

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO
METANO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO EM ÓXIDO DE CÉRIO
COMO CATALISADOR

Karine Alves Cortez

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Dr. Fabio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof. Martin Schmal, D.Sc.

Prof. José Maria Correa Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2008

CORTEZ, KARINE ALVES

Produção de Hidrogênio a Partir da Oxidação Parcial do Metano Empregando Carbetos de Molibdênio em Óxido de Cério Como Catalisador [Rio de Janeiro] 2008

X, 90 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Catalisador de Carbetos de Molibdênio na Oxidação Parcial do Metano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Às minhas razões de viver:
Wanderley, Lisete e Vanessa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força durante todo o período do mestrado e por toda a minha vida, sempre iluminando meu caminho.

À minha família, meus pais Lisete e Wanderley e minha irmã Vanessa, que sempre foram em minha vida motivo de alegrias, um referencial para sempre lutar e meu porto seguro. Agradeço a paciência, dedicação e amor que sempre depositaram sobre mim. Vocês são a razão do meu viver!

Ao meu orientador, Victor Teixeira da Silva, que não apenas transmitiu seus conhecimentos, mas também me ensinou a crescer como profissional e pessoa humana, sempre me incentivando e acreditando em mim. Sou muito grata por todo o seu carinho e dedicação depositada no meu trabalho e pela força!

Ao meu co-orientador, Fabio Bellot Noronha, que também depositou em mim sua confiança, dividindo comigo seus conhecimentos. Obrigada por tudo!

Ao Juan Alberto Chavez Ruiz, que me ensinou a operar a unidade da oxidação parcial do metano, me deu apoio durante o período de testes, mesmo com todos os problemas ocorridos.

À Adriana Maria da Silva, que me ajudou muito nas várias vezes em que montamos e desmontamos a unidade e que fez meus últimos testes catalíticos. Guardarei com carinho todo o seu apoio e sua torcida pelo meu trabalho. Amizade verdadeira que merece ser registrada!

A todo o pessoal do LACAT: Gaspar, Adriana, Ana, André, Andréa, Angela, Angélica, Ary, Bianka, Cláudio, Danh, Daniel, Daniella, Débora, Débora, Felipe, Flavia, Ivna, Juan, Katia, Lídia, Lincon, Lisiane, Marco, Conceição, Michelly, Paulo, Rafael, Rafael, Ricardo, Rodrigo, Sania, Regina, João, Tatiana e Vanusa; que tornaram cada dia de trabalho mais feliz, com o ambiente mais agradável. Vocês não foram apenas colegas de trabalho, mas sim novas amigas que ficarão para toda a vida. Não teria palavras capazes de descrever como foi bom trabalhar com vocês!

Aos queridos amigos que fiz na COPPE: Bárbara, Rafael, Fábio, João Paulo, Robinsom, Carlos, João Baptista, Luciana, Fabrício, Gustavo, Daniel, Otávio, Paulo, Antônio e Bruno. Guardarei sempre com muito carinho cada momento de preocupação e muito estudo e também cada momento de gargalhadas e comemorações. Tenho

certeza que pude dividir com vocês ótimos momentos da minha vida. Meus amigos de hoje e sempre!

Ao meu amigo Daniel Uzeda que sempre me apoiou, me fez sorrir muitas vezes que tinha vontade de chorar, torceu por mim e me incentivou.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro em forma de bolsa.

A todo o pessoal do NUCAT.

A todos os professores do PEQ / COPPE pelos ensinamentos transmitidos.

“A razão forma o ser humano, o sentimento o conduz.”

Jean-Jacques Rousseau

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

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO
METANO EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO EM ÓXIDO DE CÉRIO
COMO CATALISADOR

Karine Alves Cortez

Março/2008

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Fabio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

O principal objetivo desse trabalho foi caracterizar e avaliar o desempenho de carbeto de molibdênio suportado em céria na reação de oxidação parcial do metano visando à produção de hidrogênio para o uso em células a combustível, em substituição a catalisadores de Pt suportados que apresentam um preço elevado e não são resistentes ao enxofre. Os precursores dos catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido tendo-se observado a formação de uma camada superficial de um óxido misto de Mo e Ce após a etapa de calcinação. Este fato foi constatado pelas análises de DRX, DRS UV-Vis e XPS. Os catalisadores foram obtidos a partir da carburação com programação de temperatura dos precursores. A avaliação catalítica mostrou que o carbeto misto apresentou, inicialmente, uma menor conversão que a de um catalisador de referência 1.5% Pt/Al₂O₃. Porém, enquanto que a conversão dos catalisadores à base de carbeto permaneceu constante durante 24 horas de reação, o catalisador de Pt apresentou uma forte desativação. Os catalisadores de carbeto apresentaram uma baixa razão H₂/CO a qual é explicada pela ocorrência de reações em paralelo de oxidação – recarburação e deslocamento gás-água reversa.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF HYDROGEN FROM PARTIAL OXIDATION OF METHANE
USING MOLYBDENIUM CARBIDE ON CERIUM OXIDE AS CATALYST

Karine Alves Cortez

March/2008

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Fabio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was characterized and estimated the performance of carbide catalysts supported on cerium in the partial oxidation of methane aiming the production of hydrogen to be used in fuel cells, substituting the supported Pt catalysts which present high price and are not sulfur resistant. The precursors of the catalysts have been prepared using the incipient wetness methodology. It was observed that, after calcinations, formed a superficial layer of mist oxide of Mo and Ce. This fact was observed by analysis of X-Ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy results. The catalysts had been gotten from temperature programmed carburetion of the forerunners. Catalytic activity experiments showed that the carbides present activity lower than 1.5% Pt/Al₂O₃ initially, but the carbides were stable during the 24 hours of the test and the Pt catalyst showed strong deactivation. Furthermore, the samples presented a low H₂/CO ration that is explained by parallel reactions - re-carburization and reverse water-gas shift.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Células a combustível.....	3
2.2 Carbetos.....	6
2.3 Tecnologias de Produção de Hidrogênio.....	8
2.3.1 Oxidação parcial do metano.....	11
2.3.1.1 Mecanismo da oxidação parcial de metano.....	16
2.3.1.2 Catalisadores estudados na reação de oxidação parcial do metano.....	19
2.3.1.2.1 Catalisadores a base de carbetos.....	22
2.3.1.2.2 Influência do suporte.....	27
2.3.1.2.3 Efeito do promotor.....	30
2.3.1.3 A Questão do enxofre.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Materiais Utilizados.....	34
3.1.1 Reagentes e Gases.....	34
3.2 Síntese dos Precursores dos Catalisadores.....	35
3.2.1 Preparação do suporte.....	35
3.2.2 Preparação do precursor suportado.....	35
3.2.3 Preparação do precursor pelo método sol-gel.....	36
3.3 Síntese dos Catalisadores.....	37
3.3.1 Passivação.....	37
3.4 Caracterização dos Catalisadores.....	37
3.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	37
3.4.2 Adsorção de N ₂	38
3.4.3 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	38
3.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios – X (XPS).....	38
3.4.5 Carburção à Temperatura Programada (TPC).....	39
3.4.6 Redução à Temperatura Programada (TPR).....	40
3.4.7 Espectroscopia na região do Ultra-Violeta/Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS).....	40
3.5 Atividade Catalítica.....	40
3.5.1 Unidade Experimental.....	40

3.5.2 Metodologia.....	41
4 RESULTADOS	43
4.1 Caracterização dos Catalisadores	43
4.1.1 Caracterização dos Precursores	43
4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	43
4.1.1.2 Adsorção de N ₂	44
4.1.1.3 Difração de Raios-X (DRX).....	45
4.1.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR) dos precursores.....	49
4.1.1.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta/Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS).....	51
4.1.1.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios – X (XPS).....	56
4.1.2 Caracterização dos Catalisadores	58
4.1.2.1 Carburação à Temperatura Programada dos precursores (TPC).....	58
4.1.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	62
4.1.2.3 Atividade Catalítica	64
5 DISCUSSÃO	69
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A	89
A.1 Cálculo da conversão do metano na oxidação parcial.....	89
A.2 Cálculo da razão H ₂ /CO.....	90
A.3 Cálculo das seletividades a CO e CO ₂	90

1 INTRODUÇÃO

A busca por formas de energia renovável, economicamente viáveis e seguras talvez seja, neste início de século, a maior preocupação para o desenvolvimento mundial sustentável. Esta busca vem ocorrendo desde a transição da lenha para o petróleo como principal fonte de energia da economia. Até 1800, a principal fonte de energia era a lenha. A matriz energética foi, então, alterada para o carvão no final deste século (1875). Com a descoberta do petróleo, o carvão perdeu sua força e foi substituído sendo, até hoje, a fonte mais importante de energia no mundo. Desde a lenha, passando pelo carvão e agora o petróleo, nunca se conseguiu obter uma forma ideal de fonte de energia. A tendência mundial é o desenvolvimento de uma forma de energia que cause menores impactos à natureza, neste sentido o gás natural mostra grande potencial e vem ocupando espaço cada vez maior na matriz energética mundial. O gás natural também é apontado como a solução a curto prazo para a introdução da chamada economia do hidrogênio na qual o hidrogênio será a principal fonte de energia.

Carros movidos a hidrogênio já são testados pela indústria há alguns anos e, praticamente, todos os fabricantes de automóveis estão desenvolvendo protótipos utilizando este tipo de combustível. Bilhões de dólares estão previstos em investimentos nas tecnologias do hidrogênio como as células a combustível, já que se trata de uma forma mais limpa de geração de energia, além de possuir um rendimento energético mais alto do que o apresentado na combustão dos derivados do petróleo.

Além da aplicação na indústria automobilística e na geração estacionária de energia, as células a combustível apresentam grande aplicabilidade militar, pois podem ser projetadas em tamanhos portáteis de tal forma que em locais remotos um indivíduo teria em mãos um artifício para cozinhar, se aquecer ou manter uma iluminação por um tempo relativamente longo sem que houvesse a geração de fumaça. Este tipo de tecnologia já vem sendo usado pelo exército americano em algumas campanhas.

As principais tecnologias para a produção de H_2 a partir do gás natural são: a reforma a vapor; a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Todas estas tecnologias utilizam como catalisador metais como, por exemplo, a platina. Porém tais catalisadores, além de caros, têm o problema de serem sensíveis na presença de enxofre, um composto que está presente no gás natural e que provoca a desativação dos

catalisadores. Isto torna necessária a adição de outra etapa ao processo para remover o enxofre. Assim, há um aumento dos custos e do tamanho do processador dos combustíveis. Além disso, reservas de metais nobres tenderão a acabar, já que são limitadas. Sendo assim, a utilização de carbetos em substituição aos metais nobres é uma boa alternativa, pois eles apresentam características similares aos metais nobres e não desativam em presença de enxofre.

Vários trabalhos presentes na literatura [1-3] estudaram a oxidação parcial do metano em catalisadores de Pt suportados. Estes estudos revelaram que os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce-ZrO₂ se mostraram mais eficientes, devido à capacidade da céria de armazenar e liberar oxigênio na rede cristalina, o que facilita a remoção dos depósitos de carbono formados sob o sítio ativo, evitando, assim, a desativação do catalisador.

Vislumbrando a necessidade de se evoluir neste aspecto, o principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a utilização de catalisadores β -Mo₂C/CeO₂ na reação de oxidação parcial do metano visando à produção de hidrogênio para utilização em células a combustível, em substituição aos catalisadores a base de Pt suportados. A fim de que fossem feitas análises comparativas de desempenho também foi preparado e avaliado um catalisador 5% MoO₃/Al₂O₃ para o estudo do efeito do suporte.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a combustível

As células a combustível são baterias (pilhas) químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível.

Ao ser utilizado como combustível numa célula, o hidrogênio sofre uma reação de oxidação que libera energia e não gera poluentes orgânicos, já que o produto de reação é a H_2O . A Figura 2.1 apresenta as reações envolvidas no anodo e no catodo e representa, de forma esquemática, uma célula a combustível.

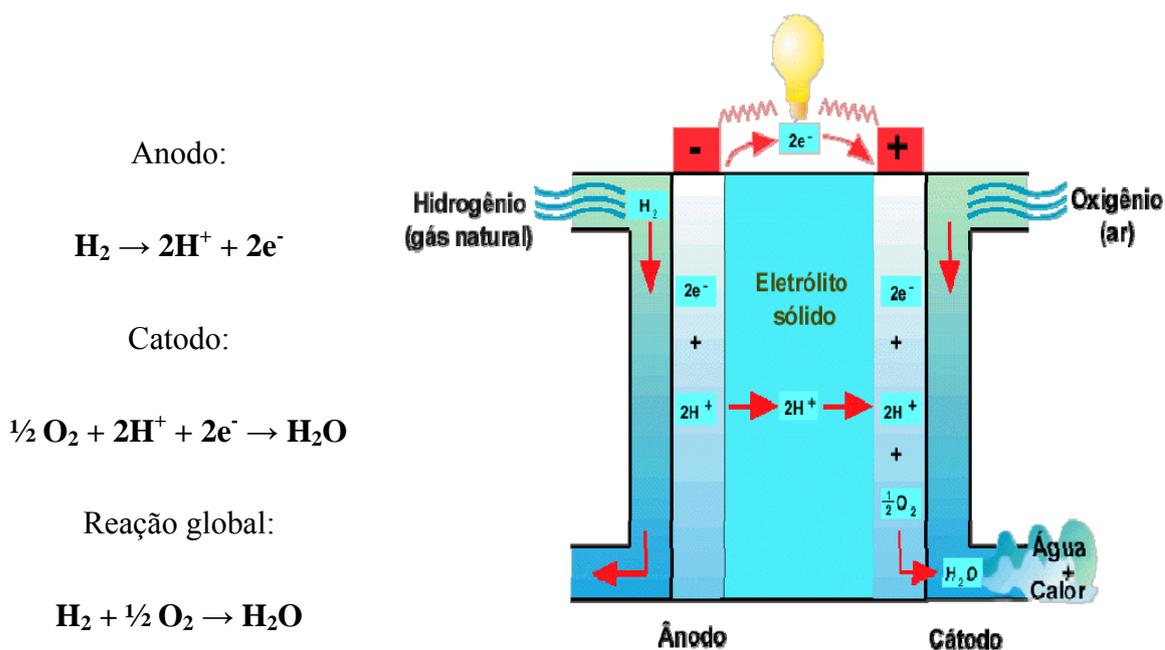


Figura 2.1: Esquema simplificado de uma célula de combustível: os prótons produzidos no anodo são conduzidos pelo eletrólito até o catodo, onde se combinam com o oxigênio, formando água.

O hidrogênio é alimentado ao anodo da célula a combustível, onde é oxidado no catalisador a base de platina, havendo a produção de dois elétrons e dois prótons, H^+ . Em seguida, os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio são transportados através de um circuito elétrico e utilizados para produzirem trabalho (corrente contínua). Por sua vez, os prótons produzidos na reação anódica são

transportados do anodo para o catodo, através do eletrólito. No catodo, o oxigênio é alimentado e reage com os prótons transportados através do eletrólito e com os elétrons provenientes do circuito elétrico. O produto final da reação que ocorre no cátodo é o vapor de água.

Vários tipos de células a combustível são utilizados atualmente, sendo que diferem entre si, quanto ao tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação da célula. A Tabela 2.1 mostra alguns dos principais tipos de células a combustível utilizadas atualmente e suas principais características.

