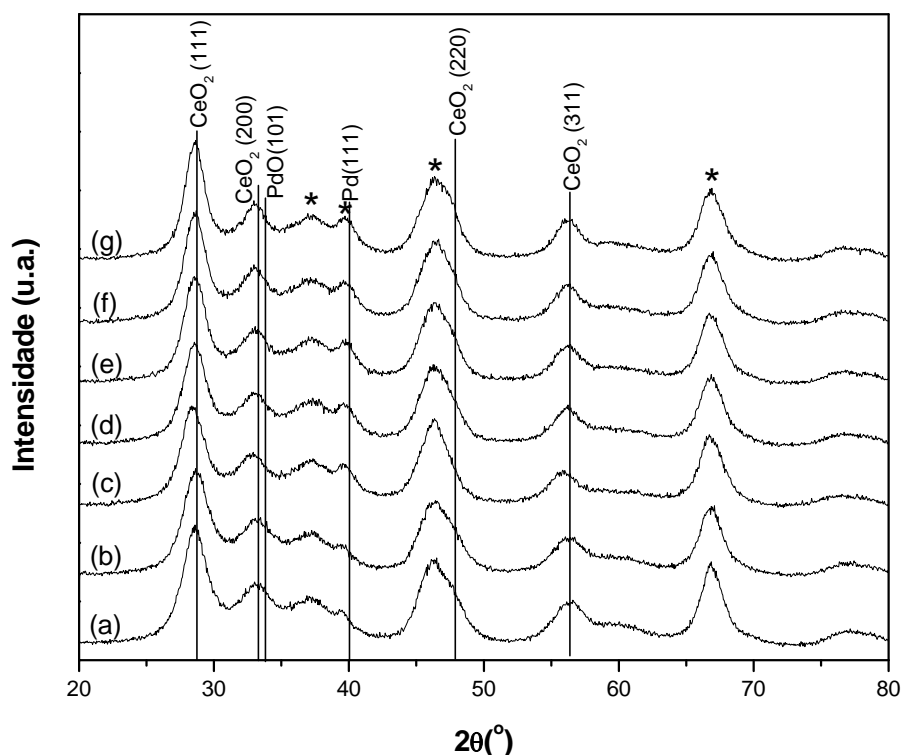
De acordo com Hill et al (2007), a transformação da gibbsita segue as seguintes etapas: 373K (gibbsita)  $\rightarrow$  473K (gibbsita + boehmita)  $\rightarrow$  573K (boehmita +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  673K (boehmita +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  773K ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  873-1073K ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  1173-1373K ( $\gamma$ -,  $\delta$ - e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  1473K ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Conforme a Figura IV.25 (b), a gibbsita é decomposta sob fluxo de He em 773K em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hipótese essa reforçada por um aumento na intensidade nos picos característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerindo a transformação total da gibbsita em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Após fluxo de He puro (Figura IV.25 (b)), observa-se, além do desaparecimento de picos característicos da gibbsita, o aparecimento de pico característico de Pd metálico em  $2\theta=39,8^\circ$  (PDF: 46-1043;  $a=b=c=0,389$  nm) referente ao plano  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , com concomitante diminuição da intensidade do difratograma na região situada por volta de  $2\theta=34^\circ$  ( $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ , I=100%), sugerindo dessa maneira, redução do PdO (PDF: 41-1107;  $a=0,3046$ ,  $b=0,3046$  e  $c=0,5339$  nm) em fluxo de He. A mistura reacional (Figura IV.25 (d)-(g)) não alterou significativamente os difratogramas, com a predominância do paládio metálico em relação ao paládio oxidado. Picos característicos de Pd e PdO apresentam-se bem alargados no difratograma, indicando provavelmente a presença de pequenos cristalitos de paládio, que não se modificam mesmo após fluxo reacional durante 20h. Conclusões adicionais não podem ser tomadas no presente momento em virtude da sobreposição desses picos com o difratograma da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os difratogramas da amostra PdCeacac são mostrados na Figura IV.26 quando submetidos a diferentes tratamentos. Reflexões características de CeO<sub>2</sub> em  $2\theta=28,5^\circ$  ( $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , I=100%),  $33,2^\circ$  ( $\langle 2\ 0\ 0 \rangle$ , I=30%),  $47,5^\circ$  ( $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$ , I=52%) e  $56,3^\circ$  ( $\langle 3\ 1\ 1 \rangle$ , I=42%) com estrutura fluorítica do tipo espacial Fm3m (PDF: 34-0394,  $a=b=c=0,5411$  nm) foram observadas em conjunto com as reflexões já descritas anteriormente para o catalisador Pdacac. Nessa estrutura, o átomo de cério está no centro de um cubo de face centrada (cfc) com oito átomos de oxigênio localizados nos cantos.

Os resultados de DRX para o catalisador suportado em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentaram estruturas “bulk” cristalinas de espécies de interação envolvendo céria e alumina. A alta característica amorfa da amostra pode ser deduzida do alto nível de ruído nos padrões de difração. Além disso, não há evidências da redução do CeO<sub>2</sub>

“bulk” em nenhum dos difratogramas apresentados, mesmo em atmosfera redutora (Figura IV.26 (c)). Após redução, o pico do  $\text{CeO}_2$  referente ao plano  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  foi deslocado para menores valores de  $2\theta$  (cerca de  $-0,2^\circ$ ), permanecendo deslocado em relação ao catalisador fresco ao longo das 20 horas de reação ( $-0,11^\circ$ ). Segundo Sadi et al (2003), um deslocamento negativo no ângulo de difração do  $\text{CeO}_2$  está relacionado com a formação de vacâncias na estrutura fluorítica e possível presença de espécies  $\text{CeO}_{2-x}$ . De acordo com diferentes estudos (Damyanova, 2002, Hietiklo, 2004, Feio, 2007), a redução de  $\text{CeO}_2$  em  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  “bulk” ocorre apenas em temperaturas de aproximadamente 1200K e formação de  $\text{CeAlO}_3$  e  $\text{CeO}_{1.83}$  em temperaturas próximas de 1100K. Apesar disso, não pode ser descartada a formação de espécies de cério reduzidas na superfície. Através de medidas de TPR, Feio et al (2007) verificaram que, em catalisadores  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxidos de cério superficiais não estequiométricos são formados em cerca de 630K. Além disso, a deposição do metal nobre na superfície da céria facilita a redução da céria superficial (Damyanova, 2003). Em vista desses resultados, não se pode desprezar a redução da céria superficial, muito embora a fase “bulk” seja constituída primordialmente de  $\text{CeO}_2$ .

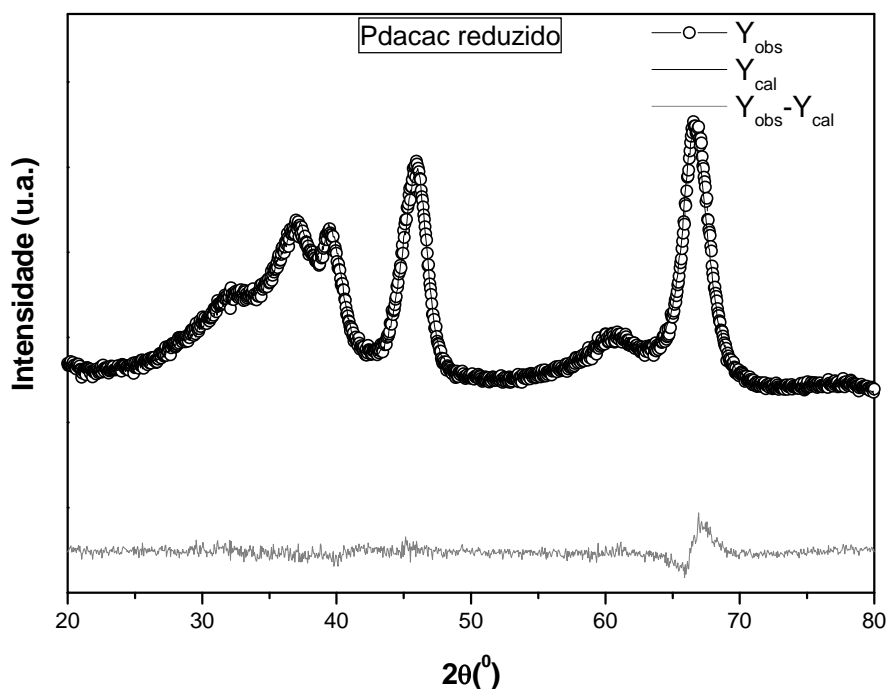


**Figura IV.26.** DRX do catalisador PdCeac fresco (a), oxidação em 5%  $\text{O}_2/\text{He}$  e após fluxo de He (b), redução do catalisador com  $\text{H}_2$  (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g). Reflexões características da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  são indicadas por (\*).

Picos relativos à difração de paládio são praticamente indistinguíveis do suporte  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugerindo um alargamento dos picos de paládio e, como consequência, uma melhor dispersão do paládio nesse suporte em relação à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Além do elevado nível de ruído nos difratogramas, a análise tradicional dos dados de raios X nessa amostra é de extrema complexidade, visto que além dos picos referentes à difração da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , estão sobrepostos agora as reflexões características de  $\text{CeO}_2$ , tornando, dessa forma, ainda mais difícil a visualização dos picos referentes ao paládio.

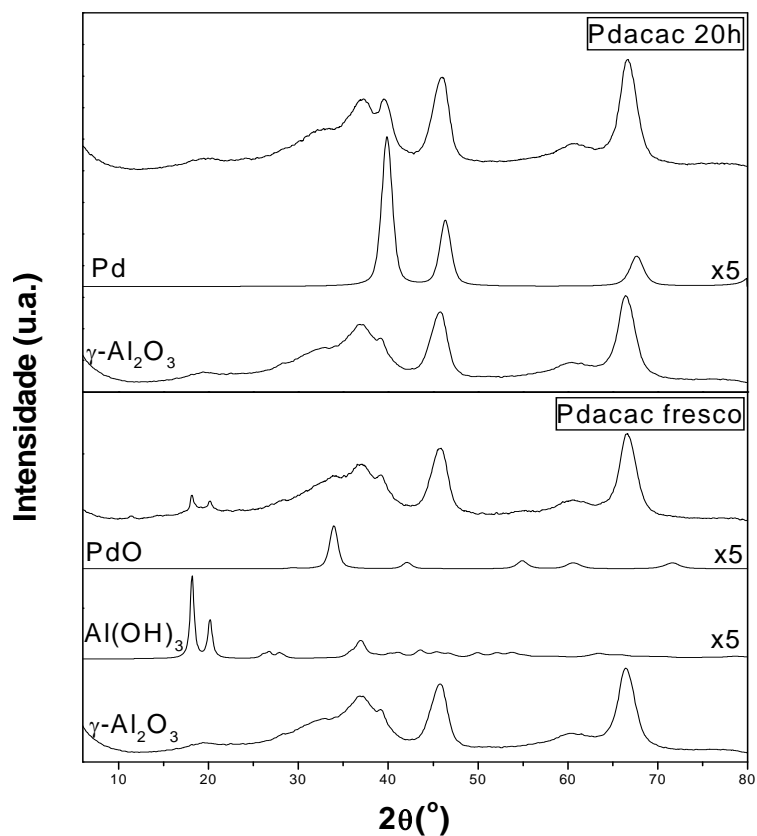
Detectar e mensurar o tamanho de nanopartículas em catalisadores metálicos suportados é de extrema importância para a total caracterização do sistema, fator este que está relacionado ao comportamento catalítico. Algumas propriedades em nanomateriais podem ser inferidas no refinamento da estrutura cristalina das fases na amostra. Isso é realizado modelando a estrutura cristalina e efeitos de tamanho; o modelo é usado para simular o padrão de raios X produzidos pela amostra. Os parâmetros envolvidos no modelo são variados até o padrão teórico se adequar aos resultados experimentais. Essa técnica, desenvolvida por H. Rietveld, é usada para refinar estruturas cristalinas a partir de um modelo policristalino. O refinamento de Rietveld possibilita não somente determinar a concentração e tamanho médio dos cristalitos presente na amostra, mas também obter informações sobre o parâmetro de rede e possíveis defeitos na rede. No presente estudo, esta técnica foi utilizada para refinar a estrutura cristalina das fases na amostra, utilizando o software FULLPROF98<sup>®</sup>.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fresca ou tratada em He foi usada como “background” no refinamento. As coordenadas dos átomos na célula unitária utilizadas no refinamento estão denotadas no Apêndice 4.

A estrutura cristalina do catalisador Pdacac foi analisada por DRX e cuidadosamente refinada pelo método de Rietveld. Como exemplo, o refinamento dessa amostra após redução é mostrado na Figura IV. 27.



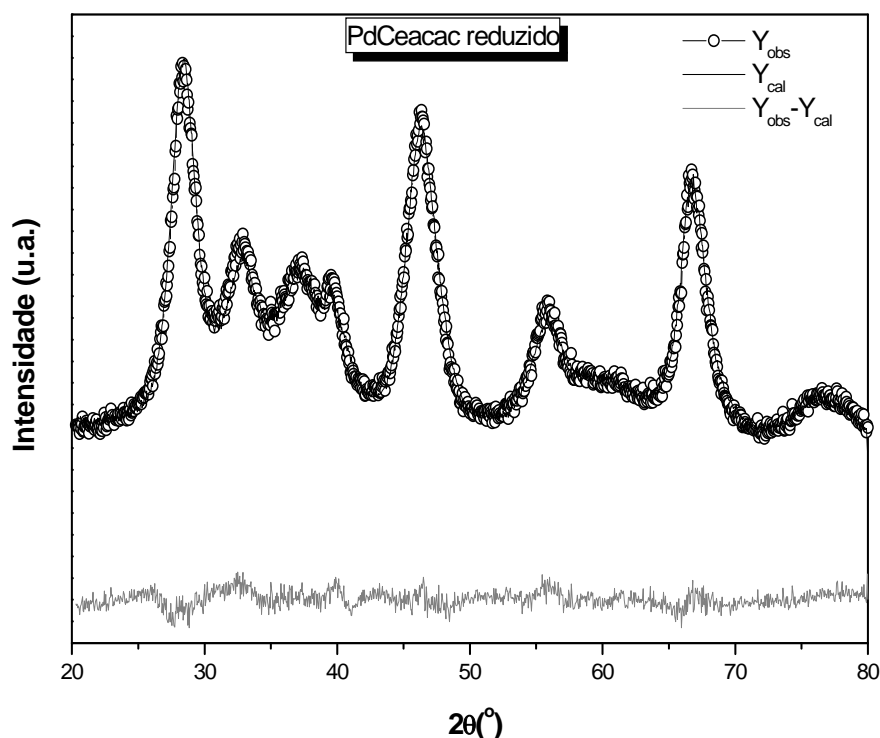
**Figura IV.27.** Refinamento de Rietveld do catalisador Pdacac após o fluxo de H<sub>2</sub> puro. Os dados experimentais são indicados por círculos enquanto a curva calculada obtida após refinamento é indicada por uma linha contínua. A curva inferior corresponde a diferença entre os dados experimentais e calculados.