Tabela 2.1: Principais tipos de células a combustível. [4]

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação	Eficiência	Potência	Aplicações
AFC	Hidróxido de Potássio	60-90°C	45%-60%	até 20kW	Submarinos, naves espaciais
DMFC	Membrana de Troca de Prótons	60-130°C	40%	<10kW	Portáteis
MCFC	Carbonato Fundido Líquido	600-800°C	45-60%	>1MW	Estações de Energia
PAFC	Ácido Fosfórico Líquido	160-220°C	36-38%	>50kW	Estações de Energia
PEMFC	Membrana de Troca de Prótons	70-120°C	40-60%	Até 250kW	Carros, Ônibus, energia residencial
SOFC	Cerâmica	800-1000°C	50-65%	Até 1MW	Estações de Energia
DEFC	Membrana de Troca de Prótons	60-130°C	20%	<10kW	Estações de Energia

AFC – Célula a combustível alcalina

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

PEMFC – Célula a combustível de membrana com troca de próton

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido

DEFC – Célula a combustível de etanol direto

Diferentemente dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência termodinâmica das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre de reação e a entalpia da reação, usualmente superando 90%. Entretanto, a eficiência elétrica prática é menor pelo fato de que em correntes operacionais o potencial da célula é menor que o teórico.

A eficiência tem uma fraca dependência com a temperatura, quando comparada à eficiência dada pelo ciclo de Carnot. Assim sendo, as células a combustível

possibilitam a obtenção de altas eficiências, ou seja, um melhor aproveitamento do combustível especialmente a baixas temperaturas. Na prática, obtêm-se eficiências elétricas entre 45 e 60%. Quando a temperatura de operação da célula não for muito baixa, o calor produzido pode ser aproveitado e a eficiência total pode ser da ordem de 80%.

Entretanto, um dos obstáculos para o estabelecimento da infra-estrutura para a tecnologia do hidrogênio é a capacidade de armazenamento, pois esta define a autonomia dos motores que o utilizam. Pelo fato de o hidrogênio ser um combustível de baixa densidade de energia - um determinado volume de hidrogênio contém menos energia que o mesmo volume de qualquer combustível em condições normais de temperatura – então, na sua utilização, é necessário o emprego de altas pressões. Ainda hoje não se conseguiu uma tecnologia capaz de armazenar uma quantidade suficiente de H₂ para gerar uma boa autonomia dos motores.

Muitas linhas de pesquisa vêm se desenvolvendo para melhorar a capacidade de armazenamento do hidrogênio. Algumas tecnologias, que têm sido desenvolvidas neste sentido, estão listadas abaixo:

- Reservatório de hidrogênio líquido;
- Hidretos metálicos;
- Hidretos alcalinos; e
- Adsorção em carbono.

A falta de uma infra-estrutura de distribuição do hidrogênio é o maior problema atualmente para a utilização deste como combustível automotivo. A produção de hidrogênio encontra-se concentrada nas refinarias e isso dificulta a logística e encarece muito o seu custo. Então, uma maneira de se tentar resolver essa questão a curto prazo é a geração de hidrogênio distribuída, utilizando, para isso, a malha já existente de distribuição do gás natural. Essa geração distribuída seria feita utilizando pequenos reformadores e uma das maneiras de se gerar o hidrogênio nesses reformadores é através da oxidação parcial do metano, cujo produto é o gás de síntese, CO e H₂. Esta reação tem como grande vantagem em relação às demais o fato de ser exotérmica, o que diminui os custos de investimento, pois os reatores são menores, e diminui o tempo de resposta a uma variação da carga. É dentro desse contexto que este trabalho visa

fornecer o combustível, H₂, às células a combustível, a partir da oxidação parcial do metano, utilizando para isso um catalisador adequado, com bons rendimentos, mais barato e resistente ao enxofre.

2.2 Carbetos

Os carbetos são catalisadores que apresentam atividade catalítica semelhante a de metais nobres. Tal característica peculiar dessa família de compostos fez com que surgisse o interesse em estudos mais aprofundados do seu desempenho em reações de interesse industrial.

A inserção de pequenos átomos - *e.g.* C e N - nas posições intersticiais existentes na rede cristalina de metais de transição conduz à formação de compostos (carbetos e nitretos) que possuem propriedades físicas e químicas únicas, já que apresentam não só propriedades de materiais cerâmicos, tais como dureza e força de tensão, mas também propriedades de metais tais como condutividade elétrica e condutividade térmica.

Percebe-se o seguinte progresso estrutural à medida que se introduzem pequenos átomos nas posições intersticiais da rede cristalina de metais de transição [5]:

Tabela 2.2: Progressão na estrutura cristalina em ligas intersticiais. Onde: c.c.c - Cúbico de Corpo Centrado; hex - Hexagonal; c.f.c - Cúbico de Face Centrada.

Metal de transição	Carbeto	Nitreto
Mo (c.c.c)	β -Mo ₂ C (hex)	γ -Mo ₂ N (c.f.c)
W (c.c.c)	β -W ₂ C (hex)	β -W ₂ N (c.f.c)

Os fatores que determinam as estruturas de compostos intersticiais e de metais puros são a sua natureza metálica e a estrutura eletrônica de origem. As ligações nestes compostos ocorrem devido à interpenetração dos orbitais s-p do não-metal e a banda s-p-d do metal. De acordo com a teoria de Engel-Brewer, a estrutura assumida pelo metal depende da quantidade de elétrons s-p externos e, à medida que esta quantidade aumenta, a estrutura sofre a transformação c.c.c \rightarrow h.c \rightarrow c.f.c, onde h.c é hexagonal compacto[5].

A progressão estrutural encontrada na tabela periódica para os metais de transição é semelhante à citada acima:

Tabela 2.3: Progressão da estrutura cristalina em metais.

c.c.c		h.c		c.f.c	
5	6	7	8	9	10
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Entretanto, apesar da coincidência na progressão estrutural apresentada por carbetos e nitretos de metais de transição com a observada para os metais, este não explica o fato dos primeiros possuírem atividade comparáveis a dos metais nobres em uma série de reações (*e.g.*, hidrogenação, oxidação do CO, hidrotratamento, etc).

Por outro lado, a introdução de pequenos átomos nos interstícios da rede metálica conduz a um aumento do comprimento da ligação metal-metal, o que explica a atividade apresentada pelos carbetos de metais de transição.

De acordo com a teoria de Williams *et al.* [6], o aumento da distância metal-metal que ocorre em decorrência da inserção de carbono nos interstícios do metal resulta numa contração do orbital d , que é diretamente proporcional ao inverso da quinta potência da distância. Conseqüentemente, o orbital é preenchido em grande extensão, de tal modo que a densidade eletrônica do nível de Fermi em carbetos e nitretos é tão alta quanto nos metais do grupo 8.

Carbetos de metais de transição são catalisadores que se mostraram eficientes para as reações de hidrotratamento do petróleo e suas diversas frações, pois são estáveis e apresentam propriedades de metais nobres, além de serem resistentes ao enxofre e não formarem grandes depósitos de carbono.

York *et al.* [7], estudando catalisadores de óxido de molibdênio suportado em Al_2O_3 na reação de oxidação parcial do metano em elevada temperatura e pressão, constataram que o carbeto de molibdênio era formado *in situ*, sendo estas as espécies ativas na oxidação do metano. Em outro estudo, Eberhart e Maclaren [8] também observaram que os carbetos de molibdênio e tungstênio possuíam uma atividade

comparável a alguns catalisadores de metais nobres (*e.g.*, 5% Ir/Al₂O₃) na reação de reforma do CH₄, sendo extremamente estáveis em elevadas pressões, não apresentando desativação durante 3 dias. Assim, os carbetos de metais de transição são uma alternativa na reação de oxidação parcial do metano, podendo vir a substituir os metais nobres.

Existem, na literatura, vários estudos empregando carbetos de metais de transição em reações de hidroprocessamento [9], que mostram que essa fase ativa apresenta maior estabilidade e atividade do que metais nobres em presença de enxofre, os quais sofrem forte desativação quando na presença de baixos teores de enxofre. Além disso, os carbetos não desativam tão rapidamente nas reações de oxidação parcial e reforma como é o caso do catalisador de Ni, que logo forma um depósito de carbono, levando à desativação [10].

Nos carbetos de metal de transição, a formação de depósito de carbono não é um problema tão grave quanto em catalisadores de níquel, já que se acredita que ocorra um processo de oxidação-recarburação da fase carbídica conforme mostrado pelas reações (2.1) e (2.2). [11]



2.3 Tecnologias de Produção de Hidrogênio

A conversão do gás natural se tornou uma importante área de pesquisa nas últimas décadas. Tanto as rotas de conversão direta quanto a indireta do metano a compostos químicos de maior valor agregado têm sido investigadas intensivamente. Rotas de conversão direta como, por exemplo, a oxidação do metano a etileno, receberam muita atenção na segunda metade da década de 1980 e no início da década de 1990. Os rendimentos dos produtos obtidos nesse processo, entretanto, foram insuficientes para justificar uma aplicação comercial. Dessa forma, rotas de conversão indireta, passando através da formação do gás de síntese, passaram a atrair a atenção. Na Tabela 2.4 encontra-se um resumo comparativo das diferentes rotas existentes de produção de gás de síntese.

Tabela 2.4: Diferentes rotas de produção de gás de síntese.

Processo	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)	Aplicação Industrial	Vantagens	Problemas Associados
Reforma a vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	Produção de H_2 , produção de gás de síntese.	Adequado para processos a altas pressões, fácil separação dos produtos.	Razão H_2/CO alta, necessita separação para o processo de F-T ou síntese de metanol, alto gasto energético.
Reforma de CO_2 (reforma seca)	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	Produção de H_2 , produção de gás de síntese.	Uso de gases poluentes, <i>i.e.</i> CO_2 na alimentação, alta viabilidade em alguns campos com altos teores de CO_2 .	Alto gasto energético, forte desativação, razão H_2/CO baixa, necessidade de suplemento de H_2 para o processo de F-T ou síntese de metanol, fácil deposição de carbono.
Oxidação Parcial	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	Produção de H_2 , produção de gás de síntese.	Reação moderadamente exotérmica, economia de energia, razão teórica $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2$ (ideal para síntese de F-T ou metanol).	Possibilidade de ocorrência de pontos de aquecimento no leito catalítico.
Reforma Autotérmica	$2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	170	Produção de H_2 , produção de gás de síntese.	Otimização dos custos energéticos	Razão H_2/CO alta, necessita separação para o processo de F-T.

A produção de gás de síntese a partir do metano pode ocorrer através de quatro processos diferentes: (i) reforma a vapor; (ii) reforma seca; (iii) oxidação parcial e (iv) reforma autotérmica. A reforma a vapor é inadequada para a geração de hidrogênio destinada a veículos que funcionem com células a combustível, pois essa reação apresenta uma alta inércia térmica para o seu início. Assim, a reação seria prejudicada pelas freqüentes operações de partida e parada. Entretanto, a reforma a vapor é o único processo em larga escala utilizado para a conversão de gás natural a gás de síntese em fontes estacionárias, apesar de ser altamente endotérmico.



Os catalisadores comerciais empregados na reforma a vapor são à base de níquel. Entretanto, o níquel promove a formação de grandes depósitos de carbono, o que leva a desativação do catalisador. Deste modo, para solucionar esse problema, os reformadores industriais adicionam excesso de vapor na alimentação, pois, assim, a formação de depósitos de carbono torna-se termodinamicamente desfavorável.

A oxidação parcial catalítica do metano a gás de síntese vem sendo proposta como uma alternativa compacta e de baixo custo de investimento para a produção de gás de síntese, pois, como a oxidação parcial do metano é exotérmica, os reatores são mais compactos para essa reação e o tempo de resposta mais curto para variações na carga. A reação direta de oxidação parcial catalítica:



fornece a razão H_2/CO desejada para a produção de metanol ou combustíveis líquidos via síntese de Fisher-Tropsch. Porém, na prática, essa razão sempre é menor do que 2. Em reatores de tempo de contato de milisegundos, H_2 e CO podem ser obtidos diretamente como produtos primários. Nessas condições, as seletividades a H_2 e CO são superiores a 90% e a conversão de CH_4 excede 90%. Porém, é difícil evitar reações paralelas de oxidação de H_2 e CO . Portanto, os valores finais de conversão e seletividade obtidos são próximos aos valores de equilíbrio.

A oxidação parcial do metano apresenta algumas vantagens termodinâmicas em relação à reforma a vapor:

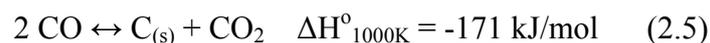
- (1) A oxidação parcial é levemente exotérmica, enquanto a reforma a vapor é altamente endotérmica e, desta forma, o reator para oxidação parcial apresenta maior eficiência térmica;
- (2) Os produtos gasosos da oxidação parcial do metano podem conter teores de dióxido de carbono, o qual tem que ser sempre removido antes do gás de síntese ser utilizado posteriormente;
- (3) A tecnologia da oxidação parcial evita a necessidade de grandes quantidades de vapor superaquecido. Entretanto, uma planta de separação de oxigênio, que é cara, pode ser necessária nos casos em que a presença de nitrogênio é indesejável nos processos posteriores a altas pressões.

2.3.1 Oxidação parcial do metano

Os primeiros trabalhos sobre a oxidação parcial catalítica foram realizados por Liander [12], Padovani e Franchetti [13] e Prettre *et al.* [14]. Estes últimos descobriram que gás de síntese com uma razão $H_2/CO = 2$ poderia ser produzido a 1000-1200 K e 1 atm sobre catalisadores de níquel suportados.

Catalisadores de níquel são altamente ativos para a produção de gás de síntese, mas o níquel também catalisa a formação de carbono, o que conduz à desativação do catalisador devido ao recobrimento da fase ativa. Esses catalisadores também podem ter a atividade diminuída através da perda de níquel devido ao alto fluxo dos gases.

Na presença de oxigênio, metano pode ser totalmente oxidado a CO_2 e água ou parcialmente oxidado a gás de síntese. Já as seletividades a hidrogênio e monóxido de carbono podem ser influenciadas por reações de oxidação secundárias do hidrogênio e CO. Finalmente, depósitos de carbono podem ser formados através da reação de Boudouard (2.5), da decomposição do metano (2.6) e da reação de redução de CO (2.7).



As reações exotérmicas de Boudouard e de redução de CO são favorecidas a baixas temperaturas e altas pressões, enquanto que a de decomposição do metano é

favorecida em altas temperaturas e baixas pressões. A formação de depósitos de carbono deve ser sempre minimizada, pois pode levar não só a uma desativação do catalisador mas também ao entupimento do reator. Cálculos de equilíbrio incluindo carbono elementar como um possível produto da reação indicam que a formação de carbono não é favorecida em temperaturas acima de 1200 K na pressão atmosférica e razão 2:1 CH_4/O_2 [15]. À pressão de 100 bar, temperaturas acima de 1250 K são necessárias para conduzir à formação de carbono [15]. Entretanto, como mostra a Figura 2.2, quando quantidades estequiométricas de metano e oxigênio (2/1) são usadas, a termodinâmica favorece a produção de gás de síntese em temperaturas suficientemente altas, tipicamente a partir de 1200 K.

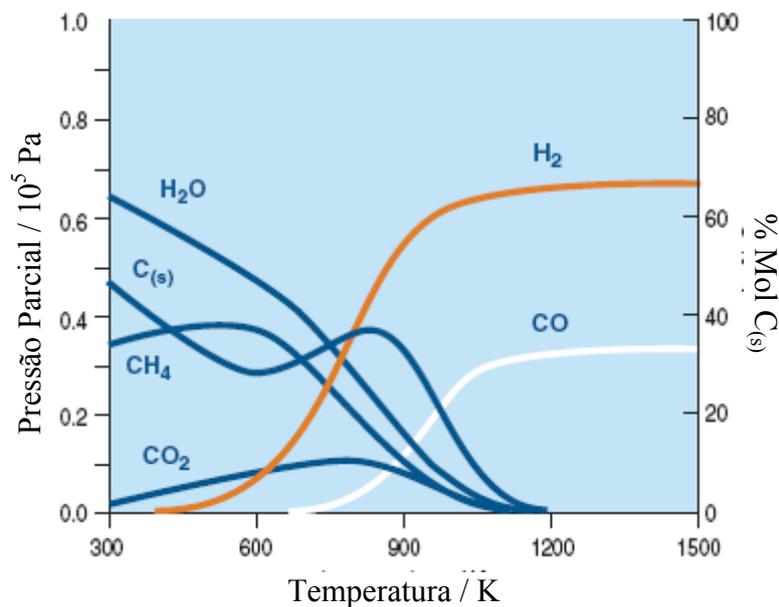
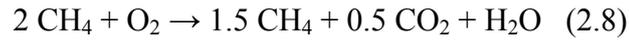


Figura 2.2: Composição de equilíbrio da mistura em função da temperatura quando oxigênio e metano são misturados na razão 2/1 [16].

York *et al.* [7] fizeram uma análise teórica da termodinâmica da oxidação parcial do metano e analisaram o efeito das condições de reação na distribuição dos produtos, considerando que a oxidação parcial do metano a gás de síntese se processa em duas etapas. Na primeira, o metano é totalmente oxidado a CO_2 e H_2O (2.8), e, na segunda, o metano residual sofre reforma com a H_2O (2.10) e o CO_2 (2.9) para produzir CO e H_2 , de acordo com as seguintes reações:



York e colaboradores [7] concluíram que altas temperaturas são vantajosas para uma alta conversão do metano e alta seletividade a CO e H₂. Entretanto, o aumento de pressão no reator é desfavorável não só para a conversão do CH₄ mas, também, para as seletividades para CO e H₂, conforme pode ser observado na Figura 2.3.

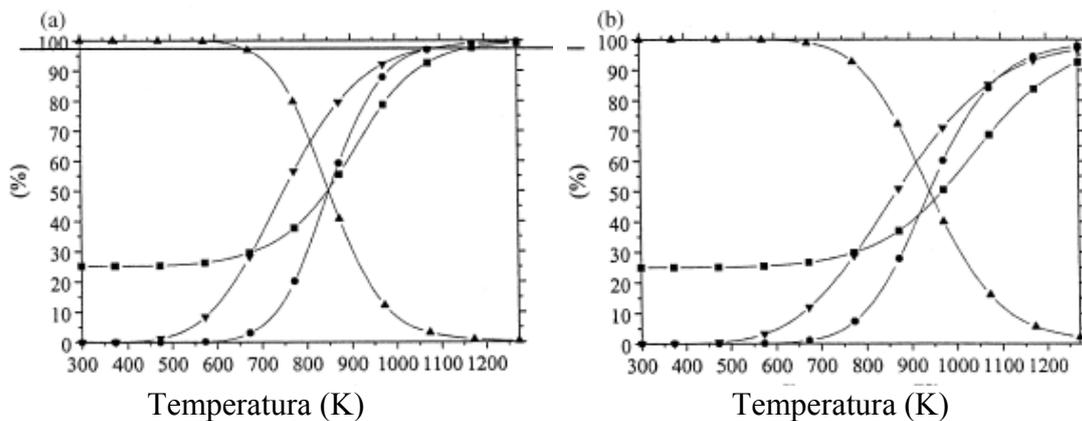


Figura 2.3: Cálculos de equilíbrio termodinâmico: (a) pressão atmosférica e (b) 8 bar; (■) X_{CH₄}, (●) S[CO], (▲) S[CO₂], (▼) S[H₂]. [7]

Vários são os fatores que podem interferir no desempenho de um catalisador na oxidação parcial do metano, dentre eles podendo ser citados os seguintes: [7]

(1) Efeito da temperatura

A baixas temperaturas (<450 K) não se observa nenhuma conversão, tendo em vista que não é ultrapassada a barreira energética da reação. Para temperaturas entre 500 e 1120 K os produtos podem ser preditos pela termodinâmica. Entre 673 e 973 K ocorre principalmente a combustão, sendo, portanto, maiores as seletividades a CO₂ e H₂O. Com a elevação da temperatura há um aumento das seletividades a CO e H₂ e da conversão do CH₄. Isso resulta em um rendimento extremamente alto de gás de síntese em temperaturas em torno de 1050 K.

(2) Efeito da pressão

O aumento da pressão do sistema leva a um decréscimo tanto da conversão do metano, quanto das seletividades a monóxido de carbono e hidrogênio, como é previsto pela termodinâmica. Entropicamente, a elevadas pressões, as reações de reforma são menos favorecidas, pois elas resultam em uma expansão gasosa e se distanciam da formação de gás de síntese, já a reação de combustão total é muito menos afetada, então a formação de dióxido de carbono e água tornam-se mais favoráveis com o aumento de pressão.

(3) Efeito da razão dos reagentes

A razão estequiométrica CH_4/O_2 igual a 2 é ideal para a reação de oxidação parcial, e altos rendimentos de gás de síntese são produzidos. Entretanto, se essa razão é diminuída para 1.7, a estequiometria torna-se próxima à necessária para a reação de oxidação total e, desta forma, a formação de dióxido de carbono e água torna-se mais favorável. Se a razão metano/oxigênio é aumentada, o excesso de metano presente conduz a uma queda na sua conversão. Entretanto, a estequiometria está agora muito longe da requerida pela reação de combustão total, e com isso, aumenta a seletividade ao gás de síntese, mas favorece a formação de carbono.

(4) Efeito do fluxo dos reagentes

A baixas velocidades espaciais, isto é, valores inferiores a $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, obtém-se a distribuição dos produtos de acordo com a termodinâmica. Entretanto, em velocidades espaciais superiores, a cinética da reação torna-se limitante e algumas das reações que contribuem para o mecanismo da reação de oxidação parcial não atingem o equilíbrio e, deste modo, o equilíbrio termodinâmico não é alcançado. Outra importante consideração nas altas taxas de fluxo é a exotermicidade da reação, levando potencialmente a aquecimentos pontuais no reator.

Todos os efeitos anteriormente apresentados podem ser observados nos gráficos da Figura 2.4.

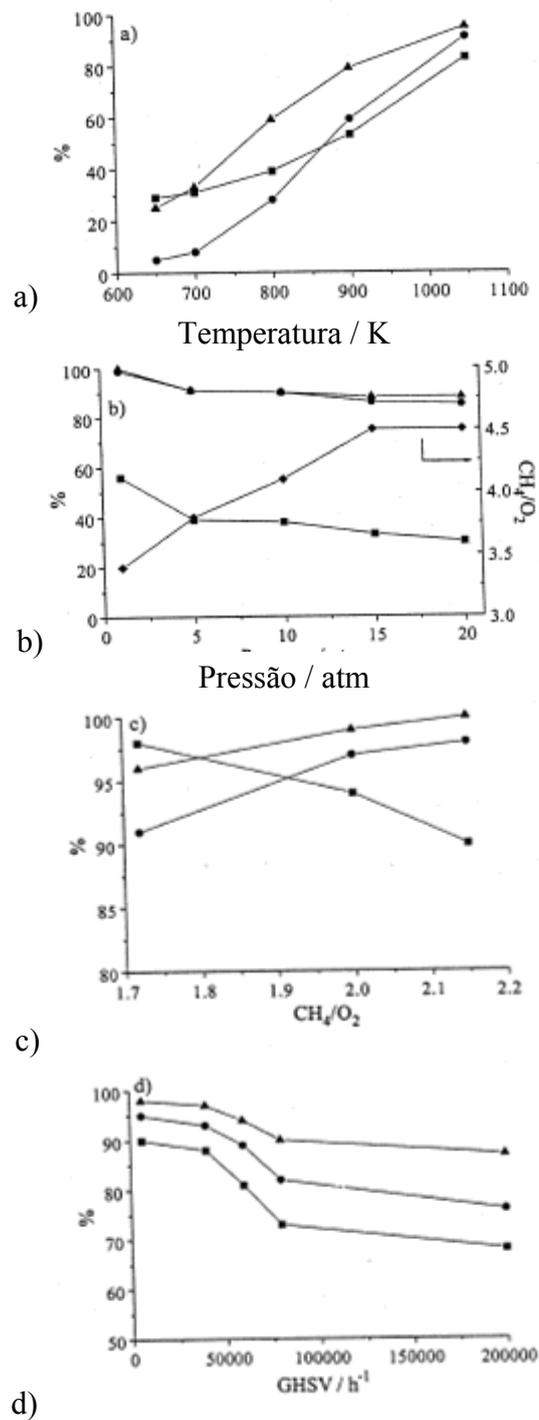


Figura 2.4: Efeito das condições de reação na oxidação parcial de metano sob $Ln_2Ru_2O_7$ ((■) X_{CH_4} , (●) $S[CO]$, (▲) $S[H_2]$) ($CH_4/O_2=2$, $T=1050\text{ K}$, $p=1\text{ atm}$, $GHSV=4 \times 10^4\text{ h}^{-1}$). (a) Temperatura (Ln=Yb); (b) Pressão (Ln=Dy); (c) Razão dos reagentes (Ln=Pr); (d) Velocidade espacial dos gases por hora (Ln=Pr) [7].

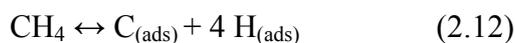
2.3.1.1 Mecanismo da oxidação parcial de metano

Dois mecanismos foram propostos na literatura [7] para explicar a conversão oxidativa do metano a gás de síntese sobre catalisadores metálicos:

- (1) Um mecanismo indireto envolvendo a combustão total do metano, seguida das reações de reforma a vapor e seca, que é conhecido por “mecanismo das reações de combustão e reforma”;
- (2) Um mecanismo de oxidação direta no qual as espécies carbono e oxigênio da superfície se combinam para formar os produtos primários, conhecido como “mecanismo da oxidação parcial direta”.

O mecanismo indireto foi o primeiro a ser proposto a partir da observação experimental de pontos de aquecimento do leito catalítico. Esse aquecimento foi associado ao mecanismo da reação, o qual foi considerado uma reação inicial exotérmica seguida de um processo endotérmico. Inicialmente, parte do metano reage com o oxigênio formando dióxido de carbono e água e, em seguida, esses produtos promovem a reforma do metano não reagido gerando o gás de síntese. Deve-se ressaltar que metais nobres e níquel são eficientes nas reações de reforma a vapor e a seco do metano.

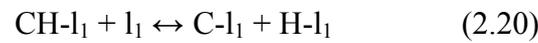
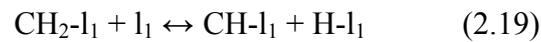
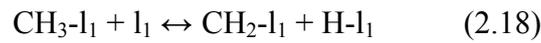
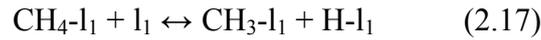
O mecanismo direto foi proposto por Hickman e Schmidt [14,17-20] para explicar seus resultados usando monolitos recobertos com ródio e platina, em sistema adiabático sob tempos de residência muito curtos. Nesse mecanismo, o gás de síntese é produzido como o produto primário:



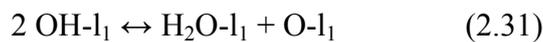
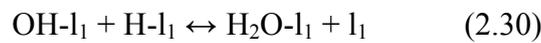
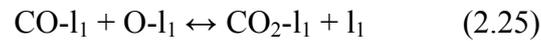
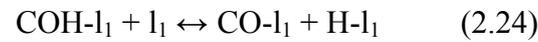
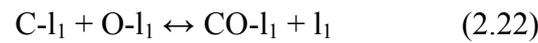
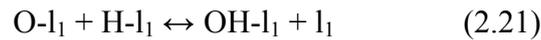
Os autores construíram o modelo incorporando as etapas elementares de adsorção, dessorção e reação superficial mostradas nas equações (2.12), (2.13) e (2.14), sendo que todos os resultados experimentais para os catalisadores de ródio e platina puderam ser representados pelo modelo e as seletividades a CO e H₂ foram reproduzidas pelo modelo de forma bastante satisfatória.

Wang *et al.* [21] construíram um modelo mais global para explicar o mecanismo da oxidação parcial de metano. Este mecanismo inclui tanto o mecanismo direto quanto o indireto. As etapas propostas pelos autores são mostradas abaixo:

(i) Etapas de adsorção e dissociação do metano:



(ii) Etapas de reação superficial:



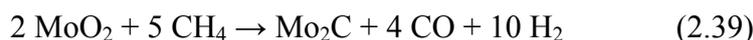
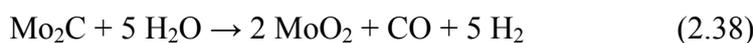
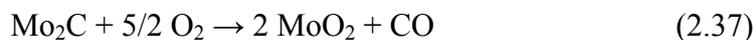
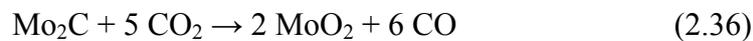
(iii) Etapas de dessorção:



I_1 representa o sítio metálico de adsorção. Segundo os autores, os produtos e a cinética da oxidação do metano dependem da concentração do oxigênio adsorvido. Em altas concentrações de oxigênio adsorvido, os produtos são H_2O e CO_2 e a adsorção do metano é inibida. Em baixas concentrações de oxigênio adsorvido, a adsorção do CH_4 é rápida e ocorre nos sítios metálicos e, nesse caso, os produtos são CO e H_2 .

Para os carbetos de metais de transição, dois possíveis mecanismos de reação vêm sendo discutidos na literatura:

- (1) Mecanismo de oxidação direta: este envolve espécies superficiais de forma semelhante ao proposto por Hickman e Schmidt [14, 17-20]. Entretanto, o gás de síntese não é o produto primário em carbetos, e CO_2 e H_2O são intermediários da reação importantes;
- (2) Um mecanismo redox: O_2 , CO_2 ou H_2O do reator podem reagir com as espécies de carbono da superfície do carbetos, gerando vacâncias e espécies óxidos. Estas podem então reagir com o carbono do metano, refazendo o sítio carbetos. As reações de oxidação e recarburização para o carbetos de molibdênio, por exemplo, estão apresentadas abaixo:



Um estudo *in situ* realizado por York *et al.* [7] mostra que o mecanismo mais provável que ocorre quando se empregam carbetos de metais de transição na reação de oxidação parcial do metano é o do tipo redox: um possível modelo para a reação é mostrado na Figura 2.5.