Uma boa correlação entre os dados experimentais e a curva simulada é evidenciada por uma linha praticamente nula entre as diferenças dos perfis. O refinamento possibilitou, dessa maneira, uma completa distinção entre as fases presentes na amostra. Para o caso do catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma completa diferenciação entre as reflexões características de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, PdO e Pd<sup>0</sup> possibilitou o cálculo do diâmetro dos cristalitos na amostra (Figura IV.28)



**Figura IV.28.** Contribuição de fases obtida pelo refinamento de Rietveld no catalisador Pdacac. Curvas inferiores indicam a desconvolução das fases, enquanto a curva superior indica o difratograma da amostra.

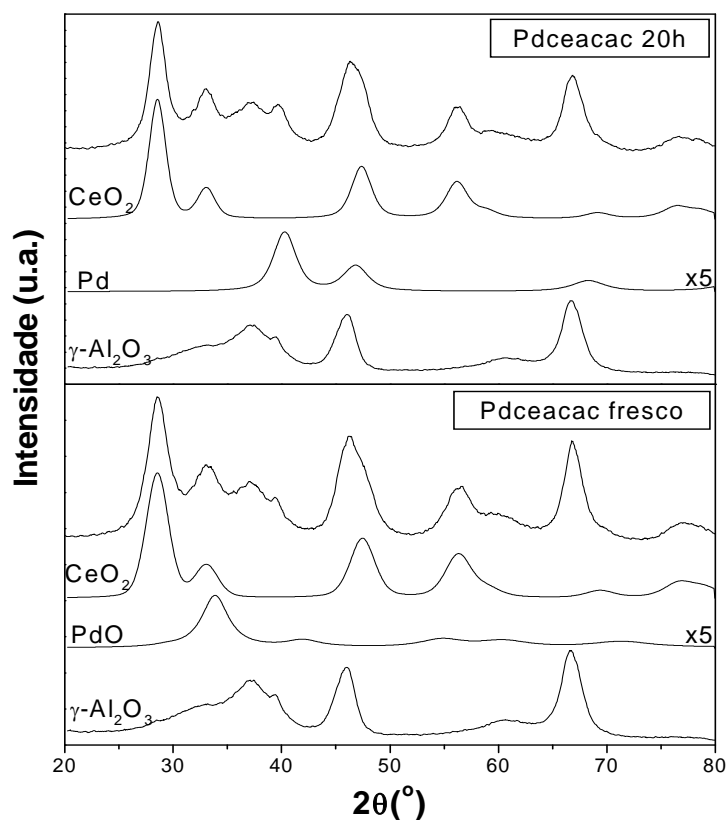
Procedimento análogo foi realizado para o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PdCeacac) com a adição da célula cúbica de CeO<sub>2</sub> (Apêndice 3) no refinamento. Conforme ocorrido no Pdacac, o modelo se ajustou de maneira satisfatória em relação aos dados experimentais (Figura IV.29).



**Figura IV.29.** Refinamento de Rietveld do catalisador PdCeacac após o fluxo de  $H_2$ . Os dados experimentais são indicados por círculos, enquanto a curva calculada obtida após refinamento é indicada por uma linha contínua. A curva inferior corresponde a diferença entre os dados experimentais e calculados.

A contribuição de fases para o catalisador PdCeacac é denotada na Figura IV.30. O refinamento neste caso é de extrema valia, visto a complexidade encontrada no difratograma do catalisador PdCeacac em diferentes tratamentos (vide Figura IV.26). Em face desses resultados, foram calculados os diâmetros médios dos cristalitos presentes nas amostras após sucessivas etapas de tratamento e intervalos reacionais. Conforme discutido anteriormente, os baixos valores nos diâmetros já eram esperados, visto o alargamento nos picos de difração (Figura IV.25 e IV.26). Os valores do diâmetro de  $CeO_2$ ,  $Pd^0$  e  $PdO$  foram baseados, respectivamente, nos planos cristalográficos de maior intensidade: (1 1 1), (1 1 1) e (1 0 1).





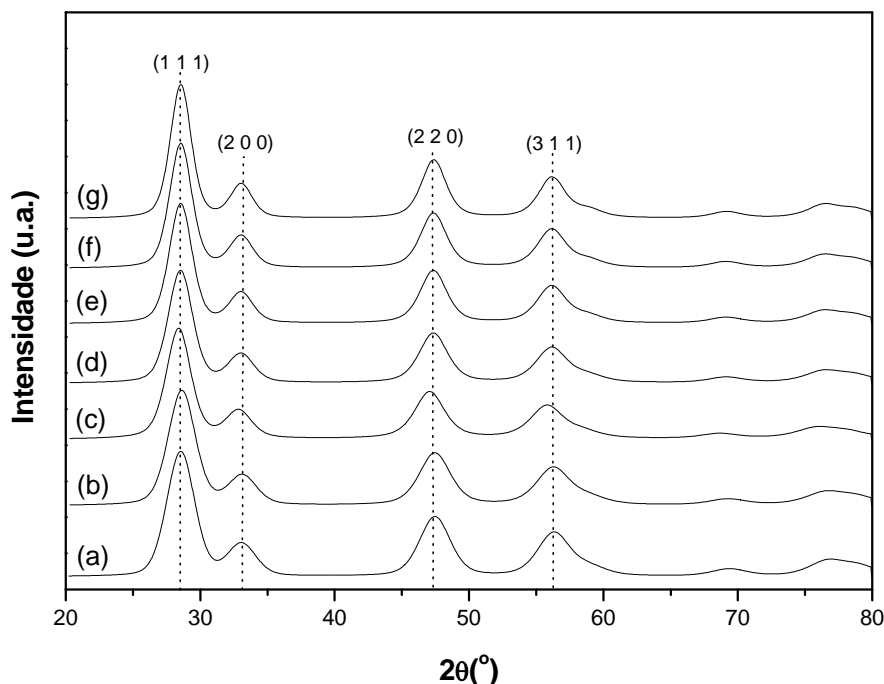
**Figura IV.30.** Contribuição de fases obtida pelo refinamento de Rietveld no catalisador PdCeacac. Curvas inferiores indicam a desconvolução das fases, enquanto a curva superior indica o difratograma da amostra.

No que se refere aos diâmetros dos cristalitos de paládio, valores constantes foram obtidos ao longo da reação, descartando a possibilidade de sinterização dos cristais em fluxo reacional, mesmo após 20 horas de reação (Tabela IV.10). O tratamento em He a 773K no catalisador Pdacac possibilitou a redução do PdO em Pd, fato não ocorrido para o catalisador PdCeacac. O tipo de suporte influenciou significativamente na morfologia das partículas de paládio, sugerindo uma forte interação paládio-céria, visto que os diâmetros dos cristais de Pd suportados em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são relativamente menores do que os de Pd suportado na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, a presença da céria é responsável pela estabilização da fase PdO, visto a maior estabilidade dessa fase no catalisador PdCeacac e por proporcionar maior dispersão dessa fase ( $d \cong 2\text{-}3\text{ nm}$ ). Picos referentes à difração do PdO não foram mensuráveis ao longo da reação, provavelmente devido baixa fração molar do composto, diminuindo sua intensidade no difratograma global, e alta dispersão, ocasionando um alargamento no difratograma característico do PdO, principalmente no catalisador Pd/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabela IV.10.** Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetro de rede do CeO<sub>2</sub> após sucessivos tratamentos e ao longo da reação.

Tratamento	Pdacac		PdCeacac			
	D <sub>Pd</sub> (nm)	D <sub>PdO</sub> (nm)	Parâmetro (a) (nm)	D <sub>CeO2</sub> (nm)	D <sub>Pd</sub> (nm)	D <sub>PdO</sub> (nm)
Fresco	-	8,1	0,5421	3,4	-	2,8
He	6,3	-	0,5401	3,5	-	2,0
Redução	5,9	-	0,5480	3,8	3,4	-
R=2,5 1h	5,7	-	0,5444	3,9	3,4	-
R=2,5 3h	5,8	-	0,5447	4,1	3,4	-
R=2,5 8h	5,8	-	0,5446	4,3	3,5	-
R=2,5 20h	6,1	-	0,5442	4,5	3,4	-

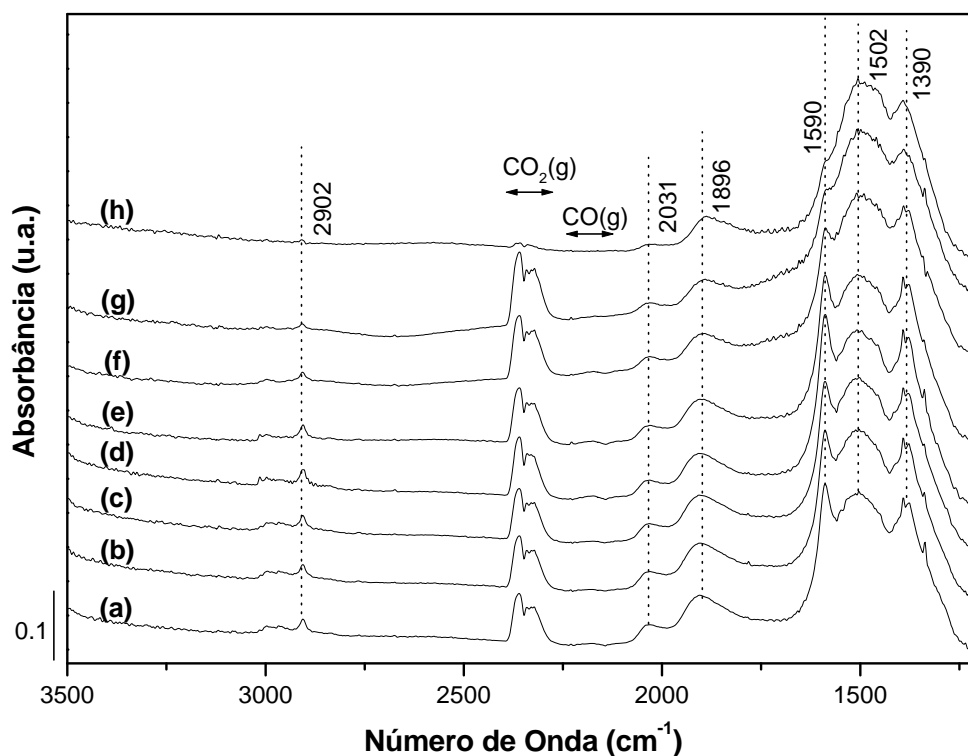
Os valores referentes ao parâmetro de rede do CeO<sub>2</sub> indicam um crescimento no volume do cristalito após os diversos tratamentos, visto o crescimento do parâmetro de rede em relação à estrutura cúbica do CeO<sub>2</sub> (PDF: 34-0394, a=0,5411 nm). Um aumento no parâmetro de rede do CeO<sub>2</sub> pode indicar a formação de defeitos na rede cristalina (Wang, 2002, Zhang, 2005). Os defeitos na rede podem propiciar a formação de espécies deficientes em oxigênio (CeO<sub>2-x</sub>), visto um crescimento considerável do parâmetro de rede em atmosfera redutora (0,5480 nm). Por outro lado, o catalisador fresco apresentou parâmetro de rede (0,5421) mais próximo de um perfeito cristal (0,5411 nm). Quando submetido ao fluxo reacional, os valores do parâmetro de rede situaram-se entre os limites extremos, visto que tanto gases oxidantes e redutores estão presentes no meio reacional. A mudança dos valores do parâmetro de rede sugere uma alta mobilidade do oxigênio em sua estrutura fluorítica, facilitando formação de espécies deficientes em oxigênio. Além disso, os valores do diâmetro médio dos cristais de CeO<sub>2</sub> indicam uma leve sinterização desses cristais, evidenciado também por afinamento dos picos de difração do CeO<sub>2</sub> (Figura IV.31)



**Figura IV.31.** Evolução da cérria no catalisador PdCeacac fresco (a), oxidação em 5% O<sub>2</sub>/He após fluxo de He (b), redução do catalisador com H<sub>2</sub> (c), seguido de novo fluxo de He e reação por 1h (d), 3h (e), 8h (f) e 20h (g).

### IV.3.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho (DRIFTS)

A Figura IV.32 mostra os espectros na região entre 3500-1200 cm<sup>-1</sup> obtidos nas condições reacionais com a mistura O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> no catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As bandas na faixa de 2030-1900 cm<sup>-1</sup> revelam a presença de CO adsorvido no Pd<sup>0</sup>. Segundo Demoulin et al (2005), CO apresenta bandas de absorção no Pd<sup>0</sup> na faixa de 2100-1800 cm<sup>-1</sup>, sendo que a adsorção linear de CO no Pd<sup>0</sup> está na faixa de 2100-2000 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a adsorção de CO na forma ponte apresenta banda na região de 1900-1850 cm<sup>-1</sup>. Adsorção de CO na forma de ponte tripla apresenta valores característicos na faixa de 1850-1800 cm<sup>-1</sup>. Sendo assim, as bandas de absorção obtidas em 2031 e 1896 referem-se à adsorção de CO no paládio metálico nas formas linear e ponte, respectivamente.



**Figura IV.32.** Espectros de DRIFTS para o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coletados a 773K em fluxo de O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (R=2,5) durante 5' (a), 15' (b) e 20' (c). Posterior fechamento da câmara durante 1' (d), 5' (e), 15' (f) e 20' (g) sob atmosfera de O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Limpeza da superfície após fluxo de He durante 10' (h).

De acordo com Craciun et al (2002), a adsorção de CO no paládio na forma oxidada gera bandas características por volta de 2110 cm<sup>-1</sup> (Pd<sup>+</sup>-CO) e 2150 cm<sup>-1</sup> (Pd<sup>2+</sup>-CO). Uma pequena banda de absorção (~2107 cm<sup>-1</sup>) pode ser atribuída à presença do paládio na forma óxida (Pd<sup>+</sup>-CO). Cabe ressaltar que, apesar do catalisador ter sido reduzido inicialmente, tanto gases redutores como oxidantes estão presentes no meio reacional. Sendo assim, bandas relativas ao paládio metálico e óxido podem estar presentes na superfície.

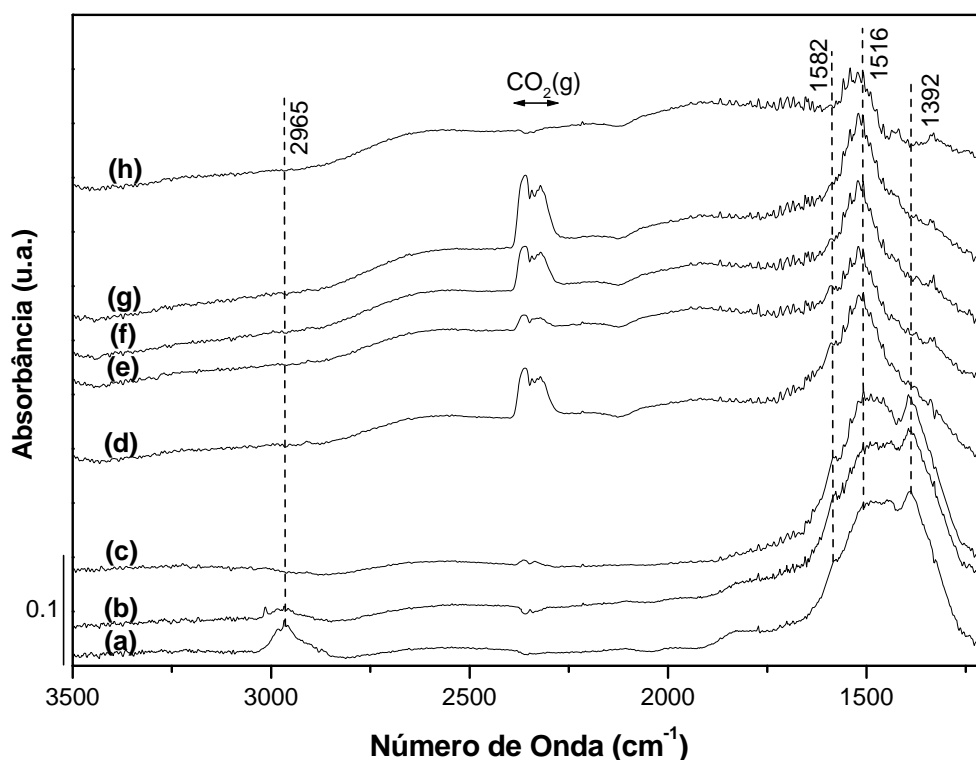
Bandas características centradas em 2353 e 2143 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à presença, respectivamente, de CO<sub>2</sub> e CO em fase gasosa (Little, 1966). A banda referente à adsorção de CO linear em sítios oxidados de céria (Ce<sup>4+</sup>), por volta de 2170 cm<sup>-1</sup>, não foi observada. Adsorção de CO em partículas de céria reduzidas (~2115 cm<sup>-1</sup>) também não foi detectada. Bandas na faixa de 2200-2240 cm<sup>-1</sup> são usualmente atribuídas ao CO adsorvido em íons Al<sup>3+</sup>. A absorção entre 2200-2204 cm<sup>-1</sup> é associada ao CO adsorvido

em íons  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação octaédrica e absorção na faixa de 2236-2240  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à presença de CO adsorvido em íons  $\text{Al}^{3+}$  na forma tetraédrica (Skotak, 2004). Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, estas bandas não foram observadas. De acordo com a avaliação catalítica nas mesmas condições experimentais (seção IV.2), foi verificada tanto a formação de CO e  $\text{CO}_2$  no gás de saída assim como produção de hidrogênio.

Bandas características em 1380 ( $\nu_s$  OCO), 1390 ( $\delta$  C-H), 1590 ( $\nu_{as}$  COO) são atribuídas à formação de formiato no suporte, enquanto bandas por volta de 2970  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao propano na fase gasosa (Van den Brink, 1998, Ermini, 2000). A presença da banda em 2902  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-H) indica a presença de fragmentos de hidrocarbonetos, muito provavelmente nas formas  $\text{CH}_2(\text{ads})$  e  $\text{CH}_3(\text{ads})$  (Zhang, 2005). De acordo com a literatura (Schmal, 2006), carbonato monodentado exibe bandas em 1530-1470  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$   $\text{COO}^-$ ), 1370-1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$   $\text{COO}^-$ ) e 1080-1040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O), enquanto carbonato bidentado apresenta bandas em 1620-1530  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O), 1270-1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  COO) e 1030-1020 ( $\nu_s$  COO). Dessa forma, pode-se inferir que as bandas exibidas na faixa 1550-1420  $\text{cm}^{-1}$  (Figura IV.32) são características da presença de carbonatos, muito provavelmente na forma monodentada. A presença de outras espécies carbonatadas não pode ser descartada, visto que a absorção na região compreendida entre 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  provém, provavelmente, da sobreposição de várias bandas. Cabe ressaltar que o pré-tratamento realizado possibilitou a eliminação de espécies carbonatadas adsorvidas inicialmente, devido ao  $\text{CO}_2$  advindo do ambiente, ou seja, o catalisador estava isento de carbonatos antes do contato com a mistura reacional  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ .

De acordo com a atribuição das bandas nos parágrafos anteriores, a adsorção conjunta de  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  no catalisador  $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  gera espécies carbonatadas e formiato na superfície, CO adsorvido no  $\text{Pd}^0$ , além da presença de CO e  $\text{CO}_2$  em fase gasosa. A adsorção da mistura  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  ( $R=2,5$ ) durante 20 min não alterou praticamente o espectro de absorção (Fig. IV.32(a)-(c)). Após o fechamento da câmara (Fig. IV.32(e)-(g)), nota-se uma diminuição expressiva nas bandas características de formiato (1380, 1390 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) concomitantemente com um aumento na formação de  $\text{CO}_2$  gasoso com o decorrer do tempo, indicando que o formiato provavelmente é

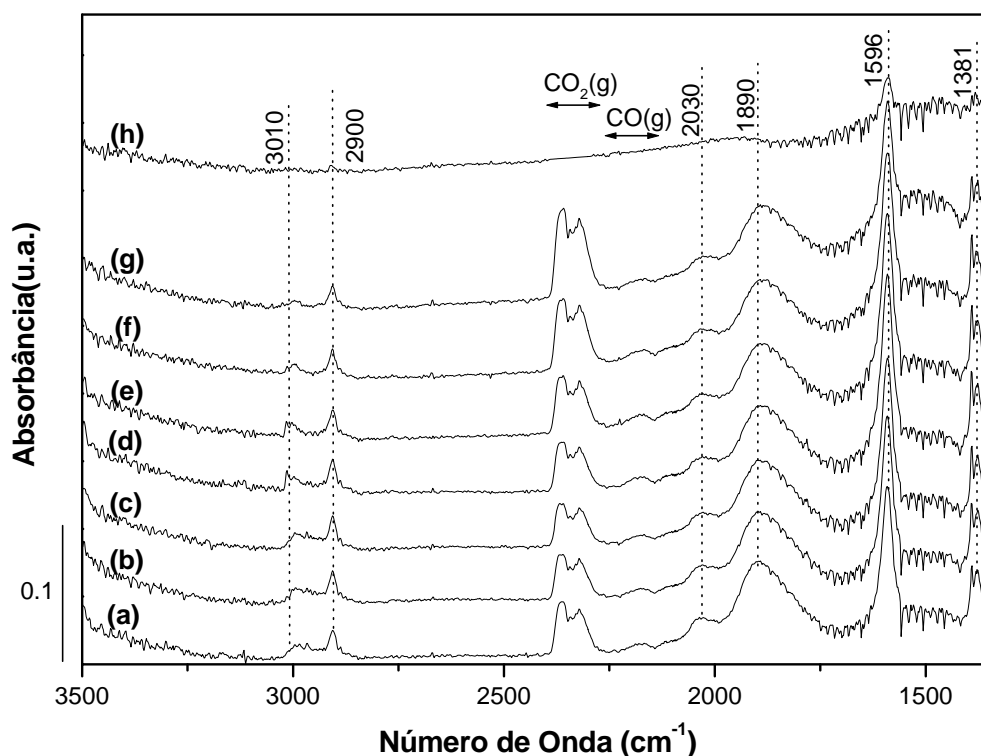
uma espécie intermediária na reforma autotérmica do propano. Posterior passagem de He puro (Fig. IV.32(h)) não removeu as espécies carbonatadas da superfície, evidenciando a estabilidade dessas espécies nas condições experimentais utilizadas. Appel et al (1998) reportaram, através de medidas de TPD e FTIR, que a adsorção de  $\text{CO}_2$  na temperatura ambiente gerava espécies carbonatadas na superfície do  $\text{CeO}_2$ . Estas por sua vez, eram estáveis mesmo em altas temperaturas ( $\sim 673\text{K}$ ).



**Figura IV.33.** Espectros de DRIFTS para o catalisador  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adsorção em fluxo de 1%  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  durante 10' (a) e fechamento da câmara durante 5' (b) em atmosfera de 1%  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ . Passagem de He puro durante 10' (c). Posterior adsorção em fluxo de 5%  $\text{O}_2/\text{He}$  durante 1' (d), 5' (e) e fechamento da câmara durante 2' (f) e 5' (g) em atmosfera de 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ . Nova passagem de He durante 10' (h).

A Figura IV.33 apresenta os espectros para  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  referentes à adsorção em separado de  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{O}_2$ . O objetivo desta etapa foi avaliar a interação apenas do propano com a superfície catalítica e posterior reação das espécies formadas com o  $\text{O}_2$ . A adsorção de propano (Figura IV.33(a)) gera espécies carbonatadas e formiato na superfície do catalisador, além de apresentar banda característica da presença de propano gasoso ( $\sim 2965\text{ cm}^{-1}$ ). É bem provável que o propano se adsorva no metal decompondo-se em fragmentos menores de hidrocarbonetos e reagindo com as

hidroxilas superficiais da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou com o oxigênio da rede do  $\text{CeO}_2$ , gerando  $\text{HCOO}^-$  (formiato) e  $\text{m-CO}_3^{2-}$  (carbonato monodentado). A Figura IV.33(c) denota, novamente, a estabilidade dessas espécies após fluxo de He por 10' em 773K. Cabe ressaltar que alguns autores (Creaser, 1996, Maillot, 1997) associam a formação de propeno como intermediário da reação. No entanto, não foram verificadas evidências da presença desse composto nos espectros de DRIFTS e, também, na avaliação catalítica por cromatografia gasosa e espectroscopia de massas não foi verificada a formação desse composto. Após fluxo de 5%  $\text{O}_2/\text{He}$  (Fig. IV.33(d)-(g)), verifica-se a ausência de bandas características de formiato (1380, 1390 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) e a formação de  $\text{CO}_2$ . A região de carbonatos (1550-1420  $\text{cm}^{-1}$ ) também sofreu um decréscimo na intensidade da banda, mas mesmo após fluxo de He (Fig. IV.33(h)) essas espécies ainda permaneceram adsorvidas na superfície. De acordo com o observado na Figura IV.32, o formiato possui papel fundamental no mecanismo reacional e, adicionalmente pela Figura IV.33, os carbonatos não são espécies meramente “espectadoras”, ou seja, possivelmente participam do mecanismo reacional, apesar de serem menos reativas que o formiato.



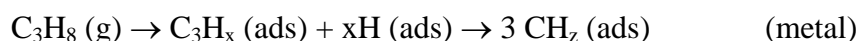
**Figura IV.34.** Espectros de DRIFTS para o catalisador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  coletados em fluxo de  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  ( $R=2,5$ ) durante 5' (a), 15' (b) e 20' (c). Posterior fechamento da câmara durante 1' (d), 5' (e), 15' (f) e 20' (g) sob atmosfera de  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ . Limpeza da superfície após fluxo de He durante 10' (h).

A Figura IV.34 mostra os espectros obtidos sob fluxo da mistura O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> no catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bandas de absorção de CO<sub>2</sub> gasoso (~2353 cm<sup>-1</sup>), CO gasoso (~2143 cm<sup>-1</sup>), CO adsorvido no Pd<sup>0</sup> (linear~2030 cm<sup>-1</sup>; ponte~1890 cm<sup>-1</sup>), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gasoso (~2970 cm<sup>-1</sup>), formiato (1380, 1390 e 1596 cm<sup>-1</sup>) e espécies CH<sub>z</sub> (~2902 cm<sup>-1</sup>) estão presentes nos espectros. A principal diferença em relação ao catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a ausência de bandas características de carbonatos adsorvidos. Sendo assim, a formação de formiato sugere a adsorção do propano na interface Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que a banda de carbonatos é devida à presença da céria no catalisador. Solymosi et al (1985) calcularam a concentração de formiato superficial na coadsorção de H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (reação de metanação) em um catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, através da associação da área de formiato no espectro de infravermelho (1600-1580 cm<sup>-1</sup>) com a quantidade de formiato adsorvido. O número de grupamentos formiato excedia o número de átomos de Pd superficial por um fator de 15, suportando a idéia de que os íons formiato adsorvem basicamente no suporte, no caso γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, a coadsorção na alumina pura não produziu bandas significativas. Segundo Demoulin et al (2005), a presença do metal nobre é responsável por um decréscimo na energia de ativação da formação de formiato na alumina. Essas observações confirmam o papel dominante do metal na formação de espécies formiato. Adicionalmente, estes autores reportaram que a estabilidade do formiato em suportes óxidos é fraca na presença do paládio, indicando que, durante a reação, eles podem migrar em direção ao paládio, onde reagem ou decompõem.

De acordo com o observado em testes catalíticos, a presença da céria resultou em uma maior relação CO<sub>2</sub>/CO do gás reformado. Por DRIFTS, verifica-se que a relação das áreas de CO<sub>2</sub> e CO no catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior do que para o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando também uma maior formação de CO<sub>2</sub> em detrimento do CO.

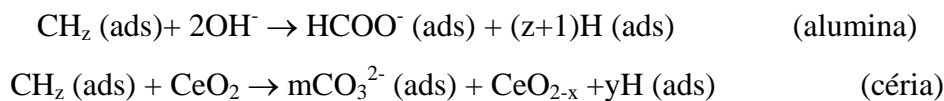
De acordo com os resultados anteriormente descritos, sugerem-se as seguintes etapas no mecanismo para a reforma autotérmica nos catalisadores estudados:

Etapa 1 – Quebra do Hidrocarboneto

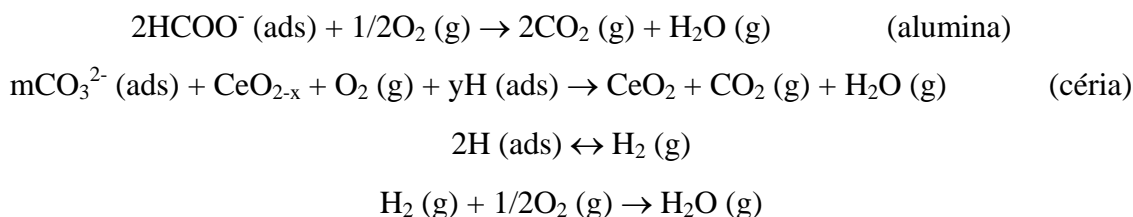




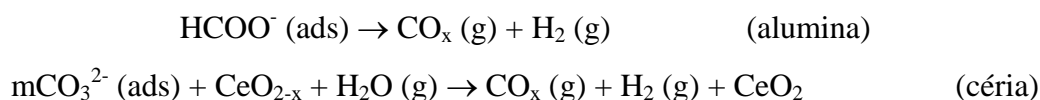
Etapa 2 – Reação entre fragmentos  $\text{CH}_z$  e oxigênio advindo do suporte



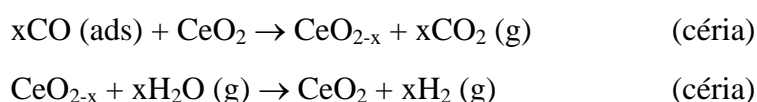
Etapa 3 – Decomposição de carbonatos e formiatos na presença de oxigênio



Etapa 4 – Decomposição dos formiatos e carbonatos na ausência de oxigênio



Etapa 5 – Reação de deslocamento



O propano na fase gasosa se adsorve sobre o metal decompondo-se em fragmentos de hidrocarbonetos, evidenciado por uma banda centrada em  $2900 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-H), atribuída à presença de espécies  $\text{CH}_z (\text{ads})$ . Conforme observado na Figura IV.33, a adsorção de  $\text{C}_3\text{H}_8$  em uma carga ausente de oxigênio gera espécies carbonatadas e formiatos na superfície catalítica. A formação dessas espécies requer a presença de oxigênio em sua fórmula estrutural, sendo este oxigênio fornecido pelos suportes, ou seja, hidroxilas da alumina ou oxigênio da estrutura fluorítica da céria. Conforme discutido anteriormente, formiatos são formados preferencialmente na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , enquanto carbonatos residem na superfície da céria. A oxidação das espécies  $\text{CH}_z (\text{ads})$  por oxigênio da rede estrutural da céria envolve a redução do  $\text{CeO}_2$  em espécies não-estequiométricas  $\text{CeO}_{2-x}$ , resultantes da redução superficial da céria, além da formação

dos carbonatos. Medidas de DRX indicaram a formação de espécies deficientes em oxigênio ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) na superfície catalítica, evidenciadas por um aumento no parâmetro de rede da estrutura fluorítica da céria.