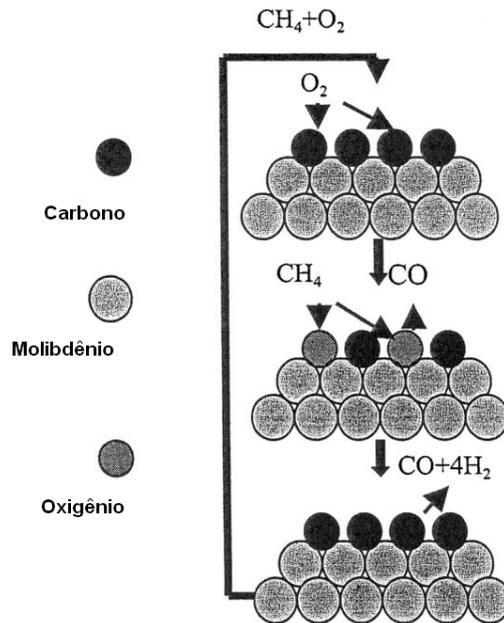


Figura 2.5: Modelo para a oxidação parcial do metano em carvão de molibdênio. [7]

2.3.1.2 Catalisadores estudados na reação de oxidação parcial do metano

O trabalho de Prettre *et al.* [13] pode ser considerado como o ponto de partida nas pesquisas de oxidação parcial catalítica do metano a gás de síntese. A reação foi estudada em um reator de leito fixo usando um catalisador contendo 10% de níquel reduzido suportado em um óxido refratário, em temperaturas na faixa 923-1323 K, razões de CH_4/O_2 entre 1,7 e 2,0, e pressão atmosférica. A conversão de CH_4 atingiu 96% com seletividade a gás de síntese de 97% sendo a temperatura do leito de catalisador na saída de 1173 K. Nas condições do estudo, a composição da fase gasosa na saída do reator estava de acordo com os cálculos termodinâmicos indicando que o equilíbrio termodinâmico foi atingido em todos os casos. Os perfis de temperatura axial medidos mostraram que uma reação extremamente exotérmica foi seguida de um estágio endotérmico, como pode ser visto na Figura 2.6.

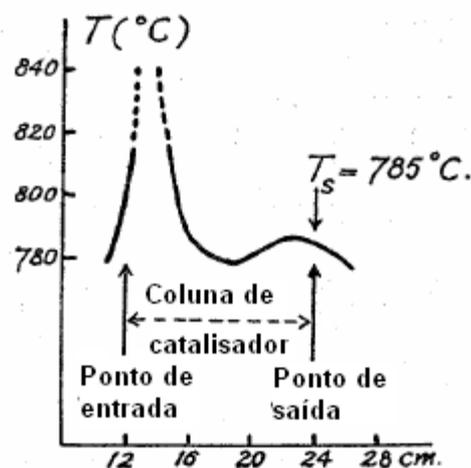


Figura 2.6: Perfil axial da temperatura medida em um reator de leito fixo sobre o catalisador 10% (p/p) de Ni suportado em um óxido refratário. [13]

O aumento da temperatura do catalisador perto da entrada do reator foi devido à combustão completa de parte do metano. O estágio endotérmico subsequente foi explicado baseado nas reações de reforma do metano remanescente com H_2O e CO_2 , produzidos na reação de combustão.

Prettre *et al.* [13] sugeriram que os estudos da cinética da oxidação parcial do metano são difíceis de serem conduzidos como um resultado das altas taxas de reação. Huszar *et al.* [22] estudaram a oxidação parcial do metano (POX) em um reator que permitiu medir as taxas de reação correspondentes. Experimentos foram feitos com catalisador na forma de pellet simples (1-20 (p/p)% Ni-mulita) em temperaturas na faixa 1033-1173 K usando uma mistura de 25% CH_4 /ar. Os principais produtos da reação foram H_2 , CO , CO_2 e H_2O , mesmo em baixas conversões. Os resultados experimentais indicaram que a taxa de conversão de oxigênio foi altamente influenciada pela temperatura do catalisador e os autores concluíram que a cinética foi determinada pela difusão do oxigênio pela camada circundante do grão do catalisador. Como resultado dessa limitação ao transporte de massa, a concentração de oxigênio foi muito baixa na superfície do catalisador e conseqüentemente, foi sugerido que o catalisador de Ni estava no seu estado reduzido durante a reação. Em altas concentrações de oxigênio, entretanto, o catalisador desativava devido à oxidação do Ni para a sua forma óxido.

Catalisadores de Ni suportados foram também estudados por Gavalas *et al.* [23]. A atividade de 6,6 (p/p)% NiO suportado em $\alpha-Al_2O_3$ e ZrO_2 na oxidação de uma

corrente rica em metano foi medida em função tempo-corrente usando um reator de leito fixo. A temperatura do leito do catalisador e a razão volumétrica CH_4/O_2 variaram na faixa de 910 a 1030 K e 0,8 e 9,0, respectivamente. O reator foi operado em modo diferencial, com conversões de metano de 2% ou inferiores e admitiu-se que a superfície do catalisador oxidou nas condições da reação aplicadas. Numa temperatura típica de operação de 983 K e razões de CH_4/O_2 entre 0,8 e 5,0, CO_2 foi o único produto contendo carbono e oxigênio. Na razão de 9,0 CH_4/O_2 , entretanto, as seletividades a CO e CO_2 foram comparáveis. A atividade inicial do catalisador de Ni cresceu significativamente depois da redução em H_2 e os autores concluíram que o aumento da atividade foi devido à redução de NiO a Ni^0 . Entretanto, a taxa de consumo de metano após a redução decresceu com o tempo de corrida devido a reoxidação do Ni^0 a NiO .

Lunsford e colaboradores [24] estudaram o comportamento de um catalisador de níquel suportado em alumina na oxidação parcial do metano na faixa de temperatura de 720-1173 K e relataram que a seletividade foi de aproximadamente 95% e a conversão quase completa do metano pode ser obtida em temperaturas superiores a 973 K. Também foi observado que não se tem um sistema estável se a quantidade de oxigênio utilizada for maior que a quantidade requerida pela estequiometria (isto é, $\text{O}_2/\text{CH}_4 > 0,5$). Os autores ainda perceberam a existência de três regiões no leito catalítico; (i) NiAl_2O_4 ; (ii) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que é ativo para a combustão completa do metano a CO_2 e H_2O e; (iii) partículas de níquel metálico suportado, que são ativas para a reforma do metano com CO_2 e H_2O a gás de síntese.

Ruckenstein e Hu [25,26] e Santos *et al.* [27] estudaram o sistema Ni/MgO tendo observado que, apesar de o sistema ser estável, houve a produção de uma grande quantidade de carbono. Acredita-se que a estabilidade observada é resultante da formação de uma solução sólida, isto é, Ni ocupa sítios da rede do MgO e é distribuído por todo o catalisador. O Ni está presente como pequenas partículas e a fraca basicidade do MgO de alguma forma impede a formação de depósito de carbono. Entretanto, a formação da solução sólida no catalisador apenas estende a vida do catalisador e a desativação eventualmente ocorre por deposição de carbono.

Foram feitos alguns estudos na literatura [28-30] empregando catalisadores de Co ou Fe suportados para a oxidação parcial do metano a gás de síntese, mas constatou-se que esses catalisadores apresentam um fraco desempenho, pois CoO e Fe_2O_3 têm maior atividade para a oxidação completa do metano. Esses estudos mostraram que

catalisadores de cobalto são ativos para a oxidação parcial de metano a gás de síntese apenas quando se utilizam promotores a base de metais nobres, os quais favorecem a redutibilidade do Co. De acordo com os autores, o componente ativo dos catalisadores de cobalto para a oxidação parcial de metano é o Co metálico, facilmente oxidado e, por isso, há a perda rápida da atividade para a oxidação parcial quando não se tem presente um promotor. Outro fator importante na utilização de catalisadores de Co é a escolha do suporte, pois este tem um efeito significativo no desempenho desses catalisadores para a oxidação parcial de metano. A desativação de um catalisador de cobalto suportado em alumina, por exemplo, pode ser devido à sinterização do componente ativo e a formação de CoAl_2O_4 . Já para o catalisador Co/ZrO_2 , alta conversão de metano a gás de síntese foi obtida, enquanto a conversão caiu drasticamente quando $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ foi usado [7].

Green e colaboradores [31-34] mostraram que altos rendimentos a gás de síntese poderiam ser obtidos sobre quase todos catalisadores de metais nobres usados, assim como sobre pirocloros de rutênio. Por exemplo, sob as condições reacionais de 1050 K e 1 atm, para a oxidação parcial utilizando ar em condições estequiométricas, os autores obtiveram uma conversão de metano de 94%, com seletividades a monóxido de carbono e hidrogênio de 97 e 99%, respectivamente, e conversão total do oxigênio. Além disso, todos os catalisadores conduziram a reação ao equilíbrio termodinâmico, não se tendo observado a formação de depósitos de carbono nos catalisadores. Um estudo realizado por Claridge *et al.* [35] mostrou que a ordem relativa da formação de carbono é $\text{Ni} > \text{Pd} \gg \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Pt}$.

Mattos *et al.* [1] estudaram o catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial de metano e observaram que nas condições de reação empregadas, o mesmo desativou, tendo atribuído tal fato ao crescimento do número de depósitos de carbono em torno das partículas de metal. A formação de depósitos de carbono a altas temperaturas pode ocorrer devido à decomposição do metano em etapas sucessivas através da dissociação do CH_4 , formando espécies C^* ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2 \text{H}_2$) e desproporcionamento do CO a baixas temperaturas ($2 \text{CO} \rightarrow \text{C}^* + \text{CO}_2$).

2.3.1.2.1 Catalisadores a base de carbetos

Em um outro estudo, Claridge *et al.* [36] mostraram que carbetos de molibdênio e tungstênio sintetizados por carburação a temperatura programada têm alta atividade

nas reações de reforma do metano, apesar do ambiente oxidativo existente nessas reações. Embora a pressões elevadas os carbetos sejam extremamente estáveis, à pressão atmosférica e sob condições diferenciais desativam rapidamente devido à oxidação, lentamente no caso da reforma seca e reforma a vapor, mas rapidamente no caso da oxidação parcial. Esta tendência reflete a relativa força do dióxido de carbono, água, e oxigênio como agentes oxidantes. Estudos à pressão atmosférica mostraram uma conversão baixa de metano e baixas seletividades a CO e da razão H₂/CO, devido à rápida desativação resultante da oxidação do carvão inicial. Os resultados obtidos por Claridge *et al.*[36] nesse trabalho para a oxidação parcial de metano em carvão de molibdênio estão mostrados na Figura 2.7. Nas Figuras 2.8 e 2.9 são mostrados os resultados obtidos no estudo da dependência do β – Mo₂C em relação a pressão e temperatura na oxidação parcial do metano, respectivamente. Eles mostram uma diminuição do rendimento de CO, seletividade a CO e conversão de CH₄ com o aumento da pressão e um aumento do rendimento de CO, seletividade a CO, conversão de CH₄ e razão H₂/CO com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade a CO₂ apresentou um comportamento oposto aos anteriores. A razão H₂/CO manteve-se praticamente constante com o aumento da pressão.

Brung *et al.* [37] estudaram a reforma a seco do metano para a produção de gás de síntese utilizando carbetos de metais de transição dos grupos 5 e 6 a temperatura de 1220 K, pressão de 8 atm e razão CH₄/CO₂ igual a 1. Os autores obtiveram a seguinte ordem de estabilidade: Mo₂C ≈ WC > VC > NbC > TaC. O carvão de molibdênio não apresentou nenhuma desativação num período de 5 dias. Os autores também calcularam as energias livres de Gibbs em uma faixa de temperatura para os carbetos por eles investigados na reação genérica (2.40) a fim de confirmar a importância da reação de recarburização para a estabilidade do catalisador.



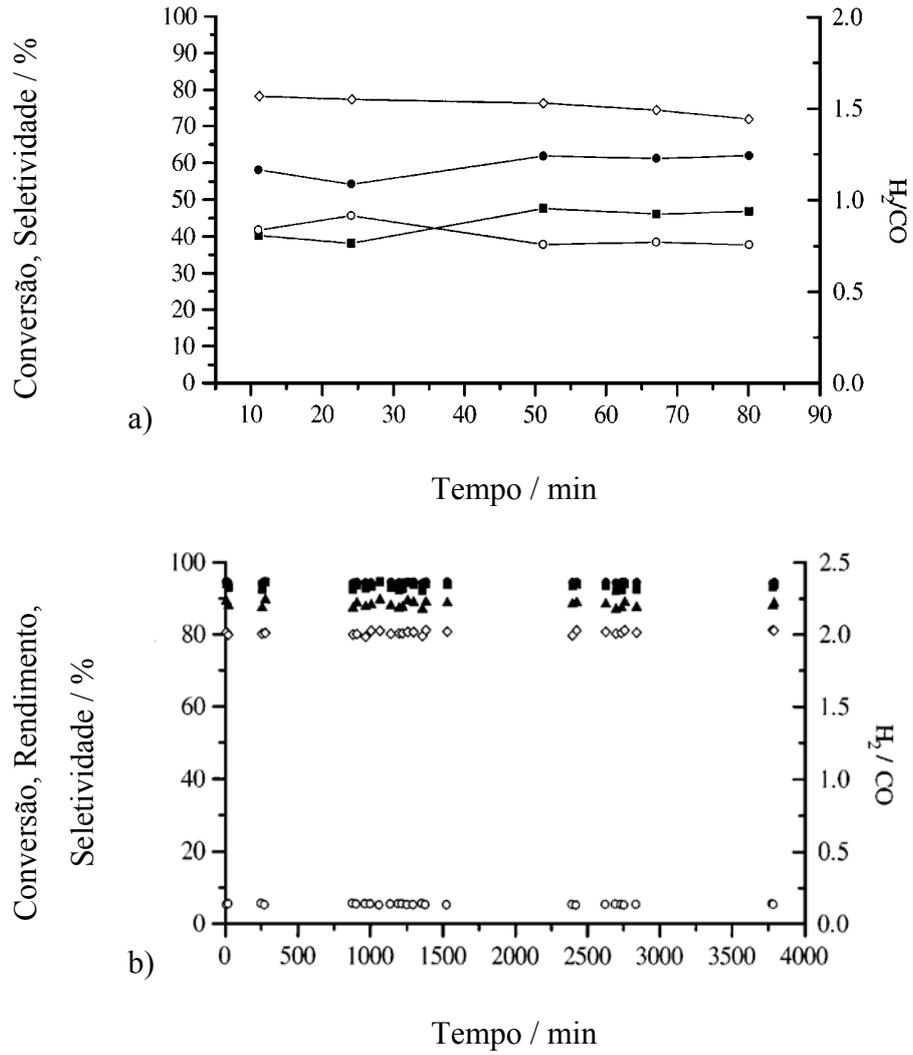


Figura 2.7: Estudo da desativação do β - Mo_2C na oxidação parcial do metano ($T = 1170 \text{ K}$, $\text{GHSV} = 5,25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{ar} = 2/5$). (a) Pressão atmosférica e (b) 8,7 bar. ■, X [CH_4]; ●, S [CO]; ○, S [CO_2]; ▲, Y [CO]; e ◇, H_2/CO . [36]

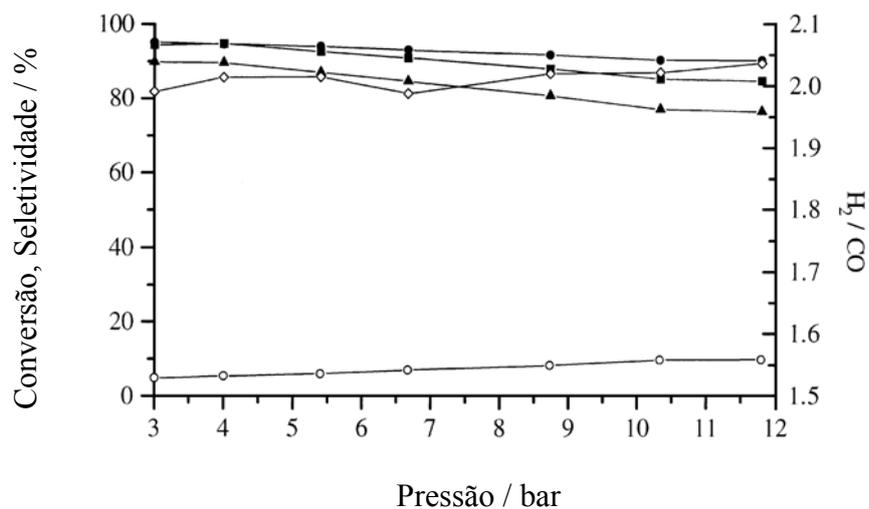


Figura 2.8: Efeito da pressão na oxidação parcial do metano sobre $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$ ($T = 1170$ K, $\text{GHSV} = 5,25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{ar} = 2/5$). ■, X [CH₄]; ●, S [CO]; ○, S [CO₂]; ▲, Y [CO]; e ◇, H₂/CO. [36]