Conforme verificado por medidas de TPSR, o excesso de oxigênio leva à oxidação total do propano em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sem formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  e, além disso, em cargas subestequiométricas ( $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 < 5$ ), a oxidação é prioritária no leito catalítico, sendo a reforma a vapor iniciada após consumo completo do oxigênio no meio reacional. A Figura IV.33 confirma as medidas de TPSR, com a ausência de  $\text{CO}$ , tanto adsorvido quanto gasoso, no espectro de absorção após fluxo de oxigênio (Figura IV.33(d)). Sendo assim, é de se esperar que a oxidação de formiatos e carbonatos resultem na formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , oxidando o cério superficial para sua forma original  $\text{Ce}^{4+}$  (etapa 3).

Espécies  $\text{H}(\text{ads})$  são formadas por sucessivas quebras da molécula de propano. Apesar disso, em excesso de oxigênio, não foi observada liberação de  $\text{H}_2$  por espectrometria de massas e cromatografia. Provavelmente, esse hidrogênio esteja sendo oxidado em água no sistema reacional. Procurando estudar esse efeito, foi realizado um experimento adicional em uma carga com  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 5$  contendo hidrogênio na carga de entrada. De fato, foi verificada a oxidação do hidrogênio de forma total na temperatura de 773K.

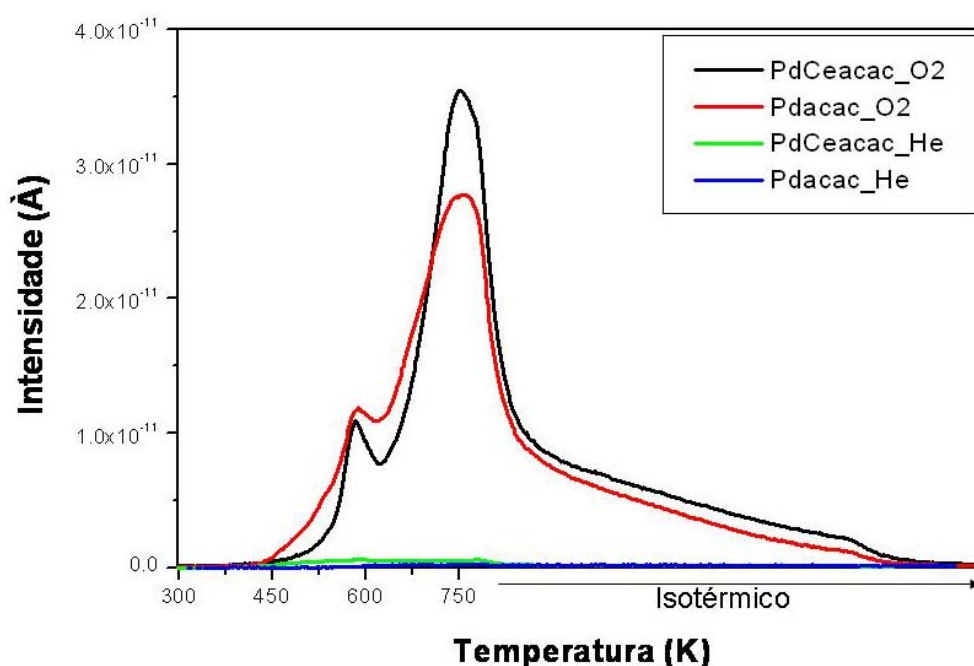
Após consumo de oxigênio no meio reacional, ocorrem a decomposição do formiato e carbonato na presença de água, formando os produtos da reforma a vapor (etapa 4). No caso específico da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a água formada na oxidação se adsorve formando grupamentos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), gerando formiatos na presença de espécies  $\text{CH}_z(\text{ads})$  (etapa 2). Adicionalmente, os carbonatos são decompostos na céria gerando os produtos de reforma, além de restaurar o oxigênio da céria superficial. Além disso, conforme verificado por medidas de TPSR, a céria é ativa para a reação de deslocamento do vapor d'água, entre o  $\text{CO}$  adsorvido e água formada pela oxidação, conforme mecanismo reportado por Bunluesin et al (1998), descrito na etapa 5.

Cabe ressaltar que em catalisadores suportados apenas na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , as etapas do mecanismo envolvem apenas a adsorção no metal e etapas envolvendo formiatos,

enquanto para catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , envolvem todas as reações descritas.

#### IV.3.4. Termodessorção Programada de Propano (TPD- $\text{C}_3\text{H}_8$ )

Visando verificar a estabilidade das espécies formadas na superfície durante a reforma autotérmica, experimentos de TPD de propano foram realizados nos catalisadores Pdacac e PdCeacac. A habilidade dos catalisadores adsorverem propano foi avaliada em 773K, buscando correlacionar os resultados com as análises de DRIFTS. Adsorção de 1%  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  em fluxo a 773K foi realizada durante 30 min na vazão de 50 ml/min. O sistema foi resfriado em atmosfera de 1%  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  e os fisissorvidos foram removidos pela passagem de He durante 1h na temperatura ambiente (50 ml/min). A dessorção das espécies adsorvidas foi realizada sob fluxo de He puro ou com mistura 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ , ambas na vazão de 50 ml/min, desde a temperatura ambiente até 773K, na taxa de aquecimento de 10K/min. O sistema foi mantido isotermicamente em 773K durante 1h para completar o ciclo de dessorção.



**Figura IV.35.** Dessorção de  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) nos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de He ou 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ .

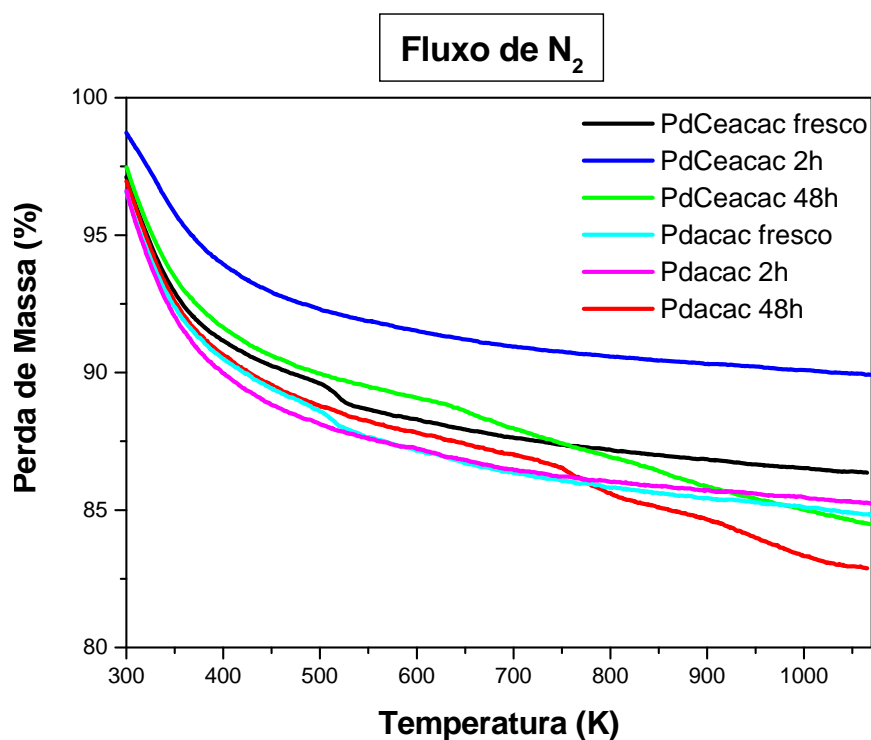
A Figura IV.35 mostra a dessorção de  $\text{CO}_2$  nos diferentes catalisadores em fluxo de He ou 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ . Os resultados apontaram, nas condições experimentais do TPD,

dessorção apenas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com a mistura  $5\%\text{O}_2/\text{He}$ . Não foi verificada a dessorção de propano ( $m/z=29$ ), indicando que esse composto se adsorve fortemente na superfície catalítica nas condições experimentais ou reage totalmente gerando formiatos e/ou carbonatos e, posteriormente, produtos da oxidação total. Traços de propeno ( $m/z=41$ ) não foram evidenciados, sugerindo dessa forma, a inexistência da reação de desidrogenação oxidativa, conforme suportado por alguns autores (Creaser, 1996, Maillot, 1997). Conforme verificado por DRIFTS, o fluxo de He não removeu as espécies superficiais (formiatos e/ou carbonatos) decorrentes da adsorção e quebra das moléculas de propano, conforme mecanismo sugerido anteriormente, indicando a estabilidade dessas espécies em fluxo de He. O fluxo de  $5\%\text{O}_2/\text{He}$  possibilitou a oxidação dessas espécies em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em uma larga faixa de temperatura (450-773K), indicando espécies de diferentes reatividades na superfície. Em vista do excesso de oxigênio na carga, não foi detectada a presença de  $\text{H}_2$  ( $m/z=2$ ) e  $\text{CO}$  ( $m/z=28$ ), suportando os resultados de TPSR e DRIFTS.

No catalisador Pdacac são observados dois picos característicos de dessorção de  $\text{CO}_2$ , em 575 e 740K, sugerindo, dessa maneira, a existência de formiatos com diferentes reatividades na interface Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O primeiro pico pode ser atribuído à dessorção de formiatos em partículas de paládio que interagem fracamente com a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto o segundo pico, em temperatura mais elevada, à dessorção de formiatos em partículas de paládio interagindo fortemente com o suporte. Cabe ressaltar que, no catalisador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , somente formiatos foram observados na superfície, de acordo com medidas de DRIFTS. O catalisador PdCeacac apresentou, de forma global, maior dessorção de  $\text{CO}_2$  na faixa de temperatura utilizada. O segundo pico de dessorção neste catalisador, além da adsorção proveniente da decomposição do formiato, apresenta uma sobrelevação decorrente, provavelmente, da dessorção de  $\text{CO}_2$  dos carbonatos. Sendo assim, neste catalisador, o segundo pico é atribuído à sobreposição da dessorção de  $\text{CO}_2$  provenientes de formiatos e carbonatos. Adicionalmente, cabe ressaltar a dificuldade de remoção dessas espécies, mesmo em fluxo de  $5\%\text{O}_2/\text{He}$ . Neste caso, o tempo de exposição, além da temperatura, influencia a decomposição das espécies, visto que somente são eliminadas na totalidade após fluxo de  $5\%\text{O}_2/\text{He}$  durante 1h em 773K.

### IV.3.5. Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Perfis de TG foram coletados em atmosfera de  $N_2$  para os catalisadores Pdacac e PdCeacac após as amostras serem submetidas a diferentes tempos de reação (Figura IV.36), desde a temperatura ambiente ( $\sim 298K$ ) até  $1073K$ . A Tabela IV.11 denota a perda de massa (%) com a temperatura nas amostras utilizadas. Os catalisadores denominados como “frescos” não sofreram nenhum tipo de tratamento. Os demais catalisadores foram envelhecidos sob fluxo reacional ( $R=2,5$ ) durante 2h e 48h de reação. De acordo com a Figura IV.36 e Tabela IV.11, para o catalisador PdCeacac, a amostra envelhecida por 2h apresentou menor perda de massa em relação ao catalisador fresco, evidenciando a presença de uma quantidade relativamente alta de compostos adsorvidos na amostra fresca. Após  $773K$ , ambos os catalisadores envelhecidos em 48h apresentaram considerável perda de massa e, além disso, perda contínua de massa, fato este não verificado para as demais amostras, que apresentaram perdas menores que 1% no intervalo de temperatura entre  $873-1073K$ .



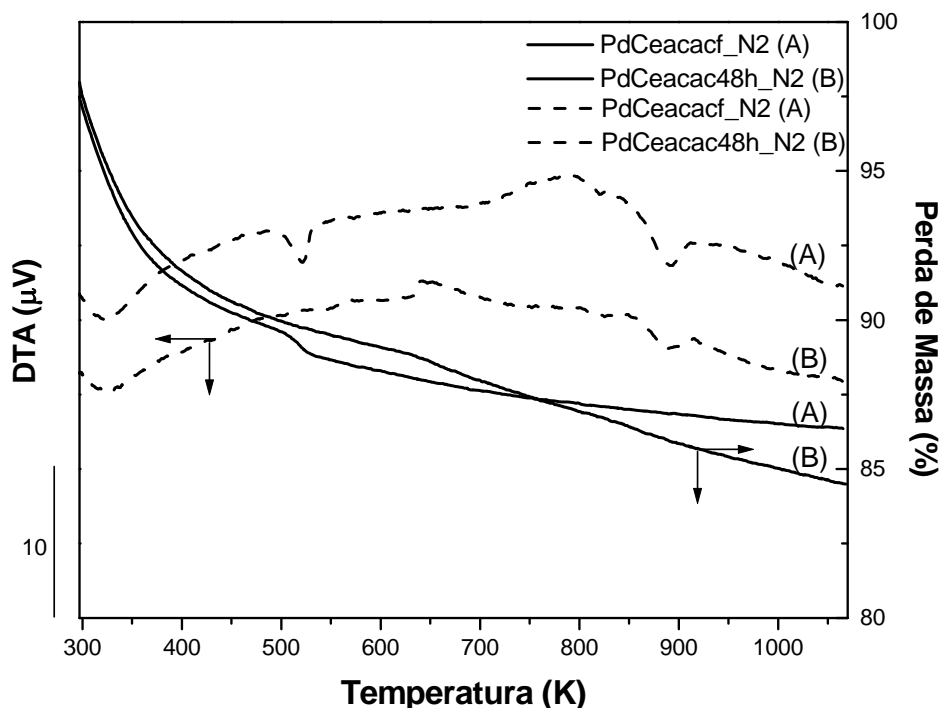
**Figura IV.36.** TG dos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de  $N_2$ .

**Tabela IV.11** Perda de massa relativa (%) nas diferentes amostras empregadas

Amostra	Tratamento	Perda de massa (%)			
		Temperatura (K)			
		473	673	873	1073
PdCeacac	-	10,1	12,2	13,1	13,7
PdCeacac	R=2,5 2h	7,4	8,9	9,6	10,1
PdCeacac	R=2,5 48h	9,7	11,7	13,9	15,5
Pdacac	-	11,0	13,5	14,5	15,2
Pdacac	R=2,5 2h	11,5	13,4	14,2	14,8
Pdacac	R=2,5 48h	10,8	12,8	15,1	17,1

A análise TG/DTA do catalisador PdCeacac sob fluxo de N<sub>2</sub> é mostrada na Figura IV.37(A). Na amostra fresca, observa-se dois picos endotérmicos até 550K. O primeiro pico, desde a temperatura ambiente até 373K, indica a dessorção de água fisicamente adsorvida. O pico de maior temperatura, centrado por volta de 523K, pode ser atribuído à dessorção de água quimicamente ligada ou grupos hidroxilas (Wang, 2001), muito provavelmente devido transformação de gibbsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) em boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)), através de um processo endotérmico, suportado por medidas de DRX. Superfícies óxidas, ao menos que estejam completamente secas, são usualmente cobertos com grupos hidroxilas formadas pela quimissorção da água. Vários grupos hidroxilas, quimicamente distintos, podem persistir na alumina mesmo após secagem em 1073-1273K (Khattak, 2004). Quando uma alumina hidratada é sujeita ao tratamento térmico, desidratação ocorre. Durante a desidratação da superfície, íons hidroxilas adjacentes se combinam para formar moléculas de água, que são posteriormente dessorvidas, através de um processo endotérmico, com concomitante perda de massa. Em adição, óxido de cério polihidratado também pode ser formado durante a síntese do catalisador. Segundo Zhang et al (2005), essa decomposição ocorre usualmente na faixa entre 473 e 573K. Picos exotérmicos na curva de DTA por volta de 800K podem indicar transformação de fase entre diferentes tipos de aluminas (Yang, 2007). Por volta de 900K verifica-se um novo pico endotérmico na curva de DTA, devido à redução de PdO “bulk” ( $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd} + 1/2\text{O}_2$ ), acompanhado por liberação de

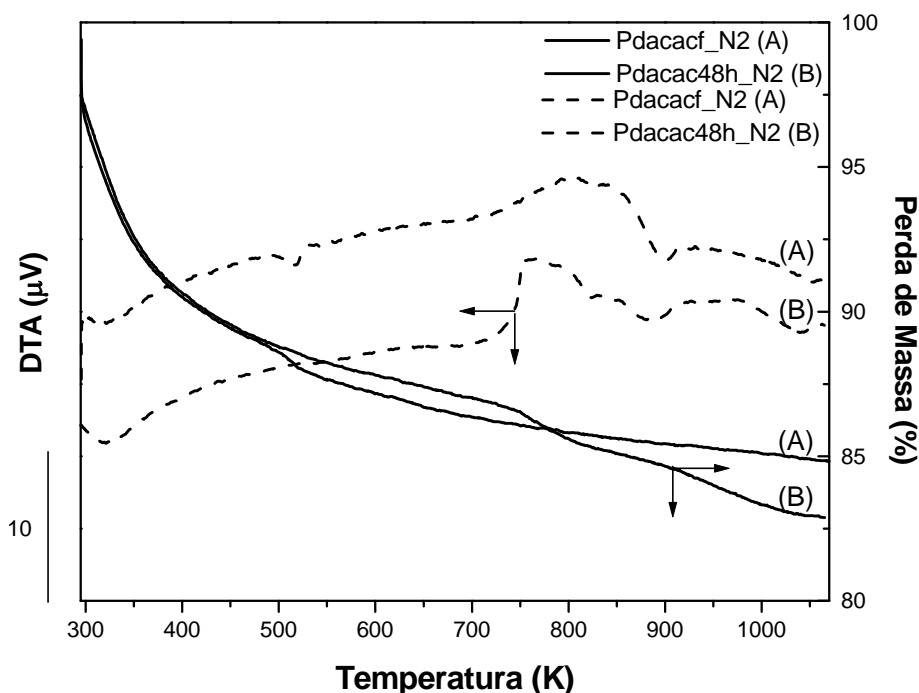
oxigênio (Furuya, 1995). Cabe ressaltar que, de acordo com medidas de DRX, a passagem de He puro em 1h a 773K foi capaz de promover redução do metal.



**Figura IV.37.** TG/DTA do catalisador PdCeacac em fluxo de N<sub>2</sub>.

Para o catalisador PdCeacac envelhecido por 48h (Figura IV.37 (B)), observa-se, como no catalisador fresco, a dessorção de água fisissorvida no catalisador. Cabe ressaltar que os catalisadores envelhecidos foram transportados da unidade de reação para o equipamento de análise, sendo impossível, dessa forma, impedir o contato dos catalisadores com a atmosfera. O pico de dessorção em torno de 523K presente na amostra fresca não foi observado nessa amostra. Além disso, observa-se um pico exotérmico por volta de 650K. De acordo com Monteiro et al (2001), em medidas de TPD de CO neste catalisador, foi verificada a dessorção de CO<sub>2</sub> nessa região de temperatura. De acordo com a avaliação catalítica no presente trabalho, foi verificada a formação de CO<sub>2</sub> via reação de deslocamento de água e, por medidas de DRIFTS, a presença de CO adsorvido no Pd<sup>0</sup> sob as formas linear e ponte. Esse pico pode então ser atribuído à reação de deslocamento entre o CO adsorvido no Pd<sup>0</sup> com as hidroxilas superficiais, conforme sugerido por Monteiro et al (2001), ou então, reação de deslocamento no cério superficial, fenômeno suportado por medidas de TPSR (Figura IV.19). Além disso, não pode ser descartada a hipótese de oxidação do CO pelo

oxigênio advindo da céria, visto a alta mobilidade do oxigênio em sua estrutura fluorítica (OSC).

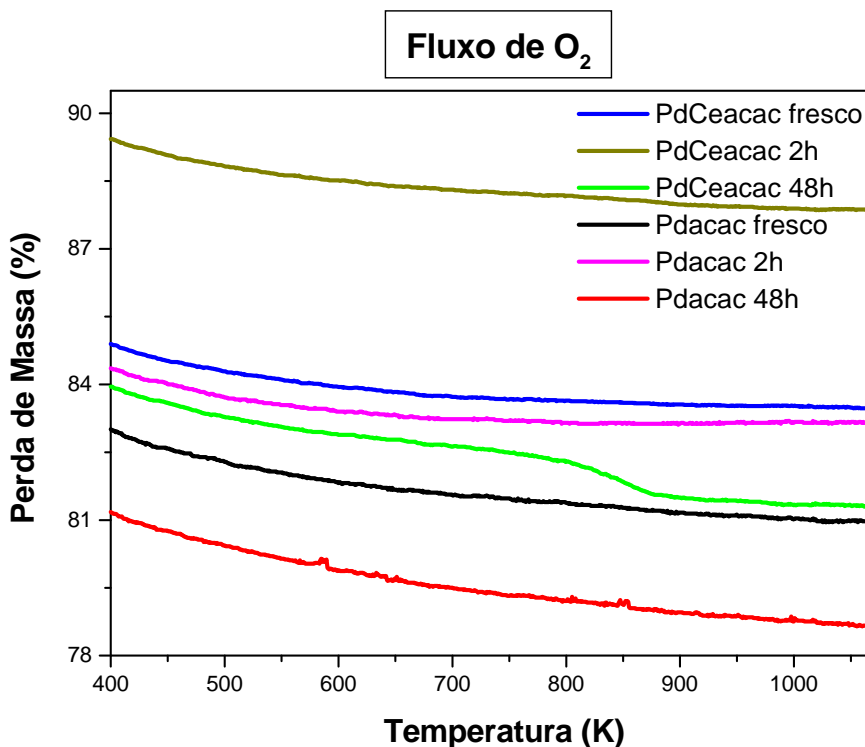


**Figura IV.38.** TG/DTA do catalisador Pdacac em fluxo de  $N_2$ .

A Figura IV.38 denota os perfis de TG/DTA para a amostra Pdacac em fluxo de  $N_2$ . Para o catalisador fresco, observa-se a dessorção, com concomitante perda de massa, da água adsorvida em picos centrados em 323 e 523K, conforme verificado também no catalisador PdCeacac (“fresco”). Além disso, picos exotérmicos, por volta de 800K foram observados na amostra fresca, indicando uma possível transformação de fase entre diferentes tipos de aluminas (Yang, 2007), conforme verificado por DRX. Para o catalisador envelhecido por 48h, verifica-se um pico exotérmico no DTA acompanhado de perda expressiva de massa, sugerindo a ocorrência de reação de deslocamento entre o CO adsorvido e hidroxilas da alumina, gerando  $CO_2$ . Cabe ressaltar que, conforme avaliação catalítica (TPSR) da reação de deslocamento (Figura IV.19), o início da reação de deslocamento é deslocado para maiores temperaturas no catalisador Pdacac. A análise de TG corrobora esses resultados com picos exotérmicos centrados em 630 e 773K, para os catalisadores PdCeacac e Pdacac, respectivamente. Além disso, catalisadores suportados em  $\gamma-Al_2O_3$ , quando submetidos ao mesmo tratamento, apresentaram maior perda de massa em relação ao catalisador suportado em



$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela IV.11). Isso ocorre provavelmente devido à maior adsorção de água por parte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em relação ao  $\text{CeO}_2$ .

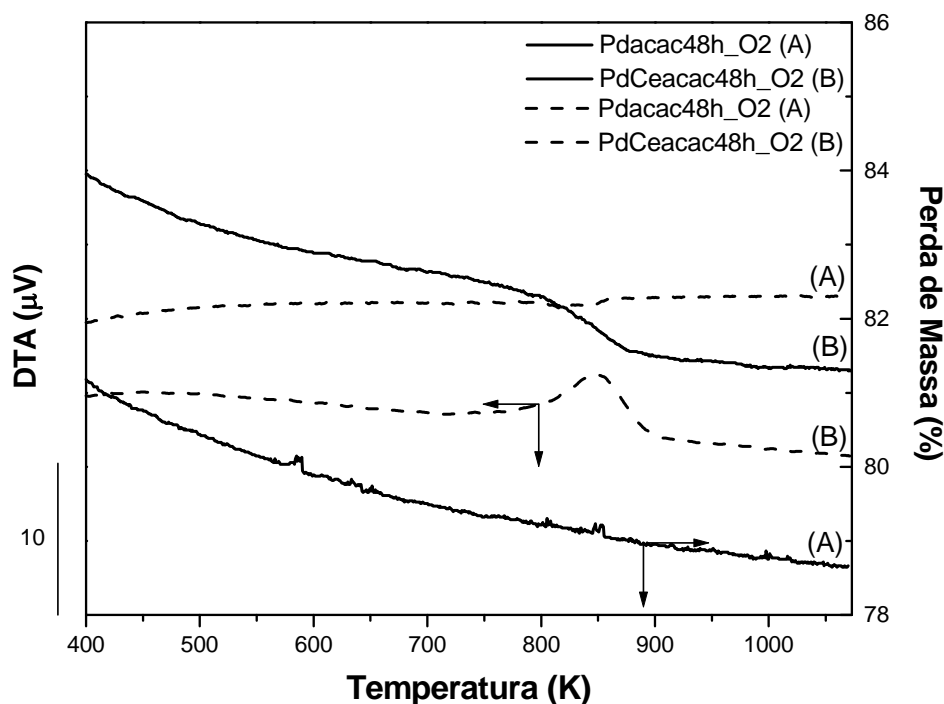


**Figura IV.39.** TG dos catalisadores Pdacac e PdCeacac em fluxo de  $\text{O}_2$ .

Conforme descrito na metodologia experimental (Capítulo III), as amostras, após fluxo de  $\text{N}_2$ , foram resfriadas sob vácuo e, posteriormente, nova etapa de aquecimento em  $\text{O}_2$  foi realizada. As amostras, nesse caso, sofreram pequena perda de massa em baixas temperaturas (Figura IV.39), sendo a perda de massa desprezível (<0,5%) após 773K, com exceção do catalisador PdCeacac envelhecido por 48 horas, que apresentou maior perda de massa (~1%) na região entre 773-900K.

De acordo com a Figura IV.40, picos exotérmicos no catalisador PdCeacac, tanto na amostra fresca (não mostrada) quanto envelhecida, podem ser atribuídos à oxidação dos carbonatos gerando  $\text{CO}_2$ , conforme verificado por medidas de DRIFTS e TPD, ressaltando, mais uma vez, a estabilidade dessas espécies em atmosfera inerte, sendo decompostos apenas em atmosfera oxidante. O catalisador Pdacac não apresentou esse pico característico, visto que carbonatos não são formados na superfície catalítica, conforme verificado por medidas de DRIFTS. Nas condições experimentais do presente estudo, não foi evidenciado a presença de coque nos catalisadores envelhecidos, visto

que picos exotérmicos adicionais no DTA em fluxo de oxigênio não foram detectados. Além disso, visualmente, as paredes do reator após reação não apresentaram partículas de coque.



**Figura IV.40.** TG/DTA dos catalisadores envelhecidos em 48h em fluxo de O<sub>2</sub>.

De uma forma geral, a caracterização dos catalisadores permitiu um conhecimento detalhado do sistema catalítico frente à reação em questão. Além disso, as análises *in-situ* foram fundamentais para a proposição de um mecanismo reacional em conjunto com os dados obtidos nos testes catalíticos e complementados através de análises *ex-situ*. Adicionalmente, foram avaliadas as mudanças estruturais e morfológicas ao longo da reação através de medidas *in situ*.

## VI.1. Conclusões

Hidrogênio foi obtido a partir da reforma autotérmica do propano em quantidades relativas significantes em catalisadores Pd/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob condições subestequiométricas de O<sub>2</sub>. Perfis de TPSR mostraram que a reforma autotérmica do propano se divide em três regiões distintas, onde ocorrem as seguintes reações:

Região I (T<690K):



Região II (690<T<890K):



Região III (T>890K):



De acordo com dados termodinâmicos, a razão O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ótima para maximização da produção de hidrogênio situa-se entre 1,5 e 2,5. Dentro dessa faixa, a razão 2,5 apresentou a maior relação H<sub>2</sub>/CO.