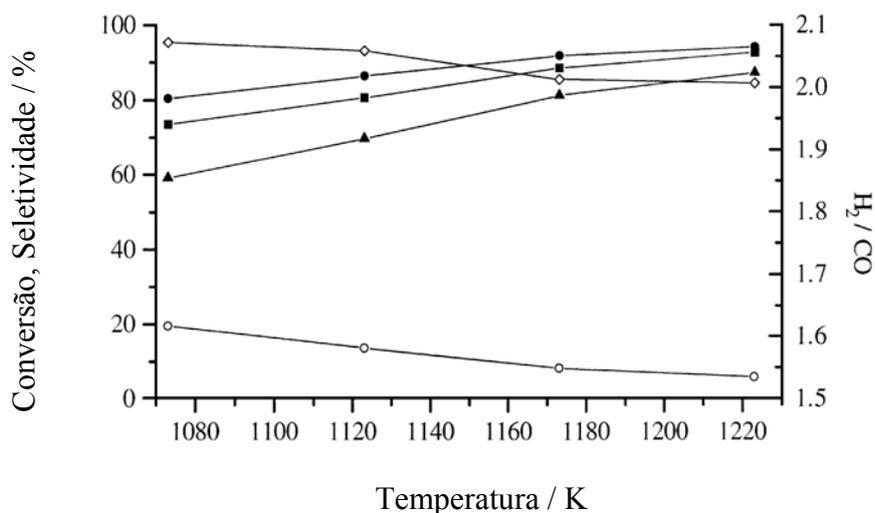


Figura 2.9: Efeito da temperatura na oxidação parcial do metano sobre $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$ (8,7 bar, $\text{GHSV} = 5,25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{ar} = 2/5$). ■, X [CH₄]; ●, S [CO]; ○, S [CO₂]; ▲, Y [CO]; e ◇, H₂/CO. [36]

As energias livres obtidas encontram-se resumidas na Figura 2.10, ilustrando claramente a tendência para a facilidade da formação de carbeto a altas temperaturas de reação. Para os metais de transição do grupo 5, a inclinação das retas se mantém constante e a reação de formação do carbeto torna-se favorável de forma crescente (ΔG se torna negativo) pois as linhas se movem da direita para a esquerda, sendo a ordem

determinada por $VC > NbC > TaC$ e tal resultado está de acordo com o obtido experimentalmente pelos autores na reforma a seco. Aumentando-se a temperatura, para todos os carbetos, resulta em uma estabilização do sistema devido à diminuição da energia livre de Gibbs para a reação de recarburização.

Os cálculos termodinâmicos mostram que Mo_2C , WC e VC devem ter uma estabilidade similar, pois a temperatura na qual a energia livre de Gibbs para a recarburização torna-se negativa é similar (*i.e.*, 850-900 K). Entretanto, os carbetos de metais do grupo 6 mostraram um comportamento catalítico muito diferente. Uma razão para isso pode ser a diferença nas estruturas dos carbetos, pois VC é c.f.c, enquanto WC e Mo_2C são h.c. Essa diferença estrutural pode desempenhar um papel de facilitar a reação de recarburização ou, em outras palavras, pode afetar a cinética das reações de oxidação e recarburização.

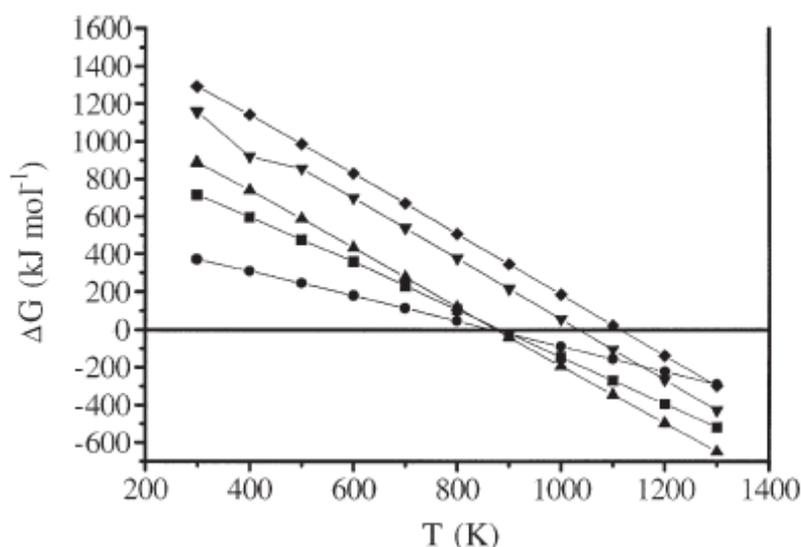


Figura 2.10: Energias livres de Gibbs calculadas para a carburação de diversos metais de transição: (■) Mo_2C ; (●) WC ; (▲) VC ; (▼) NbC ; (◆) TaC . [37]

York *et al.* [7] estudaram a utilização de carreto de molibdênio na reação de oxidação parcial do metano. O carreto de molibdênio foi sintetizado *in situ*, e se mostrou ativo e extremamente estável para a oxidação do metano em elevadas pressões, enquanto que à pressão atmosférica ocorreu a sua oxidação, com a formação da espécie MoO_2 . Observou-se também que, sob as condições estequiométricas, não houve formação de depósitos de carbono nas amostras de catalisador retiradas após a reação.

Foi feito também um estudo comparativo da atividade do carbeto de molibdênio em relação à atividade do metal nobre e constatou-se que o carbeto apresentou atividade similar ao irídio, tanto por sítio ativo quanto por grama. A utilização de altas velocidades espaciais foram prejudiciais à estabilidade do carbeto, que desativou. Este fato pode ser devido à oxidação do carbeto a óxido, seguida de volatilização do MoO_3 à pressão atmosférica. Entretanto, a altas pressões, a volatilização do óxido de molibdênio não ocorre, pois o carbeto de molibdênio é estabilizado pelo gás de síntese e o metano residual e, assim, se manteve estável durante o teste.

Darujati e Thomson [10] estudaram o efeito do suporte em catalisadores de carbeto de molibdênio na reforma seca. Os autores concluíram que suportes de baixa área superficial, MgO e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foram efetivos para os catalisadores de Mo_2C nas aplicações de reforma seca. Por outro lado, os suportes de maiores áreas superficiais, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram mais efetivos, sendo que o catalisador suportado em ZrO_2 apresentou séria sinterização, o que o levou a uma conseqüente desativação. A 900°C e 1 bar, a oxidação do Mo_2C era esperada, assim, o suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi considerado superior em termos da estabilidade térmica, mesmo com a desativação por oxidação permanecendo. Assim, maiores teores de Mo_2C são necessários para manter uma alta atividade. Além disso, os estudos das medidas da efetividade da promoção de K, Zr e Ce mostraram que o K funcionou como um diminuidor da concentração de Mo na superfície, gerando baixas atividades e rápida desativação. A adição de Zr teve um pequeno efeito na conversão do metano e na taxa de desativação. O mesmo ocorreu com a adição de Ce quando Ce e Mo foram adicionados antes da calcinação. Entretanto, quando o Ce foi impregnado e calcinado antes da impregnação do Mo houve uma grande melhora na estabilidade e apenas um pequeno decréscimo na conversão de metano.

2.3.1.2.2 Influência do suporte

Vários estudos [1-3] foram realizados a fim de se verificar a influência do suporte na reação de oxidação parcial do metano na busca de uma solução capaz de minimizar a formação de depósitos de carbono.

Sabe-se que a presença de oxigênio evita a deposição de carbono a altas temperaturas, porém a maior desvantagem da utilização de O_2 puro é o alto custo relacionado à sua separação do nitrogênio. O uso de ar como oxidante também é

controverso, pois leva a um aumento no consumo de energia e uma diluição do gás de síntese.

Atualmente, sabe-se que o níquel metálico é o componente ativo para a produção de gás de síntese via oxidação parcial de metano. Entretanto, sob as condições nas quais o gás de síntese é produzido, depósitos de carbono que conduzem à desativação do catalisador também ocorrem e, para diminuir a sua formação e aumentar a estabilidade da fase ativa, e desta forma aumentar o tempo de vida do catalisador, muitos trabalhos foram feitos modificando-se o suporte.

Choudhary e colaboradores [25,38-46] estudaram catalisadores de níquel suportado em YbO_2 , CaO , TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 e suportes de alumina modificada por óxido de terras raras, tendo observado que catalisadores de NiO contendo MgO , CaO , óxidos de terras raras ou alumina apresentaram alta atividade no processo com tempo de contato muito pequeno. A ordem de atividade para o níquel suportado em ZrO_2 , ThO_2 e UO_2 foi $\text{NiO/ThO}_2 > \text{Ni/UO}_2 > \text{NiO/ZrO}_2$. SiO_2 e TiO_2 não são bons suportes para a reação, porque a sinterização do Ni gera fases binárias de óxidos de metal inativos em altas temperaturas. Embora a modificação do suporte possa melhorar a estabilidade do catalisador até certo ponto, a desativação é ainda assim inevitável devido tanto à deposição de carbono quanto à perda de área de níquel metálico.

Outros suportes como CaAl_2O_4 e $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foram investigados como suportes para catalisadores de níquel na oxidação parcial de metano a gás de síntese. CaAl_2O_4 tem uma alta habilidade a resistir à deposição de carbono, conduzindo, inclusive, a boas conversões de CH_4 e seletividades a CO e H_2 . Catalisadores suportados em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ mostram alto desempenho na reação de oxidação parcial do metano a gás de síntese. No entanto, com o tempo da reação, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ é transformado em tridimitas, e a sua área superficial decresce drasticamente.

Vários autores [3] relataram que a adição de CeO_2 a $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ aumenta a atividade e estabilidade na reação de oxidação parcial de metano, já que a céria é um promotor que modifica as propriedades eletrônicas e estruturais de vários metais, promove a redução de metais nobres e, especialmente, diminui a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador. Mais ainda: a céria possui a importante propriedade de armazenar e liberar oxigênio o que facilitaria a remoção dos depósitos de carbono formados, evitando, desta forma, a desativação dos catalisadores.

Santos *et al.* [47], ao empregarem Pt/CeO₂-Al₂O₃ na reação de oxidação parcial de metano, concluíram que a estabilidade e a atividade do catalisador dependem fortemente do teor de CeO₂. Quanto maior o teor de CeO₂ (≥ 12 (p/p)%) maior a atividade catalítica e a estabilidade. Os autores, em estudo anterior [1], concluíram que o suporte desempenha um importante papel no mecanismo da reação da oxidação parcial do metano. Então, as altas atividade catalítica e estabilidade apresentadas pelos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ são atribuídas à combinação de diferentes fatores: (i) a presença de CeO₂ em estrutura fluorita, que tem maior capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e redutibilidade, (ii) a alta dispersão de Pt, a qual aumenta a área de interface Pt-CeO₂.

Acredita-se que as espécies CeO_x, formadas a partir da redução a baixas temperaturas (773 K), são responsáveis por parte da ativação do CO₂ e H₂O durante a segunda etapa da oxidação parcial do metano nos catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃. Este mecanismo foi originalmente proposto por Otsuka *et al.* [48]:



Essas reações são termodinamicamente favoráveis em temperaturas inferiores a 973 K. Assim, durante a reação de oxidação parcial de metano, os sítios CeO_x nos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ podem ser restaurados pela migração de oxigênio da CeO₂ para a superfície da Pt, o qual reage com as espécies C* adsorvidas na superfície. Ou seja, um átomo de oxigênio da céria reage com o átomo de carbono adsorvido na superfície da Pt, liberando, com isso, um sítio ativo para a reação e, ao mesmo tempo, refazendo a espécie CeO_x, a qual desempenha importante papel durante a segunda etapa do mecanismo da reação indireta de oxidação parcial.

A capacidade de troca de oxigênio do óxido de cério está associada com a habilidade de a céria agir como um armazenador de oxigênio através da estocagem/liberação de O₂ devido ao par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺. Então, a grande quantidade de aluminato de cério e espécies CeO_x-Al₂O₃ na superfície de catalisadores com baixos teores de céria podem também contribuir com o processo de desativação, pois os íons Ce³⁺ se mantêm no mesmo estado de oxidação e não participam do par redox em altas temperaturas. É necessário manter o equilíbrio entre as taxas de ativação do metano e de transferência do oxigênio a alta temperatura em atmosferas redutíveis. Isso leva a

obtenção de um catalisador resistente à deposição de carbono conforme é observado para catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ com altos teores de CeO₂.

O uso de óxidos mistos de ZrO₂ e CeO₂ como suporte mostra bons resultados, pois a capacidade de transferência de oxigênio e a redutibilidade desses óxidos foram fundamentais para manter a superfície da fase ativa livre de depósito de carbono. O papel desses óxidos está diretamente relacionado a um mecanismo bifuncional no qual o oxigênio da rede do óxido reage com as espécies carbonáceas adsorvidas no metal nobre, enquanto parte do óxido reduzido é simultaneamente reoxidado pelos gases oxidantes (O₂ ou CO₂). Quanto maior o grau de redução maior o número de vacâncias de oxigênio perto da partícula de metal e um aumento subsequente na habilidade de limpar as partículas do metal do carbono formado. Assim, a reação se processa basicamente na interface metal-suporte.

Passos *et al.* [2] em um estudo do efeito do suporte em catalisadores de platina para a oxidação parcial do metano observaram que o catalisador de Pt/CeO₂ mostrou uma maior estabilidade, se comparado aos suportes de Al₂O₃, ZrO₂ e Y₂O₃. Esse melhor desempenho foi atribuído à alta redutibilidade e à capacidade de armazenar/liberar oxigênio, permitindo uma limpeza contínua dos sítios ativos da formação de depósitos de carbono. Seus resultados mostraram que para os suportes de Al₂O₃, ZrO₂ e CeO₂ o mecanismo de reação envolvido era em duas etapas: (i) combustão do metano, produzindo CO₂ e H₂O e (ii) reforma do metano não reagido com H₂O e CO₂, formando H₂. Entretanto, para Pt/Y₂O₃, CO, H₂, CO₂ e H₂O foram produzidos em uma única etapa. De acordo com Wang *et al.* [21], a distinção entre o caminho direto e o indireto na oxidação parcial do metano depende da concentração de oxigênio na superfície do metal. Quando a concentração de oxigênio é baixa, CO e H₂ são os produtos principais. Já em altas concentrações de oxigênio, CO e H₂ não conseguem desorver sem uma oxidação, e, assim, CO₂ e H₂O são os produtos principais.

2.3.1.2.3 Efeito do promotor

A adição de óxido de metal de terras raras ou óxido de metal alcalino à alumina ou o uso de óxidos de terras raras como suporte pode restringir a formação de depósitos de carbono. Catalisadores de Ni suportados em alumina modificada por óxido de terras raras e óxidos de metais alcalinos foram testados por 500 horas sem se observar decréscimo na conversão do metano e na seletividade a CO e H₂. O efeito promotor do

óxido de terra rara no suporte é devido, provavelmente, à sua capacidade de armazenamento de oxigênio, o qual promove a oxidação da superfície do carbono depositado.