O catalisador preparado a partir de um precursor de cloreto se mostrou o menos ativo para as reações em questão. Sua fraca performance pode ser atribuída à presença dos íons cloreto na sua superfície competindo por sítios ativos de Pd. Dentre todos os catalisadores estudados, o catalisador com precursor acetilacetato de Pd se mostrou o mais ativo, sendo a temperatura de início da reforma cerca de 100K menor em relação ao catalisador com o precursor de cloreto de Pd.

A adição de água ao sistema  $C_3H_8-O_2$  foi responsável por um aumento na conversão de propano e uma diminuição da temperatura de início das reações de reforma, cerca de 50-70K menor em comparação à condição ausente de água na alimentação. Para todas as condições estudadas, não foi verificada a formação de metano, indicando a ausência de reações de hidrogenólise, metanação e craqueamento do propano. Adicionalmente, no que tange à seletividade dos produtos contendo carbono (CO e  $CO_2$ ) foi verificado que a seletividade em CO diminuiu com a adição de água no meio reacional.

A produção de hidrogênio em catalisadores de Pd suportados em  $CeO_2/Al_2O_3$  foi maior quando comparado com catalisadores suportados apenas na  $\gamma-Al_2O_3$ . A presença de  $CeO_2$  foi responsável também por um aumento na relação  $H_2/CO$  e uma diminuição na seletividade em CO. A influência positiva de  $CeO_2$  deve-se em grande parte à alta atividade na reação de deslocamento de vapor d'água ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ).

Os catalisadores mostraram-se estáveis mesmo após “envelhecimento” por 48 horas a 773K (“time on stream”) com pequena perda de atividade nas primeiras horas de reação, com exceção da condição ausente em oxigênio na carga reacional (reforma a vapor; S=6), que apresentou desativação contínua ao longo do experimento. Esse fenômeno foi atribuído à formação de espécies de paládio hidroxiladas na superfície, reforçado pelo aparecimento de uma banda em 340 nm no UV-visível (DRS). Além disso, de acordo com medidas de TG e DTA, não foi evidenciada, nas condições experimentais utilizadas, a formação de coque nos catalisadores.

De acordo com medidas de DRX, os cristalitos de cério e paládio se apresentaram na forma nanométrica, com diâmetros médios menores do que 10 nm durante a reação, mensurados através do refinamento de Rietveld. O tipo de suporte influenciou significativamente na morfologia das partículas de paládio, sugerindo uma forte interação paládio-céria, visto que os diâmetros dos cristais de Pd suportados em  $CeO_2/Al_2O_3$  são relativamente menores do que os de Pd suportado na  $\gamma-Al_2O_3$ . A mudança nos valores do parâmetro de rede da céria sugere uma alta mobilidade do oxigênio em sua estrutura fluorítica, facilitando a formação de espécies deficientes em oxigênio.

As análises de DRIFTS sugerem que o propano é adsorvido no metal decompondo-se em fragmentos menores de hidrocarbonetos e reagindo com as hidroxilas superficiais da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou oxigênio da rede do  $\text{CeO}_2$ , gerando  $\text{HCOO}^-$  (formiato) e/ou  $\text{m-CO}_3^{2-}$  (carbonato). Espécies  $\text{CO}_x$  são formadas pela combustão dessas espécies carboxiladas (formiato e /ou carbonatos) na presença de oxigênio. Após consumo de oxigênio no meio reacional, ocorrem a decomposição do formiato e carbonato na presença de água, formando os produtos da reforma a vapor. Para o catalisador  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , o mecanismo envolve apenas a formação de formiato, ao passo que, em  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  observa-se além do formiato, a formação de carbonatos, sugerindo um mecanismo reacional diferenciado para os catalisadores empregados. Espécies carboxiladas, em especial carbonatos, são bem estáveis na superfície catalítica, conforme medidas de TPD- $\text{C}_3\text{H}_8$ , DRIFTS e TG/DTA, sendo decompostas apenas em atmosfera oxidante em temperaturas elevadas e após certo tempo de exposição.

## VI.2. Sugestões

Verificar a influência de compostos inorgânicos, em especial compostos de enxofre, na reforma autotérmica para os sistemas  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Estudar a cinética da reação a partir de um modelo que leve em consideração os parâmetros cinéticos;

Aplicar a técnica de XPS *in situ* (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X) visando identificar o estado de oxidação do paládio e do cério durante a reforma autotérmica.

Preparação e avaliação catalítica de óxidos mistos que possuam alta mobilidade de oxigênio para a reforma autotérmica do propano.

## Referências Bibliográficas:

Aartun I., Gjenvan T., Venvik M., Görke O., Pfeifer P., Fathi M., Holmen A., Schubert K., “Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors”, *Chemical Engineering Journal* v. 101, pp. 93-99, 2004.

Acres G.J.K., “Recent advances in fuel cell technology and its applications”, *Journal of Power Sources* v. 100, pp. 60-66, 2001.

Adamson K., “Hydrogen from renewable resources – the hundred year commitment”, *Energy Policy* v. 32, pp. 1231-1242, 2004.

Ahmed S., Kumar R., Krumpett M., “Fuel processing for fuel cell power systems”, *Fuel Cells Bulletin* v.2, n. 12, pp. 4-7, 1999.

Amenomiya Y., “Active sites of solid acidic catalyts : III. Infrared study of the water gas conversion reaction on alumina”, *Journal of Catalysis* v. 57, pp. 64-71, 1979.

Appel L.G., Eon J.G., Schmal M., “The CO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> interaction and its role in the CeO<sub>2</sub> reactivity”, *Catalysis Letters* v. 56, pp. 199-202, 1998.

Armor J.N., “The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis A* v. 176, pp. 159-176, 1999.

Aryafar M., Zaera F., “Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium and platinum foils”, *Catalysis Letters* v. 48, pp. 173-183, 1997.

Barbier J., Duprez D., “Hydrogen formation in propane oxidation on Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Applied Catalysis* v. 85, pp. 89-100, 1992.

Barbier J., Duprez D., “Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts”, *Applied Catalysis B* v. 3, pp. 61-83, 1993.

Bensalem A., Muller J.C., Bozon-Verduraz F., "From bulk to supported cerium-oxygen clusters: A diffuse reflectance approach", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* v. 88, pp. 153-154, 1992.

Bensalem A., Bozon-Verduraz F., Delamar M., Bugli G., "Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria", *Applied Catalysis A* v. 121, pp. 81-93, 1995.

Binet C., Daturi M., Lavalley J.C., "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states", *Catalysis Today* v. 50, pp. 207-225, 1999.

Biyikoglu A., "Review of proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* v. 30, pp. 1181-1212, 2005.

Briot P., Aroux A., Jones D., Primet M., "Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina", *Applied Catalysis* v. 59, pp. 141-152, 1990.

Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W., "Studies of the water gas shift reaction on ceria-supported Pt, Pd and Rh: implications for oxygen-storage properties", *Applied Catalysis B* v.15, pp. 107-114, 1998.

Burch R., Loader P.K., "Investigation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the combustion of methane at low concentrations", *Applied Catalysis B* v.5, pp. 149-164, 1994.

Burch R., Urbano F.J., "Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane", *Applied Catalysis A* v. 124, pp. 121-138, 1995.

Burch R., "Low NO<sub>x</sub> options in the catalytic combustion and emission control", *Catalysis Today* v. 35, pp. 27-36, 1997.

Burch R., Crittle D.J., Harves M.J., "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogenous catalysts", *Catalysis Today* v. 47, pp. 229-234, 1999.

Cant N.W., Angove D.E., Patterson M.J., "The effects of residual chlorine on the behaviour of platinum group metals for oxidation of different hydrocarbons", *Catalysis Today* v. 44, pp. 93-99, 1998.

Card R.J., Schmitt J.L., Simpson J.M., "Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity", *Journal of Catalysis* v. 79, pp. 13-20, 1983.

Carstens J.N., Su S.C., Bell A.T., "Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO<sub>2</sub> for the combustion of methane", *Journal of Catalysis* v. 176, pp. 136-142, 1998.

Cesteros Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E., "Several factors affecting faster rates of gibbsite formation", *Chem. Mater.* v. 11, pp. 123-129, 1999.

Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M., "Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications", *Journal of Power Sources* v. 160, pp. 490-499, 2006.

Choudhary T.V., Goodman D.W., "CO-free fuel processor for fuel cell applications", *Catalysis Today* v. 77, pp. 65-78, 2002.

Ciuparu D., Bensalem A., Pfefferle L., "Pd-Ce interactions and adsorptive properties of palladium: CO and NO TPD studies over Pd-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis B* v.26, pp. 241-255, 2000.

Clarke S.H., Dicks A.L., Pointon K., Smith T.A., Swann A., "Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells", *Catalysis Today* v. 38, pp. 411-423, 1997.

Colussi S., Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., "The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts", *Journal of Alloys and Compounds* v. 374, pp. 387-392, 2004.

Craciun R., Shereck B., Gorte R.J., "Kinetic studies of methane steam reforming on ceria supported Pd", *Catalysis Letters* v. 51, pp. 149-153, 1998.



Craciun R., Daniell W., Knözinger H., “The effect of CeO<sub>2</sub> structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming”, *Applied Catalysis A* v. 23, pp. 153-168, 2002.

Creaser D., Anderson B., “Oxidation dehydrogenation of propane over V-Mg-O: kinetic investigation by nonlinear regression analysis”, *Applied Catalysis A* v. 141, pp. 131-152, 1996.

Cullis C.F., Nevell T.G., Trimm D.L., “Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*v. 68, pp. 1406-1412, 1972.

Cullis C.F., Willatt B.M., “Oxidation of methane over supported precious metal catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 83, pp. 267-285, 1983.

Cullis C.F., Willatt B.M., “The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 86, pp. 187-200, 1984.

Damyanova S., Perez C.A., Schmal M., Bueno J.M.C., “Characterization of ceria-coated alumina carrier”, *Applied Catalysis A* v. 234, pp. 271-282, 2002.

Damyanova S., Bueno J.M.C., “Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviours of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 253, pp. 135-150, 2003.

Demoulin O. Navez M., Ruiz P., “Investigation of the behaviour of a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during methane combustion reaction using in situ DRIFT spectroscopy”, *Applied Catalysis A*, v. 295, pp. 59-70, 2005.

Descorme C., Taha R., Moral N.M., Duprez D., “Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions”, *Applied Catalysis A* v. 223, pp. 287-299, 2002.

Dicks A., “How do we fuel fuel cells?”, *Fuel Cells Bulletin* v.1, n. 2, pp. 7-9, 1998.

Duprez D., Miloudi A., Delahay G., Maurel R., “Selective steam reforming of aromatic hydrocarbons : IV. Steam conversion and hydroconversion of selected monoalkyl- and dialkyl-benzenes on Rh catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 90, pp. 292-304, 1984.

Duprez D., Pereira P., Grand M., Maurel R., “Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons : II. Role of the support and kinetic pathway of oxygenated species in toluene steam dealkylation over group VIII metal catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 75, pp. 151-163, 1982.

Ermini V., Finocchio E., Sechi S., Busca G., Rossini S., “An FT-IR and flow reactor study of the conversion of propane on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in oxygen-containing atmosphere”, *Applied Catalysis A* v. 190, pp. 157-167, 2000.

Escandón L.S., Ordonéz S., Diez F.V., Sastre H., “Ammonia oxidation over conventional combustion catalysts”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* v. 76, pp. 61-68, 2002.

Farrauto R.J., Lampert J.K., Hobson M.C., Waterman E.M., “Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts: support effects”, *Applied Catalysis B* v. 6, pp. 263-270, 1995.

Feio L.S.F., Hori C.E., Damyanova S., Noronha F.B., Cassinelli W.H., Marques C.M.P., 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* v. 316, pp. 107-116, 2007.

Fujimoto K.I., Ribeiro F.H., Borja M.A., Iglesia E., “Structure and reactivity of PdO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane oxidation at low temperatures”, *Journal of Catalysis* v. 179, pp. 431-442, 1998.

Furuya T., Sasaki K., Hanakata Y., Ohhashi T., Yamada M., Tsuchiya T., Furuse Y., “Development of a hybrid catalytic combustor for a 1300°C class gas turbine”, *Catalysis Today* v. 26, pp. 345-350, 1995.

Gandhi M.S., Otto K., Piken A.G., “Sulfate formation-catalyst and gas-phase composition. Effects in pulsators and comparison of three-way with oxidation catalysts”, *Environ. Sci. Technol.* v. 11, pp. 170-171, 1977.

Garbowski E., Feume-Jantou C., Mouadib N., Primet M., “Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: Evidence for reconstruction of particles”, *Applied Catalysis A* v. 109, pp. 277-292, 1994.

Gaspar A.B., Dieguez L.C., “Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 201, pp. 241-251, 2000.

Gélin P., Primet M., “Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review”, *Applied Catalysis B* v. 39, pp. 1-37, 2002.

Ghenciu A.F., “Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* v. 6, pp. 389-399, 2002.

Graham G.W., Jen H.W., Chen W., McCabe R.W., “Encapsulation of Pd particles by ceria-zirconia mixed oxides”, *Catalysis Letters* v. 44, pp. 185-187, 1997.

Grenoble D.C., “The chemistry and catalysis of the water toluene reaction. 1-The specific activities and selectivities of the group VIII metals supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Catalysis* v. 51, pp. 201-211, 1978.

Grenoble D.C., Estadt M.M., “The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction-The kinetics over supported metal catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 67, pp. 90-102, 1981.

Groppi G., Cristiani C., Lietli L., Ramella C., Valentine M., Forzatti P., “Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH<sub>4</sub> under lean conditions”, *Catalysis Today* v. 50, pp. 399-412, 1999.

Guimarães A.L., *Oxidação e reforma do propano em catalisadores de paládio-cério-alumina*. Tese de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

Guimarães A.L., Dieguez L.C., Schmal M., “Effects of ceria on propane reforming over alumina supported catalysts”. *5<sup>th</sup> International Congress on Spillover*, 133-40, Madrid, Spain, September 2001.

Guimarães A.L., Dieguez L.C., Schmal M., “The effect of precursor salts on surface state of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* v. 76, pp. 825-832, 2004.

Haines M.R., Heidug W.K., Li K.J., Moore J.B., “Progress with the development of a CO<sub>2</sub> capturing solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources* v. 106, pp. 377-380, 2002.

Hicks R.F., Chi H., Young M.L., Lee R.G., “Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina”, *Journal of Catalysis* v. 122, pp. 295-306, 1990.

Hietikko M., Lassi U., Kallinen K., Savimäki A., Harkönen M., Pursiainen J., Laitinen R.S., Keiski R.L., “Effect of the ageing atmosphere on catalytic activity and textural properties of Pd/Rh exhaust gas catalysts studied by XRD”, *Applied Catalysis A* v. 277, pp. 107-117, 2004.

Hilaire S., Wang X., Lui T., Gorte R.J., Wagner J., “A comparative study of water gas shift reaction over ceria supported metallic catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 215, pp. 271-278, 2001.

Hill M.R., Bastow T.J., Celotto S., Hill A.J., “Integrated study of the calcinations cycle from gibbsite to corundum”, *Chem. Mater.* v. 19, pp. 2877-2883, 2007.

Holmgren A., Andersson B., “Oxygen storage dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 178, pp. 14-25, 1998.

Hoyos L.J., Praliand H., Primet M., “Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide”, *Applied Catalysis A* v. 98, pp. 125-138, 1993.

Humbert S., Colin A., Monceaux L., Oudet F., Courtine P., “Atmosphere and temperature cycling of three-way automotive exhaust catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* v. 96, pp. 829-839, 1995.

Hurtado P., Ordóñez S., Sastre H., Diez F.V., “Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: inhibition and deactivation phenomena”, *Applied Catalysis B* v. 47, pp. 85-93, 2004.

Hurtado P., Ordóñez S., Sastre H., Diez F.V., “Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at dry and wet conditions”, *Applied Catalysis B* v. 51, pp. 229-238, 2004.

Joon K., “Fuel cells – a 21<sup>st</sup> century power system”, *Journal of Power Sources* v. 71, pp. 12-18, 1998.

Karhu H., Kalantar A., Väyreyne I.J., Salmi T., Munzen D.Y., “XPS analysis of chlorine residues in supported Pt and Pd catalysts with low metal loading”, *Applied Catalysis A* v. 247, pp. 283-294, 2003.

Kepinski L., Wolfeyrz M., “Microstructure of Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: Effect of high temperature reduction in hydrogen”, *Applied Catalysis A* v. 150, pp. 197-220, 1997.

Khattak A.K., Mahmood K., Afzal M., Sallen M., Qadeer R., “Thermodynamic studies of methanol adsorption on metal impregnated  $\gamma$ -alumina samples”, *Colloids and Surfaces A* v. 236, pp. 103-110, 2004.

Kikuchi R., Maeda S., Sasaki K., Wennerström S., Eguchi K., “Low temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor”, *Applied Catalysis A* v. 232, pp. 23-28, 2002.

Kim C.J., “Noble metal-catalyzed water-hydrocarbon reaction paths”, *Journal of Catalysis* v. 52, pp. 169-175, 1978

Kloprogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L., “Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora”, *Journal of Materials Science* v. 37, pp. 1121-1129, 2002.

Kolb G., Zapf R., Hessel V., Löwe H., “Propane steam reforming in micro-channels – results from catalyst screening and optimisation”, *Applied Catalysis A* v. 277, pp. 155-166, 2004.

Koroneos C., Dompros A., Rosembas G., Mossiopoulos N., “Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 29, pp. 1443-1450, 2004.

Lampert J.K., Kazi M.S., Farrauto R.J., “Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles”, *Applied Catalysis B* v. 14, pp. 211-223, 1997.

Lee J.H., Trimm D.L., Cant N.W., “The catalytic combustion of methane and hydrogen sulphide”, *Catalysis Today* v. 47, pp. 353-357, 1999.

Little L.H., *Infrared of adsorbed species*, New York, Academic Press, 1966.

Litster S., McLean G., “PEM fuel cell electrodes”, *Journal of Power Sources* v. 130, pp. 61-76, 2004.

Luo T., Vohs J.M., Gorte R.J., “An examination of sulfur poisoning on Pd/ceria catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 210, pp. 397-404, 2002.

Lyubovsky M., Pfefferle 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, pp. 29-44, 1999.

Maillet T., Barbier J., Duprez D., “Reactivity of steam in exhaust gas catalysts. III. Steam and oxygen/steam conversions of propane on a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Applied Catalysis B* v. 9, pp. 251-266, 1996.

Maillet T., Solleau C., Barbier J., Duprez D., “Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methane over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Effect of chemical state of Pd”, *Applied Catalysis B* v. 14, pp. 85-95, 1997.

Martinez-Arías A., Fernández-García M., Salamanca L.N., Valenzuela R.X., Conesa J.C., Soria J., “Structural and redox properties of ceria in alumina-supported ceria catalyst supports”, *J. Phys. Chem. B* v. 104, pp. 4038-4046, 2000.

McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S., Djilali N., “An assessment of alkaline fuel cell technology”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 27, pp. 507-526, 2002.

McLellan B., Shoko E., Dicks A.L., Costa J.C.D., “Hydrogen production and utilization opportunities for Australia”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 30, n. 6, pp.669-679, 2005.

Meeyoo V., Trimm D.L., Cant N.W., “The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts”, *Applied Catalysis B* v. 16, L101-L104, 1998.

Monteiro R.S., *Propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas de sistemas Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

Monteiro R.S., Dieguez L.C., Schmal M., “The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Catalysis Today* v. 65, pp. 77-89, 2001.

Mowery D.L., Graboski M.S., Ohno T.R., McCormick R.L., “Deactivation of PdO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B* v. 21, pp. 157-169, 1999.

Muto K., Katada N., Niwa M., “Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: support effect”, *Applied Catalysis A* v. 34, pp. 203-215, 1996.

Murakami H., Shinjoh H., Sobukawa H., Yokota K., Fujitani Y., “Palladium lanthanum catalysts for automotive emission control”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.* v. 25, pp. 202-208, 1986.

Nasri N.S., Jones J.M., Dupont V.A., Williams A., “A comparative study of sulphur poisoning and regeneration of precious metal group catalysts”, *Energy Fuels* v. 12, pp. 1130-1134, 1998.

Niwa M., Lunsford J.H., “The catalytic reactions of CO and H<sub>2</sub>O over supported rhodium”, *Journal of Catalysis* v. 75, pp. 302-313, 1982.

Noronha F.B., Baldanza M.A.S., Monteiro R.S., Aranda D.A.G., Ordine A., Schmal M., “The nature of metal oxide on adsorptive and catalytic properties of Pd/MeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 210, pp. 275-286, 2001.

Öcal M., Oukaci R., Marcelin G., Jang B.W.L., Spivey J.J., “Steady-state isotopic transient kinetic analysis on Pd-supported hexaaluminates used for methane combustion in the presence and absence of NO”, *Catalysis Today* v. 59, pp. 205-217, 2000.

O’Hayre R., Lee S.J., Cha S.W., Prinz F.B., “A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading”, *Journal of Power Sources* v. 109, pp. 483-493, 2002.

Okumura K., Shinohara E., Niwa M., “Pd loaded on high silica beta support active for the total oxidation of diluted methane in the presence of water vapor”, *Catalysis Today* v. 117, pp. 577-583, 2006.

Petterson L.J., Westerholm R., “State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 26, pp. 243-264, 2001.



Perry R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 7. ed. New York, The Mc Graw-Hill Companies, 1999.

Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W., Ersson A., Järas S.G., "Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water", *Applied Catalysis B* v. 74, pp. 242-250, 2007.

Pieck C.L., Vera C.R., Peirotti E.M., Yori J.C., "Effect of water vapor on the activity of Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane combustion", *Applied Catalysis A* v. 226, pp. 281-291, 2002.

Piras A., Trovarelli A., Dolcetti G., "Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions", *Applied Catalysis B* v. 28, L77-L81, 2000.

Piras A., Colussi S., Trovarelli A., Sergio V., Llorca J., Psaro R., Sordelli L., "Structural and morphological investigation of ceria-promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under severe reducing/oxidizing conditions", *J. Phys. Chem. B* v.109, n. 22, pp. 11110-11118, 2005.

Qi Z., Kaufman A., "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* v. 113, pp. 37-43, 2003.

Rabinovich G.L., Dydykina G.V., Maslyanski G.N., Dementieva M.I., "On the activity of the platinum group metals in the demethylation of toluene with water vapour", *Kinet. Katal.* v. 15, pp. 949-953, 1974.

Rakai A., Tessier D., Bozon-Verduraz F., "Palladium-alumina catalysts: A diffuse reflectance study", *New J. Chem.* v. 16, pp. 869-875, 1992.

Ribeiro F.H., Chow M., Beta R.A.D., "Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts", *Journal of Catalysis* v. 146, pp. 537-544, 1994.

Resini C., Anighi L., Delgado M.C.M., Vargas M.A.L., Alenany L.J., Riani P., Berardinelli S., Marazza R., Busca G., "Production of hydrogen by steam reforming of

C3 organics over Pd-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 31, pp. 13-19, 2006.

Rieck J.S., Bell A.T., “The influence of dispersion on the interactions of H<sub>2</sub> and CO with Pd/SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Catalysis* v. 103, pp. 46-54, 1987.

Rogemond E., Fréty R., Perrichon V., Primet M., Salasc S., Chevrier M., Gauthier C., Mathis F., “Preparation of alumina-supported ceria. II. Measurement of ceria surface area after impregnation with platinum or rhodium”, *Journal of Catalysis* v. 169, pp. 120-131, 1997.

Rostrup-Nielsen J.R., Bak-Hansen J.H., “CO<sub>2</sub>-Reforming of methane over transition metals”, *Journal of Catalysis* v. 144, pp. 38-49, 1993.

Roth D., Gélin P., Primet M., Tena E., “Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane at low temperature”, *Applied Catalysis A* v. 203, pp. 93-99, 2000.

Sadi F., Duprez D., Gérard F., Miloudi A., “Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts: a tool for characterizing reduced centres of ceria”, *Journal of Catalysis* v. 213, pp. 226-234, 2003.

Salasc S., Perrichon V., Primet M., Chevrier M., Mathis F., Moral N., “Magnetic study of the interaction of hydrogen with a Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: influence of the presence of chlorine”, *Catalysis Today* v. 50, pp. 227-235, 1999.

Schmal M., Baldanza M.A.S., Vannice M.A., “Pd-xMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by CO”, *Journal of Catalysis* v. 185, pp. 138-151, 1999.

Schmal M., Aranda D.A.G., Noronha F.B., Guimarães A.L., Monteiro R.S., “Oxidation and reduction effects of propane-oxygen on Pd-chlorine/alumina catalysts”, *Catalysis Letters* v. 64, pp. 163-169, 2000.

Schmal M., Souza M.M.V.M., Alegre V.V., Silva M.A.P., César D.V., Perez C.A.C., “Methane oxidation – effect of support, precursor and pretreatment conditions – *in situ* reaction XPS and DRIFT”, *Catalysis Today* v. 118, pp. 392-401, 2006.

Sharma S., Hilaire S., Vohs J.M., Gorte R.J., Jen H.W., “Evidence for oxidation of ceria by CO<sub>2</sub>”, *Journal of Catalysis* v. 190, pp. 199-204, 2000.

Shido T., Iwasawa Y., “Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on Rh-doped CeO<sub>2</sub>”, *Journal of Catalysis* v. 141, pp. 77-81, 1993.

Shyu J.Z., Otto K., Watkins W.L.H., Graham G.W., Belitz R.K., Gandhi H.S., “Characterization of Pd/ $\gamma$ -alumina catalysts containing ceria”, *Journal of Catalysis* v. 114, pp. 23-33, 1988.

Silberova B., Venvik H.J., Holmen A., “Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane”, *Catalysis Today* v. 99, pp. 69-76, 2005.

Simbeck D.R., “CO<sub>2</sub> capture and storage—the essential bridge to the hydrogen economy”, *Energy* v. 29, pp. 1633-1641, 2004.

Skotak M., Karpínski Z., Juszczak W., Rielaszek J., Kepínski L., Kazachkin D.V., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., “Characterization and catalytic activity of different pretreated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the role of acid sites and of palladium-alumina interactions”, *Journal of Catalysis* v. 227, pp. 11-25, 2004.

Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000.

Smitha B., Sudhar S., Khan A.A., “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review”, *Journal of Membrane Science* v. 259, pp. 10-26, 2005.

Solymosi F., Erdöhelyi A., Lancz M., “Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> over palladium on various supports”, *Journal of Catalysis* v. 95, pp. 567-577, 1985.

Solymosi F., Tomalcrov P., Kedvis K., “CO<sub>2</sub> reforming of propane over supported Rh”, *Journal of Catalysis* v. 216, pp. 377-385, 1993.

Song R.H., Shin D.R., “Influence of CO concentration and reactant gas pressure on cell performance in PAFC”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 26, pp. 1259-1262, 2001.

Stambouli A.B., Traversa E., “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 6, pp. 295-304, 2002.

Stambouli A.B., Traversa E., “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 6, pp. 433-455, 2002.

Tonetto G., Ferreira M.L., Damiani D.E., “A combined theoretical and experimental study on the effects of residual chlorine on the behaviour of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane oxidation”, *Journal of Molecular Catalysis A* v. 171, pp. 123-141, 2001.

Tagliaferri S., Köppel R.A., Baiker A., “Influence of rhodium and ceria promotion of automotive palladium catalyst on its catalytic behaviour under steady-state and dynamic operation”, *Applied Catalysis B* v. 15, pp. 159-177, 1998.

Trimm D.L., “Catalysts for the control of coking during steam reforming”, *Catalysis Today* v. 49, pp. 3-10, 1999.

Trovarelli A., Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G., “The utilization of ceria in industrial catalysts”, *Catalysis Today* v. 50, pp. 353-367, 1999.

Utaka T., Okanishi T., Takiguchi T., Kikuchi R., Eguchi K., “Water gas shift reaction of reformed fuel over supported Ru catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 245, pp. 343-351, 2003.

Van de Beld L., Van der Ven M.C., Westerterp K.R., “A kinetic study of the complete oxidation of ethene, propane and their mixtures on a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Chemical Engineering and Processing* v. 34, pp. 469-478, 1995.

Van den Brink R., Mulder P., Lown R., Sinquin G., Petit C., Hindermann J.P., “Catalytic oxidation of dichloromethane on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A combined flow and infrared spectroscopy study”, *Journal of Catalysis* v. 180, pp. 153-160, 1998.

Van Giezen J.C., Van der Berg F.R., Kleinen J.L., Van Dillen A.J., Geus J.W., “The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane”, *Catalysis Today* v. 47, pp. 229-234, 1999.

Wang X., Gorte R.J., “Steam reforming of n-butane on Pd/ceria”, *Catalysis Letters* v. 73, pp. 15-19, 2001.

Wang X., Gorte R.J., Wagner P.J., “Deactivation mechanisms for Pd/ceria during the water gas shift reaction”, *Journal of Catalysis* v. 212, pp. 225-230, 2002.

Wang X., Gorte R.J., “The effect of Fe and others promoters on the activity of Pd/ceria for the water gas shift reaction”, *Applied Catalysis A* v. 247, pp. 157-162, 2003.

Williams M.C., Strakey J.P., Surdoval W.A., “U.S. distributed generation fuel cell program”, *Journal of Power Sources* v. 131, pp. 79-85, 2004.

Whittington B.I., Jiang C.J., Trimm D.L., “Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water gas shift reactions”, *Catalysis Today* v. 26, pp. 41-45, 1995.

Yang J.C., Park J.S., Seo S.H., Lee H.J., Noh J.S., “Development of 50 kW PAFC power generation system”, *Journal of Power Sources* v. 106, pp. 68-75, 2002.