Um efeito promotor similar na inibição de formação de depósito de carbono com catalisadores de níquel é encontrado em catalisadores à base de peroviskitas (Ni/Ca_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃). Hayakawa *et al.* [49,50], Borowiecki [51] e Basini *et al.* [52] estudaram a oxidação parcial do metano e apenas detectaram a formação de carbono após 150 h de reação. Os autores propuseram que o suporte era capaz de controlar o tamanho dos cristalitos metálicos, mantendo-os abaixo do tamanho limite no qual a formação de carbono se torna um problema. Os autores também sugeriram que os átomos de oxigênio do suporte podem ser capazes de reagir com o carbono da superfície tornando, assim, a superfície de níquel livre de carbono. Outra forma de controlar as partículas de cristalitos de níquel metálico em catalisadores suportados é preparar o catalisador através da redução de Ni a partir de precursores contendo Ni/Mg/Al hidrotalcita. A atividade e seletividade do catalisador são relacionadas à redutibilidade do Ni metálico no catalisador e à quantidade de níquel metálico.

Em adição às modificações do suporte para melhorar a estabilidade de catalisadores de níquel para a oxidação parcial do metano, outros componentes ativos como Co, Fe ou metal nobre como Ru, Pt e Pd foram adicionados aos catalisadores para diminuir a deposição de carbono. Provendier *et al.* [53] perceberam que a adição de ferro pode estabilizar catalisadores de níquel. Os autores prepararam peroviskitas mistas LaNi_xFe_(1-x)O₃ (0 ≤ x ≤ 1) usando o método de sol-gel. Esses sistemas são precursores de catalisadores com alta eficiência na oxidação parcial de metano a gás de síntese. Os autores perceberam que quanto maior a quantidade de ferro, maior era a estabilidade do catalisador de níquel. Além disso, esses sistemas permitem o controle da migração de níquel da estrutura à superfície, pois, segundo os autores, o níquel presente nos catalisadores é lentamente reduzido e migra progressivamente do interior da estrutura da peroviskita para a superfície.

Em um outro trabalho, Choudhary *et al.* [45] mostraram que a adição de cobalto aos catalisadores NiO/Yb₂O₃, NiO/ZrO₂ e NiO/ThO₂ causou uma drástica redução na taxa de formação de carbono na oxidação parcial do metano a gás de síntese, além de permitir que a oxidação parcial seja realizada em uma temperatura mais baixa devido à presença de Co, o qual promove a redução do Ni e melhora a atividade do catalisador.

2.3.1.3 A Questão do enxofre

Em células a combustível para fontes estacionárias, gás natural é a matéria prima mais viável. Entretanto, visando minimizar os riscos de explosão e de incêndios, são adicionados compostos à base de enxofre ao gás natural para auxiliar na detecção de vazamentos. Os compostos normalmente usados são etil ou t-butil mercaptans, tetrahidrotiofeno (THT), COS ou H₂S. Estes compostos devem ser previamente removidos para evitar o envenenamento e a desativação dos catalisadores na etapa de conversão do gás natural a hidrogênio. Portanto, para eliminar o envenenamento por enxofre dos catalisadores, a carga deve sofrer um processo de dessulfurização antes de entrar no sistema de processamento do combustível. A etapa de dessulfurização consiste ou na conversão dos compostos sulfurados em H₂S, utilizando catalisadores Co-Mo e Ni-W suportados, seguido pela absorção do H₂S, ou apenas na adsorção dos compostos de enxofre em vários materiais. Diferentes adsorventes vêm sendo empregados e dentre outros se pode citar o carvão ativo, zeólitas dopadas com Cu, Zn ou Ni e também ZnO. O problema da técnica de adsorção para a remoção dos compostos sulfurosos compreende a relativamente baixa capacidade de adsorção de enxofre, o que obriga a substituição ou regeneração periódica destes materiais adsorventes.

O desenvolvimento de catalisadores para a produção de hidrogênio tolerantes ao enxofre permitiria eliminar a etapa de dessulfurização, levando a uma redução dos custos de capital e de operação do processador de combustível e, também, a uma redução do seu tamanho. Na literatura [54,55], são encontrados alguns trabalhos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores para a reforma de diesel e gasolina em presença de baixos teores de enxofre (em torno de 3 – 5 ppm S). Catalisadores à base de perovskitas (LaSrCrNiO) [54] foram susceptíveis ao envenenamento em baixas concentrações de S enquanto que catalisadores desenvolvidos pela ChevronPhillips (formulação não fornecida) não sofreram desativação após 1100 h de operação. Estes resultados revelam a potencialidade desta metodologia desde que seja empregado o catalisador adequado.

Diversos resultados da literatura [56,57] mostram que os carbeto de metais de transição e, em particular, o carbeto de molibdênio, são compostos extremamente ativos nos processos de hidrotreamento do petróleo e suas diversas frações. Em particular, o carbeto de molibdênio tanto na forma mássica quanto suportada apresenta atividade em reações de hidrodessulfurização superior à apresentada pelos catalisadores comerciais

correntemente empregados na maioria das refinarias, sem apresentar desativação por S com o tempo de campanha.

Estudos de hidrogenação de cargas contendo compostos aromáticos mostram que o β -Mo₂C apresenta atividade semelhante à de catalisadores Pt/Al₂O₃. Porém, enquanto que estes catalisadores rapidamente desativam quando teores mínimos de enxofre são adicionados à carga, os primeiros mantêm a sua atividade. Assim, além de apresentar atividades comparáveis à de metais nobres, em uma série de reações, o β -Mo₂C é tolerante à presença de enxofre, o que faz com que seja uma alternativa viável à substituição de metais nobres em catalisadores utilizados para a produção de hidrogênio [9].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, métodos de análise e cálculos empregados nesta dissertação de mestrado são descritos nos itens seguintes, onde se procura detalhar os procedimentos experimentais adotados. Primeiramente, são listados todos os materiais utilizados; em seguida, descreve-se o método de preparação dos catalisadores e, então, são relacionadas as técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores e seus precursores. Os catalisadores e precursores preparados estão listados na tabela abaixo.

Tabela 3.1: Precursores e catalisadores preparados.

Precursores	Catalisadores
5% MoO ₃ /CeO ₂	3.6% Mo ₂ C/CeO ₂
10% MoO ₃ /CeO ₂	7.3% Mo ₂ C/CeO ₂
15% MoO ₃ /CeO ₂	11.1% Mo ₂ C/CeO ₂
5% MoO ₃ /CeO ₂ – mistura física	3.6% Mo ₂ C /CeO ₂ – mistura física
10% MoO ₃ /CeO ₂ – mistura física	7.3% Mo ₂ C /CeO ₂ – mistura física
15% MoO ₃ /CeO ₂ – mistura física	11.1% Mo ₂ C /CeO ₂ – mistura física
5% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	3.6% Mo ₂ C /Al ₂ O ₃
Ce ₂ (MoO ₄) ₃	Ce _x Mo _y C _z
MoO ₃	Mo ₂ C

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Reagentes e Gases

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado P.A., Acros Organics;
- Mistura 20% (v/v) metano/hidrogênio, AGA;

- Hélio UP, Linde Gás;
- Hidrogênio AP, Linde Gás;
- Nitrato de Cério III hexahidratado, Acros Organics;
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/He, Linde Gás;
- Alumina catapal;
- Metano pesquisa, Linde Gás;
- Ar comprimido, Linde Gás;
- Nitrogênio UP, Linde Gás;
- Oxigênio UP, Linde Gás;
- Pó de quartzo (SiO₂);
- Óxido de molibdênio VI, Merck;
- Ácido cítrico anidro, VETEC;
- Ácido nítrico PA.

3.2 Síntese dos Precursores dos Catalisadores

3.2.1 Preparação do suporte

De modo a se obter o CeO₂ a ser empregado como suporte, nitrato de cério III hexahidratado, Ce(NO₃)₃.6H₂O, foi calcinado em uma mufla a 1073 K / 1 h. O aquecimento consistiu em elevar-se a temperatura desde 298 até 1073 K a uma taxa de 5 K min⁻¹.

Já a Al₂O₃ utilizada como suporte foi a alumina catapal, tendo sido empregada diretamente, sem ter sido calcinada.

3.2.2 Preparação do precursor suportado

As amostras contendo 5%, 10% e 15% de MoO₃ suportado em CeO₂ e a amostra de 5% de MoO₃ suportado em Al₂O₃ foram preparadas pelo método de impregnação ao

ponto úmido. A metodologia de preparação consistiu, primeiramente, na preparação da solução do sal de molibdênio. Para isso, dissolveu-se 0,9116 g do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 3 mL de água destilada para o teor de 5%; 1,8415 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 5,5 mL de água destilada para o teor de 10%; 2,7579 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 6,2 mL de água destilada para o teor de 15%. Essas soluções foram adicionadas ao suporte gota-a-gota, seguidas por uma maceração até o completo esgotamento das soluções. Concluída a impregnação, que foi intercalada por duas secagens para o teores de 5 e 10%, três secagens para o teor de 15% e uma secagem para o suportado em alumina a 373 K por 0,5 h até o esgotamento das soluções de molibdênio, cada amostra foi calcinada a 773 K por 5 h empregando-se uma taxa de 10 K min^{-1} . Foram preparados esses três teores para que fosse possível constatar a presença do óxido de molibdênio nas amostras pelas análises de caracterização.

Também foram preparadas misturas físicas $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ com teores nominais de 5, 10 e 15% de MoO_3 a fim de comparar as caracterizações e testes catalíticos das misturas físicas com os catalisadores suportados e, assim, analisar o efeito do método de preparo do catalisador e a interação entre o suporte e a fase ativa.

Tais misturas físicas foram preparadas pesando-se 0,1514 g de MoO_3 e 2,8574 g de CeO_2 para o teor de 5%; 0,3002 g de MoO_3 e 2,7003 g de CeO_2 para o teor de 10%; e, 0,4500 g de MoO_3 e 2,5509 g de CeO_2 para o teor de 15%. Após pesagem dos óxidos individuais, os mesmos foram misturados em gral com o auxílio de pistilo.

3.2.3 Preparação do precursor pelo método sol-gel

Para a preparação do óxido misto $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ empregou-se o método sol-gel, que consistiu em preparar as soluções de ácido cítrico, nitrato de cério III e heptamolibdato de amônio, separadamente. Para isso, tomou-se 2,1207 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ dissolvidos em 8 mL de água; 5,6403 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 6 mL de água e 3,5361 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 34 mL de água. Em seguida, as três soluções acima preparadas foram misturadas em um bécher de 600 mL, obtendo-se uma solução com pH 3. Foi, então, adicionado 1 mL de HNO_3 para ajustar o valor do pH para 0,5. A solução resultante foi posta em um banho de água a 353 K sob agitação, por 1 h e 20 min, até a completa formação do gel, sem nenhuma formação de precipitados durante todo o processo. Depois, o gel foi levado à secagem em uma estufa

a 393 K, por 4 h. Em seguida, o gel foi calcinado em uma mufla programável a uma taxa de aquecimento de 1 K min^{-1} até uma temperatura de 673 K permanecendo por um tempo de 4 h. [58]

3.3 Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados empregando-se a técnica de Carburacão à Temperatura Programada (TPC), a partir de seus respectivos precursores. Sucintamente, a técnica consistia em passar pela amostra uma corrente contendo 20% (v/v) de CH_4 em H_2 a uma vazão de 100 mL min^{-1} enquanto a temperatura era elevada linearmente desde 298 K até um valor final desejado, empregando-se um taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} . A determinação da temperatura final da carburacão foi efetuada promovendo-se o TPC até a temperatura final de 1273 K e analisando-se os perfis de formação de água e monóxido de carbono.

3.3.1 Passivação

Os carbetos de metais de transição são materiais pirofóricos e, por isso, apresentam grande afinidade por oxigênio. Se após a síntese por TPC forem retirados do reator visando a sua estocagem para posterior caracterização, sofrem reações de oxidação altamente exotérmicas que são acompanhadas por formação de chama, conduzindo à sua destruição. Por essa razão, imediatamente após a síntese, os materiais sofreram um processo de passivação de modo a poderem ser manipulados na presença do ar para armazenagem e posterior caracterização. Este processo consistia em passar pelo reator um fluxo de 0,5% O_2/He (20 mL min^{-1}) à temperatura ambiente, por um período de 12 h.

3.4 Caracterização dos Catalisadores

3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Utilizou-se um aparelho Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ com um filtro de níquel). Os difratogramas foram registrados em ângulos

compreendidos entre 20° e 90°, com passos de 0,05° e 2 segundos de contagem por passo. Foram analisados tanto os catalisadores em sua forma carburada/passivada quanto seus precursores após a etapa de calcinação.

3.4.2 Adsorção de N₂

Valores de área superficial específica foram obtidos através da adsorção de N₂ a 77 K, empregando-se um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2000 da Micromeritics. Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas em vácuo a 423 K, por 6 h. Para a determinação da área específica utilizou-se o método BET.

3.4.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de Ródio. As amostras foram colocadas em um pastilhador com uma força de 3000 kgf em uma prensa Carver Laboratory Press – Modelo C. Os compostos analisados foram o Mo, Ce e Al. As análises foram realizadas em base isenta de C e N.

3.4.4 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios – X (XPS)

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica foram efetuadas em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo 1257. As amostras, na forma de pó, foram dispostas numa fita dupla face sobre um porta amostra e introduzidas numa antecâmara, na qual era feito um vácuo da ordem de 10⁻⁶ Torr. Após um tempo de 20 minutos, a amostra em análise era transferida para a câmara principal do equipamento, que opera sob vácuo de 10⁻⁹ Torr durante o experimento. Utilizou-se, para excitação dos fotoelétrons, radiação característica AlK_α (hν = 1486,60 eV) produzida por um tubo de raios X operando sob tensão de 13 kV e potência de 200 W. Um analisador hemisférico PHI 10360 foi empregado para selecionar a energia de passagem dos elétrons em 46,95 eV. Para a identificação dos elementos químicos presentes na superfície do material, foi feita uma varredura em um amplo intervalo de energia (0 a 1100 eV), utilizando-se passos de 1 eV e tempo de contagem de 1 s / passo. Em seguida, foram estabelecidas

varreduras nas regiões representativas dos elementos identificados. Para a determinação da energia de ligação, utilizou-se como referência o pico de C 1s, proveniente de hidrocarbonetos residuais, sempre presentes nas análises de XPS (estabelecido em 284,6 eV).

3.4.5 Carburacão à Temperatura Programada (TPC)

As carburacões foram realizadas em uma unidade multipropósito constituída por um micro-reator de quartzo em U, um forno, um programador/controlador de temperatura (Therma – modelo TH2031P), um leitor de temperatura (ECB) com cinco saídas para termopares, um fluxímetro de quatro canais (MKS – modelo 1179A) e um espectrômetro de massas quadrupolar (MKS – modelo PPT) acoplado em linha com o reator, conforme apresentado na Figura 3.1. As linhas que conectam a saída do reator ao quadrupolo foram mantidas a 383 K de modo a evitar a condensação da água proveniente da redução.