Yang X., Sun Z., Wang D., Forsling W., “Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides”, *Journal of Colloid and Interface Science* v. 308, pp. 395-404, 2007.

Yazawa Y., Yoshida H., Takagi N., Komai S., Satsuma A., Mattori T., “Oxidation state of palladium as a factor controlling catalytic activity of Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in propane combustion”, *Applied Catalysis B* v. 19, pp. 261-266, 1998.

Yu T.C., Shaw H., “The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on  $\gamma$ -alumina catalysts”, *Applied Catalysis B* v. 18, pp. 105-114, 1998

Zaki M.I., Hussein G.A.M., Mansour S.A.A., Ismail H.M., Mekhemer G.A.H., “Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies”, *Colloids and Surfaces A* v. 127, pp. 47-56, 1997.

Zhang J., Wang Y., Ma R., Wu D., “Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons”, *Applied Catalysis A* v. 243, pp. 251-259, 2003.

Zhang J.H., Yang Y.Q., Shen J.M., wang J.A., “Mesostructured CeO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> nanophases: Template synthesis, crystalline structure and catalytic properties”, *Journal of Molecular Catalysis A* v. 237, pp. 182-190, 2005.

Zhou K., Cheu H., Tian Q., Shen D., Xu X., “Propane oxidation over Pd/LaFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *React. Kinet. Catal. Lett.* v. 77, pp. 65-72, 2002.

## Apêndice 1

### Calibração por espectrometria de massas na unidade multipropósito

#### Calibração por Pulsos:

Para a quantificação dos compostos por espectrometria de massas são necessárias prévias calibrações por pulsos de todos os componentes na mistura reacional visando a quantificação das proporções fragmentadas. A Tabela A.1 mostra a fragmentação dos compostos presentes no sistema reacional.

**Tabela A.1.** Fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas.

Massa (m/z)	Fração Molar (%)				
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
2	0	0	0	0	100
12	0,03	0	2,24	1,98	0
14	0,63	0	0	0,39	0
15	1,50	0	0	0	0
16	0	5,06	4,98	0,17	0
26	2,96	0	0	0	0
27	12,05	0	0	0	0
28	21,15	0,79	6,82	96,31	0
29	29,48	0	0	1,15	0
32	0	94,15	0	0	0
38	1,67	0	0	0	0
39	5,70	0	0	0	0
40	0,98	0	0	0	0
41	4,79	0	0	0	0
42	2,17	0	0	0	0
43	8,45	0	29,79	0	0
44	8,43	0	56,17	0	0

Através de pulsos em uma quantidade conhecida de cada componente (1,62 ml) é possível determinar as fragmentações e respectivas proporções em fração molar. O

cálculo é baseado na área de cada fragmentação presente em um dado componente. Para amenizar o erro experimental, são dados três pulsos de cada componente e, posteriormente, tomar-se-á o valor médio dessas áreas. Cabe ressaltar que será utilizado He como gás de arraste em todos estes experimentos. De acordo com a Tabela A.1 nota-se que três compostos fragmentam-se consideravelmente na massa  $m/z=28$ . Isto significa que neste sinal existem contribuições de  $C_3H_8$ ,  $CO_2$  e  $CO$ . Para a medição do valor real referente apenas à intensidade do  $CO$  em  $m/z=28$ , temos que descontar as contribuições de  $C_3H_8$  e  $CO_2$ . Nesta etapa do processo então, as calibrações por pulsos passam a ser de grande valia, já que as frações molares resultantes das fragmentações permitem calcular os fatores de calibração necessários. Fato semelhante ocorre na massa  $m/z=44$ , em que a intensidade real de  $CO_2$ , está mascarada pelo  $C_3H_8$ . A escolha do acompanhamento de  $C_3H_8$  pela massa  $m/z=29$  não é meramente casual, pois é o único composto que fragmenta consideravelmente nessa massa não necessitando de correção e, além disso, possui maior fração molar (29,48%) entre todas as suas fragmentações. A Tabela A.2 denota os fatores de calibração a serem utilizados.

**Tabela A.2.** Fatores de calibração dos componentes.

Massa (m/z)	Fração Molar (%)		
	$C_3H_8$	$CO_2$	$CO$
28	21,15	6,82	96,31
29	29,48	0	1,15
44	8,43	56,17	0
F29/44	3,48	---	---
F29/28	1,39	---	---
F44/28	---	8,24	---

A intensidade (I) dos respectivos compostos serão corrigidas de acordo com as seguintes relações:

$$I_{CO_2(\text{corrigida})} = I_{44} - \frac{I_{29}}{F_{29/44}} \quad (1)$$



$$I_{CO(\text{corrigida})} = I_{28} - \frac{I_{29}}{F29/28} - \frac{I_{CO2(\text{corrigida})}}{F44/28} \quad (2)$$

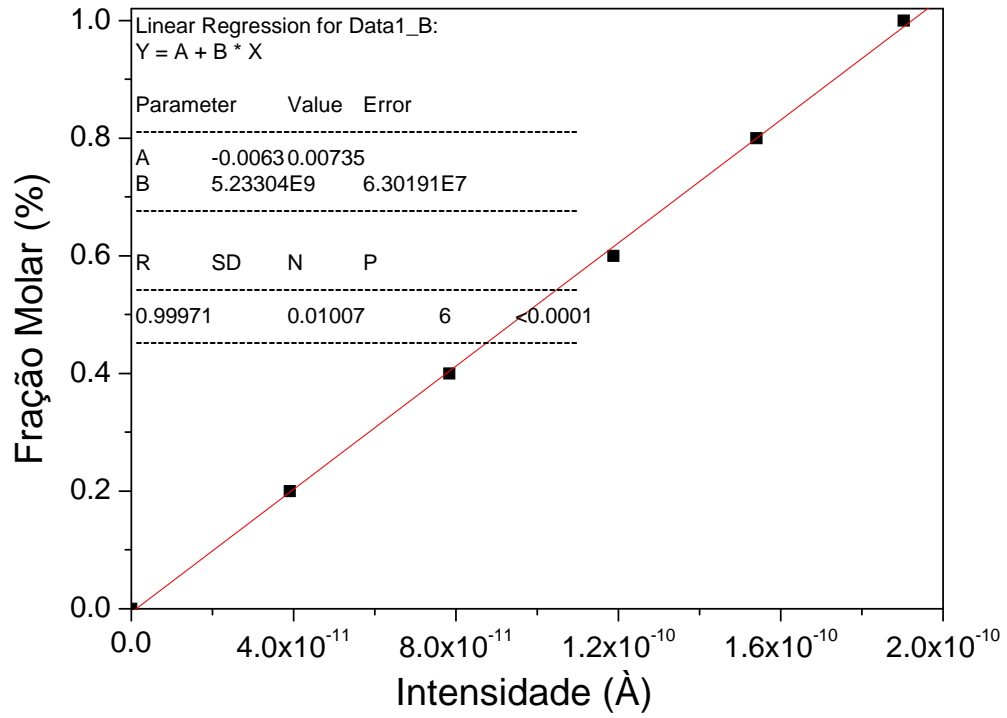
### Calibração por Concentração:

Após calibração por pulsos e respectivas correções teremos os sinais individuais de cada componente na mistura reacional e cabe salientar que este sinal é diretamente proporcional à fração molar do composto presente na mistura. No entanto, necessitamos ainda de transformar este sinal, medido em ampere (Å), para fração molar do composto na mistura total. Para tal fim, realiza-se uma etapa de calibração variando a concentração do componente, diluindo o mesmo em He. A Tabela A.3 exemplifica a calibração realizada com o C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

**Tabela A.3.** Dados de calibração por concentração de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

% mol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Vazão de 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He (ml/min)	Vazão de He (ml/min)
0	---	150
0,2	30	120
0,4	60	90
0,6	90	60
0,8	120	30
1,0	150	---

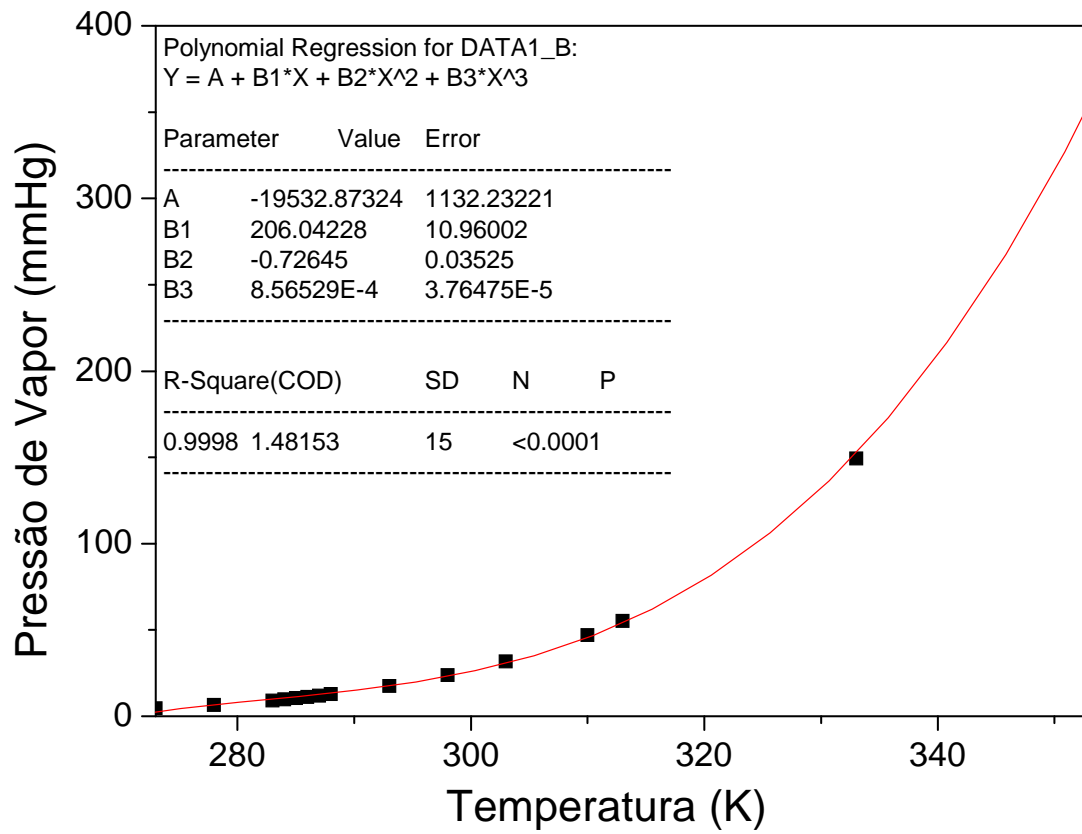
A medição de cada concentração conhecida no espectrômetro de massa gera uma equação na forma %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = a\*I<sub>29</sub> + b, permitindo então, dessa maneira, a determinação da fração molar de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> em uma mistura reacional. A Figura A.1 mostra o resultado obtido na calibração desse componente. Feito isso para o C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, é preciso estender a calibração para todos os outros compostos (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>).



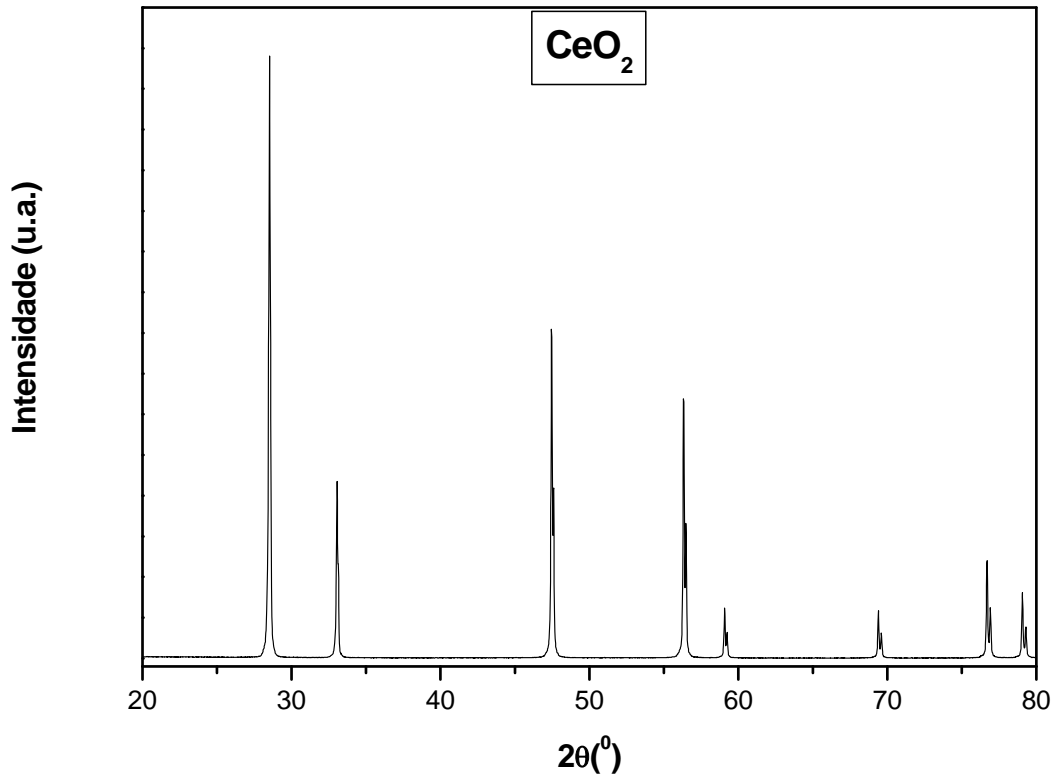
**Figura A.1.** Calibração por concentração de  $C_3H_8$ .

## Apêndice 2

**Curva de pressão de vapor de água vs temperatura:**



**Figura A.2.** Pressão de vapor d'água vs temperatura (Perry, 1999)

**Apêndice 3****Padrão interno de difração****Figura A.3** DRX do padrão CeO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich)

## Apêndice 4

### Coordenadas atômicas utilizadas no refinamento de Rietveld

**Tabela A.4.** Coordenadas atômicas do CeO<sub>2</sub>.

Átomos	x	y	z
Ce	0,0000	0,0000	0,0000
O	0,2500	0,2500	0,2500

Célula unitária é cúbica com grupo espacial *Fm3m*.

**Tabela A.5.** Coordenadas atômicas do PdO.

Átomos	x	y	z
Pd	0,0000	0,5000	0,0000
O	0,0000	0,0000	0,2500

Célula unitária é tetragonal com grupo espacial *P42/mmc*.

**Tabela A.6.** Coordenadas atômicas do  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>

Átomos	x	y	z
Al1	0,1679	0,5295	-0,0023
Al2	0,3344	0,0236	-0,0024
O1	0,1779	0,2183	-0,1115
O2	0,6692	0,6558	-0,1023
O3	0,4984	0,1315	-0,1044

Célula unitária é monoclinica com grupo espacial *P21/n*.