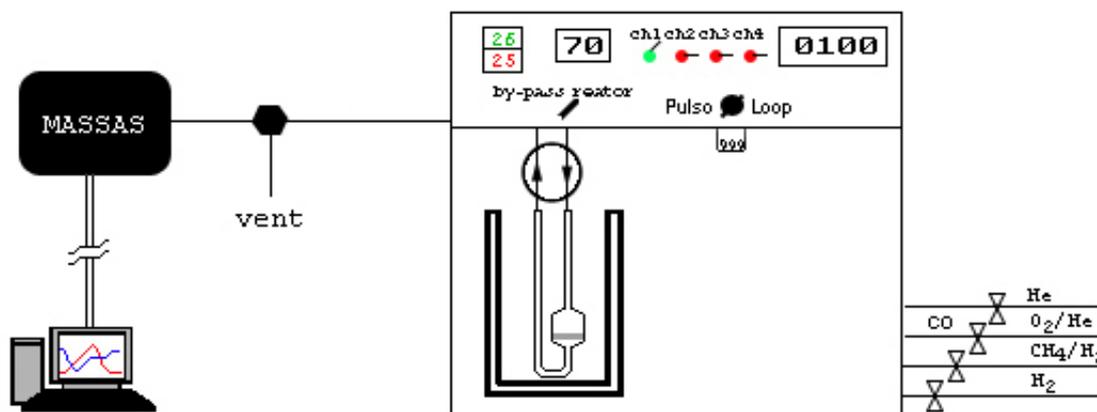


Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito.

Antes da carburacão, as amostras (cada amostra com massa de 0,100 g) foram secas sob fluxo de He (50 mL min^{-1}) a 423 K, durante 1 h, para os catalisadores suportados em CeO_2 e a 773 K, durante 1 h, para o catalisador suportado em Al_2O_3 . Terminada a secagem, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e, em seguida, dava-se início à carburacão, a qual consistia em passar pelo reator a mistura 20% (v/v) CH_4/H_2 (100 mL min^{-1}) enquanto que a temperatura era elevada linearmente até à temperatura de 1273 K empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} . O

acompanhamento, por espectrometria de massas, dos sinais $m/z = 18$ (H_2O) e $m/z = 28$ (CO) foi usado para a determinação da temperatura de redução e carburação, ou seja, a formação do carbetos. Também foram monitorados os sinais $m/z = 2$ (H_2), 30 (C_2H_6), 32 (O_2), 44 (CO_2), 27 e 30 (etano), 29 (propano) e 78 (C_6H_6).

Também foram realizadas análises de TPC até a temperatura de 1073 K, mantendo o sistema nesse patamar durante 1 h a fim de se verificar a formação do carbetos e, com isso, utilizar essa condição para a síntese *in situ* dos catalisadores.

3.4.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os estudos de TPR foram conduzidos empregando-se uma massa de amostra de aproximadamente 0,1 g e uma corrente de 100 mL min^{-1} de hidrogênio puro. A temperatura foi elevada de 298 K até 1273 K a uma taxa de 10 K min^{-1} . O equipamento utilizado para as análises de TPR é o esquematizado na Figura 3.1. O TPR foi realizado com o objetivo de se avaliar as etapas de redução dos precursores e se verificar a interação da fase ativa com o suporte.

3.4.7 Espectroscopia na região do Ultra-Violeta/Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Varian, modelo Cary 500 Scan, com acessório de refletância difusa *Marriott* de geometria *Praying Mantis*. O comprimento de onda foi variado de 200 a 1500 nm durante a análise. Para processamento dos espectros foi utilizada uma taxa de 66 nm min^{-1} e intervalos de 0,10 nm. Com esta técnica investigou-se o estado de coordenação e/ou condensação do molibdênio.

3.5 Atividade Catalítica

3.5.1 Unidade Experimental

O catalisador foi avaliado em uma unidade constituída por um micro reator de quartzo em U, um forno, um programador/controlador de temperatura (Therma –

modelo TH2031P-203), um leitor de temperatura com quatro saídas para termopares (Therma – modelo TH2311-K), um medidor de pressão (Norgren), um condensador e um cromatógrafo a gás (HP – modelo 6890A) em linha com o reator, conforme apresentado na Figura 3.2. As linhas interna e externa da unidade são mantidas aquecidas a 423 K, sendo essa temperatura controlada por dois potenciômetros (Auje – modelo M-1402). Os fluxos de gases são controlados por um fluxímetro MKS com quatro canais (modelo 247) para os gases hidrogênio e nitrogênio; e um Brooks para os gases metano e oxigênio.



Figura 3.2: Unidade Experimental Catalítica

3.5.2 Metodologia

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator de quartzo à pressão atmosférica e 1073 K. Para evitar a formação de gradientes de temperatura no leito catalítico, os catalisadores foram diluídos com SiO_2 (razão catalisador/diluyente = 1/2). Nos testes com as amostras à base de Mo foram utilizados cerca de 200 mg de catalisador para o teor de 5% e 100 mg para o teor de 10%. Para o catalisador $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi utilizado uma massa de cerca de 14.4 mg e para o MoO_3 , 10 mg de modo a se ter, em todos os testes, a mesma massa de molibdênio. O procedimento de ativação dos catalisadores consistiu em, inicialmente, promover-se a carburação com

uma mistura 20% (v/v) CH_4/H_2 (100 mL min^{-1}) a 1073 K (10 K min^{-1}) por 1 h. Encerrada a etapa de carburação, o sistema foi purgado com N_2 (30 mL min^{-1}), durante 30 min, e, em seguida, a mistura reacional foi introduzida no reator. A mistura reacional continha uma relação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 2:1 e uma vazão de 100 mL min^{-1} . Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (HP 6890A) equipado com um detetor de condutividade térmica e injeção automática e uma coluna Carboxen 1010 (Supelco) de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura do filme de $50 \mu\text{m}$.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Caracterização dos Precursores

4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados de FRX encontram-se apresentados na Tabela 4.1 onde se pode observar que os valores reais obtidos são próximos aos nominais, indicando que erros grosseiros de medida ou preparação das amostras não ocorreram.

Tabela 4.1: Teores Nominais e Reais de cada Precursor.

Amostra	Teor Nominal (% p/p)			Teor Real (% p/p)		
	Mo	Ce	Al	Mo	Ce	Al
CeO ₂	-	81.4	-	-	81.4	-
5% MoO ₃ / CeO ₂	3.3	77.3	-	3.8	76.8	-
10% MoO ₃ / CeO ₂	6.7	73.3	-	6.9	73.0	-
15% MoO ₃ / CeO ₂	10.0	69.2	-	10.3	68.7	-
5% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	3.3	77.3	-	3.7	76.9	-
10% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	6.7	73.3	-	6.9	73.0	-
15% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	10.0	69.2	-	10.6	68.4	-
Al ₂ O ₃	-	-	52.9	-	-	52.9
5% MoO ₃ / Al ₂ O ₃	3.3	-	50.3	3.1	-	50.4

4.1.1.2 Adsorção de N₂

A Tabela 4.2 lista os valores de área específica (S_g) dos suportes e dos precursores contendo teores de 5, 10 e 15% de MoO₃, das misturas físicas MoO₃ em CeO₂ com teores de 5, 10 e 15% de MoO₃, e, finalmente, do Ce₂(MoO₄)₃. Conforme se pode ver, enquanto que nos catalisadores preparados por impregnação da céria, a introdução de molibdênio conduziu a um decréscimo superior a 50% no valor da área específica do suporte, nenhuma variação ocorreu para as misturas físicas nem na amostra suportada em alumina.

Tabela 4.2: Área Específica dos Precursores.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)
CeO ₂	25
5% MoO ₃ / CeO ₂	11
10% MoO ₃ / CeO ₂	13
15% MoO ₃ / CeO ₂	9
5% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	23
10% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	22
15% MoO ₃ em CeO ₂ (mistura física)	22
Al ₂ O ₃	253
5% MoO ₃ / Al ₂ O ₃	255
Ce ₂ (MoO ₄) ₃	6

Ao se fazer a impregnação do CeO₂ com óxido de molibdênio, o valor de área passou a ser de 11 m² g⁻¹ para a amostra contendo 5% de MoO₃, de 13 m² g⁻¹ para a amostra contendo 10% de MoO₃ e 9 m² g⁻¹ para a amostra contendo 15% de MoO₃, valores que podem ser considerados estatisticamente iguais. Já para as misturas físicas, os valores obtidos também são estatisticamente iguais entre si e ao suporte. Para o catalisador suportado em alumina, as áreas do suporte e do catalisador são também estatisticamente iguais.

4.1.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para os precursores 5%, 10% e 15% MoO₃/CeO₂ bem como o do CeO₂ empregado como suporte encontram-se na Figura 4.1.

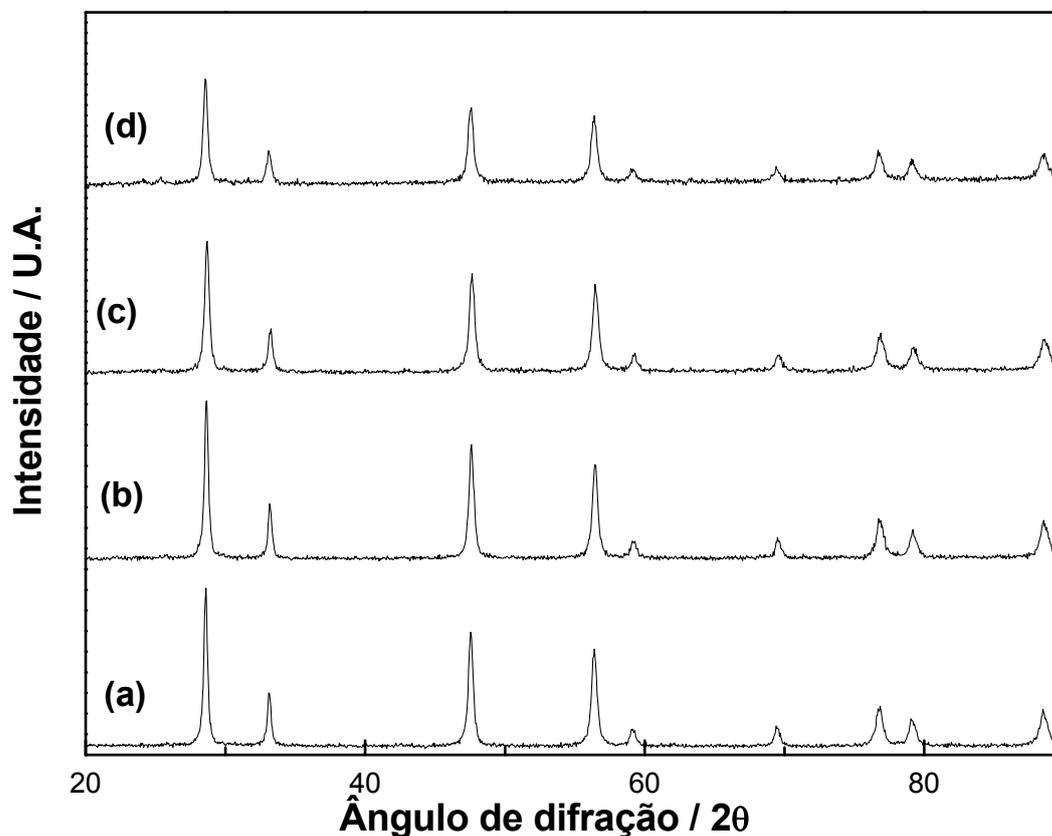


Figura 4.1: Difratogramas de Raios-X de CeO₂ (a), 5% MoO₃/CeO₂ (b), 10% MoO₃/CeO₂ (c) e 15% MoO₃/CeO₂ (d).

Pela análise da Figura 4.1, observa-se, independentemente do teor de MoO₃, apenas a presença de difrações referentes ao óxido de cério.

Na Figura 4.2 encontram-se os difratogramas do suporte Al₂O₃ e do precursor 5% MoO₃/Al₂O₃. Também neste caso não se observam outras difrações que não as correspondentes ao suporte.

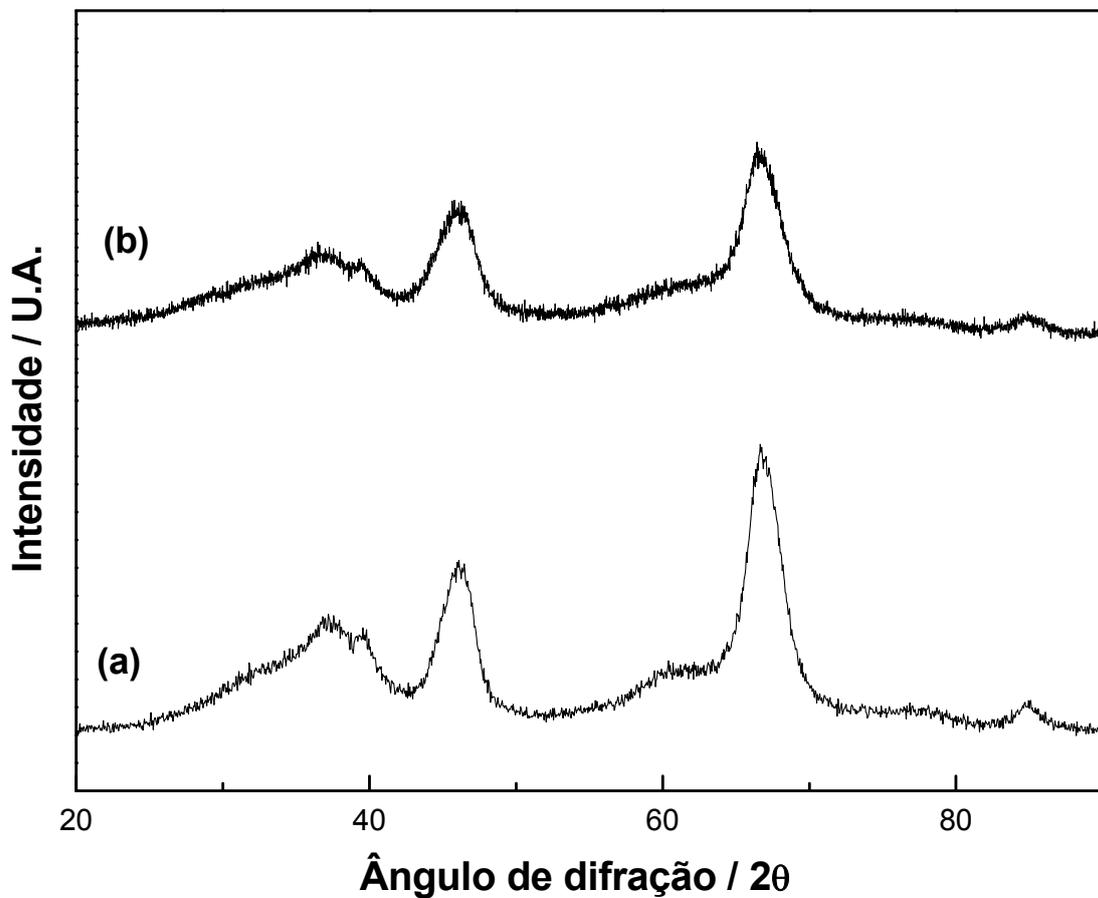


Figura 4.2: Difratomogramas de Raios-X de: Al₂O₃ (a) e 5% MoO₃/Al₂O₃ (b).

Já na Figura 4.3 estão os difratogramas das misturas físicas 5, 10 e 15% MoO₃ em CeO₂. Neste caso observam-se claramente as difrações referentes ao óxido de molibdênio nos três teores, sendo as difrações do MoO₃ mais intensas do que as do óxido de cério, provavelmente devido a uma maior cristalinidade. A intensidade das difrações referentes ao óxido de cério diminui com o aumento do teor de óxido de molibdênio. As difrações referentes ao MoO₃ encontram-se assinaladas na Figura 4.3.

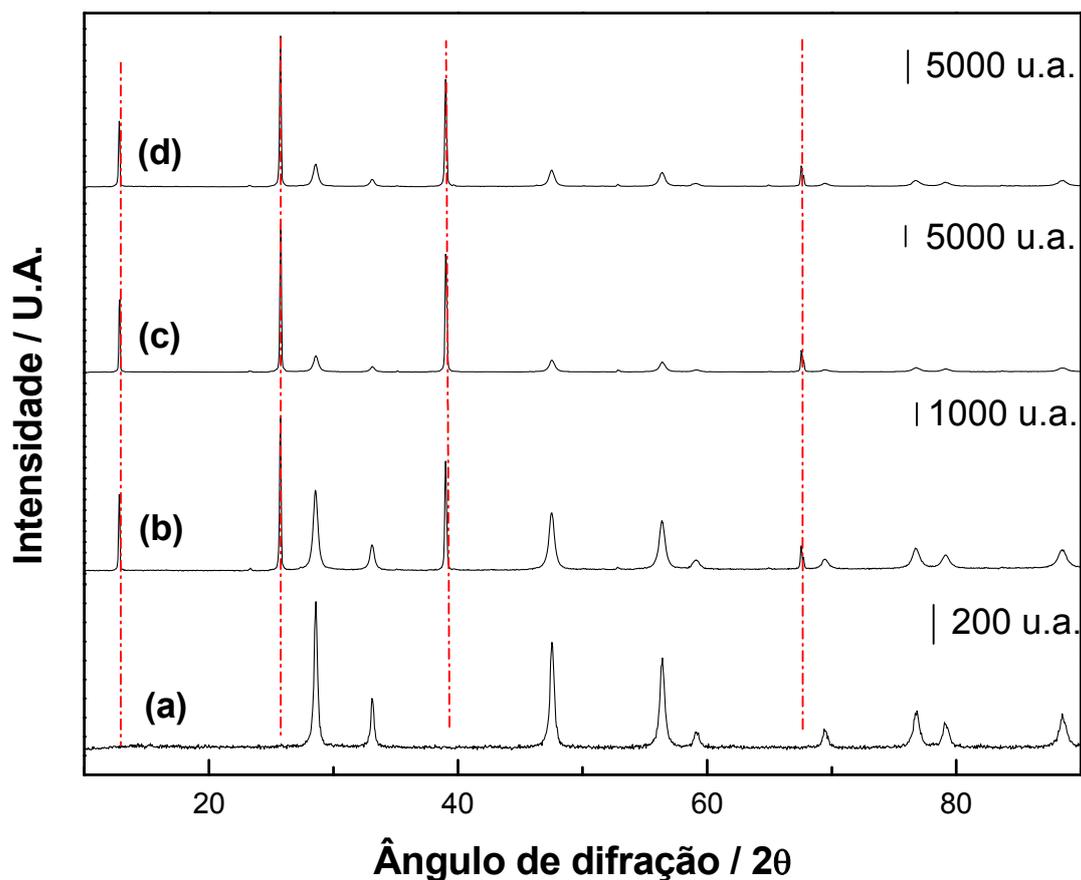


Figura 4.3: Difratomogramas de Raios-X de CeO_2 (a), 5% MoO_3 - CeO_2 (b), 10% MoO_3 - CeO_2 (c) e 15% MoO_3 - CeO_2 (d). Em vermelho estão assinaladas as difrações referentes ao MoO_3 .

Em função dos resultados de DRX apresentados, nos quais se pode observar a presença do óxido de molibdênio nas misturas físicas, mas não nos precursores $x\% \text{MoO}_3/\text{CeO}_2$, foi realizado um DRX *in situ* da mistura física 10% de MoO_3 em CeO_2 que consistiu em se elevar a temperatura sob fluxo de ar, desde 298 K até 773 K, permanecendo nesse patamar por duas horas. O resultado obtido encontra-se na Figura 4.4 e, conforme se pode observar, à medida que a temperatura foi aumentando, os picos correspondentes às difrações do MoO_3 foram diminuindo de intensidade. As difrações referentes ao MoO_3 encontram-se assinaladas na Figura 4.4.

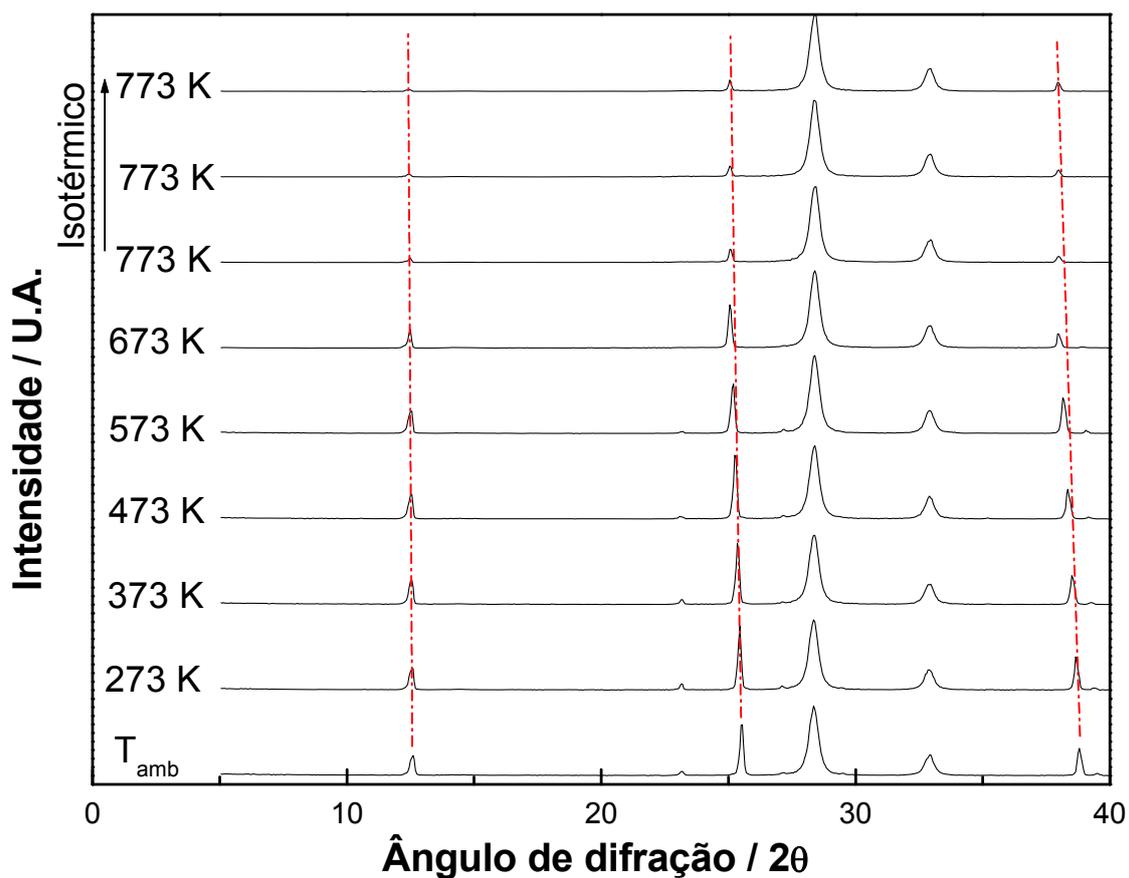


Figura 4.4: Difratoograma de Raios-X *in situ* da mistura física 10% MoO₃ - CeO₂, quando submetido a aquecimento sob fluxo de ar. Em vermelho estão assinaladas as difrações referentes ao MoO₃.

O difratograma de raios-X para o catalisador preparado pelo método sol-gel encontra-se na Figura 4.5 e, segundo a ficha JCPDS 30 – 0303, as linhas de difração observadas são as do Ce₂(MoO₄)₃.

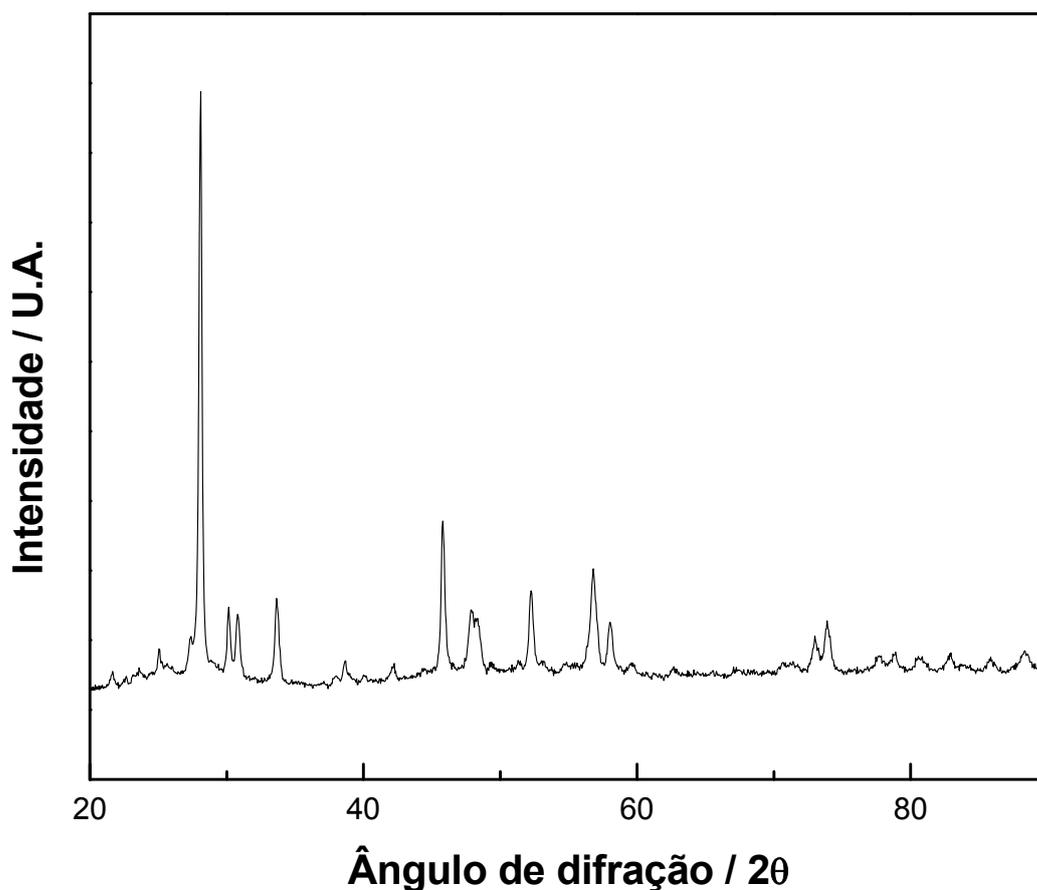


Figura 4.5: Difratoograma de Raios-X do $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$.

4.1.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR) dos precursores

Os perfis de redução do CeO_2 e das amostras 5, 10 e 15% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ são apresentados na Figura 4.6. Nota-se que a céria apresenta dois picos de formação de H_2O com máximos em 941 e 1252 K. Já o precursor 5% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ apresenta três picos, com máximos localizados em 747, 947 e 1260 K; o precursor 10% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ apresenta máximos de redução em 745, 939 e 1129 K e, finalmente, o precursor 15% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ possui máximos localizados em 809, 940 e 1151 K.

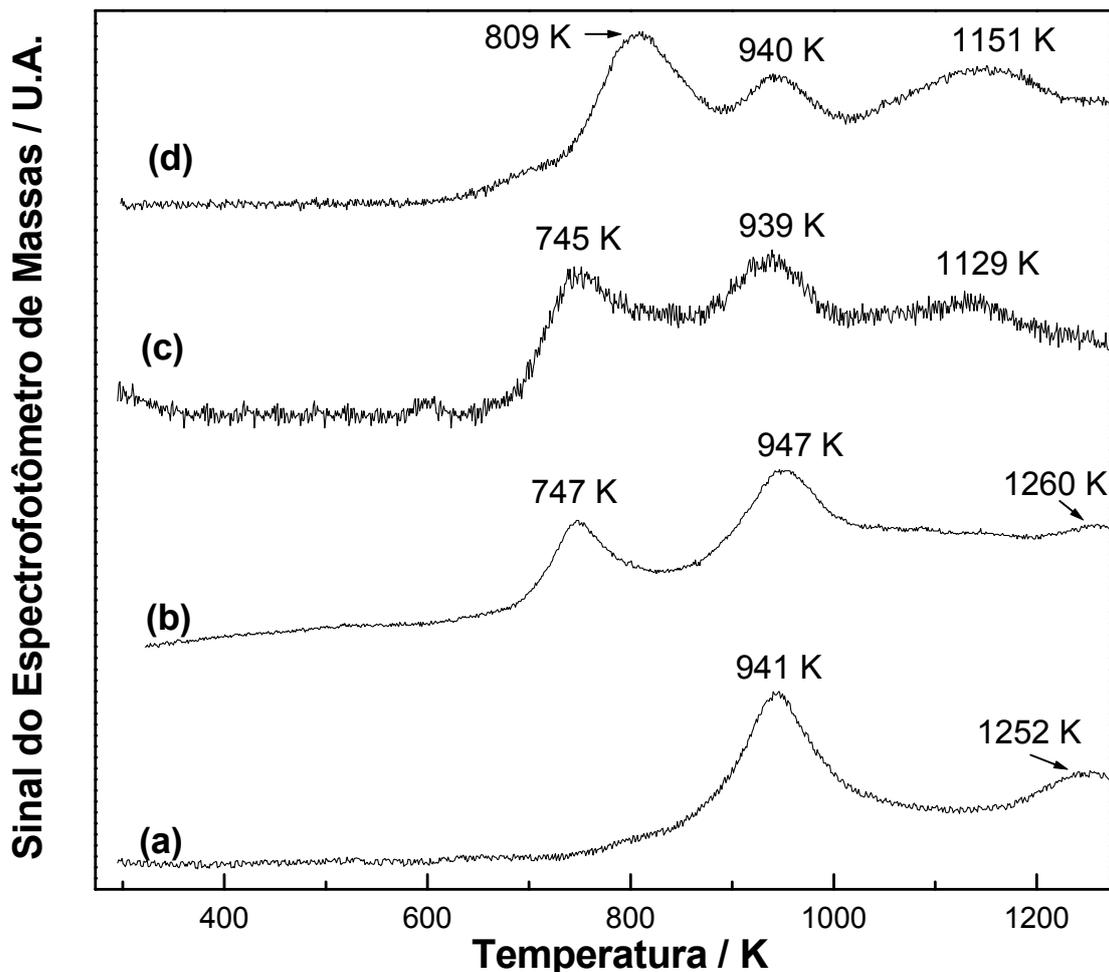


Figura 4.6: Perfis de TPR dos precursores CeO₂ (a), 5% MoO₃/CeO₂ (b), 10% MoO₃/CeO₂ (c) e 15% MoO₃/CeO₂ (d).

Os perfis de redução das misturas físicas x% MoO₃ – CeO₂ são apresentados na Figura 4.7 onde se observa que os mesmos apresentam três picos de formação de água, os quais não se encontram perfeitamente definidos, mas sob forma de ombros. Para a amostra com um teor de 5% os picos estão localizados a 840, 900 e 971 K; para a de teor 10% de MoO₃, as temperaturas são de 833, 908 e 970 K; e, finalmente, para o de teor 15% de MoO₃, os máximos estão localizados em 814, 912 e 970 K.

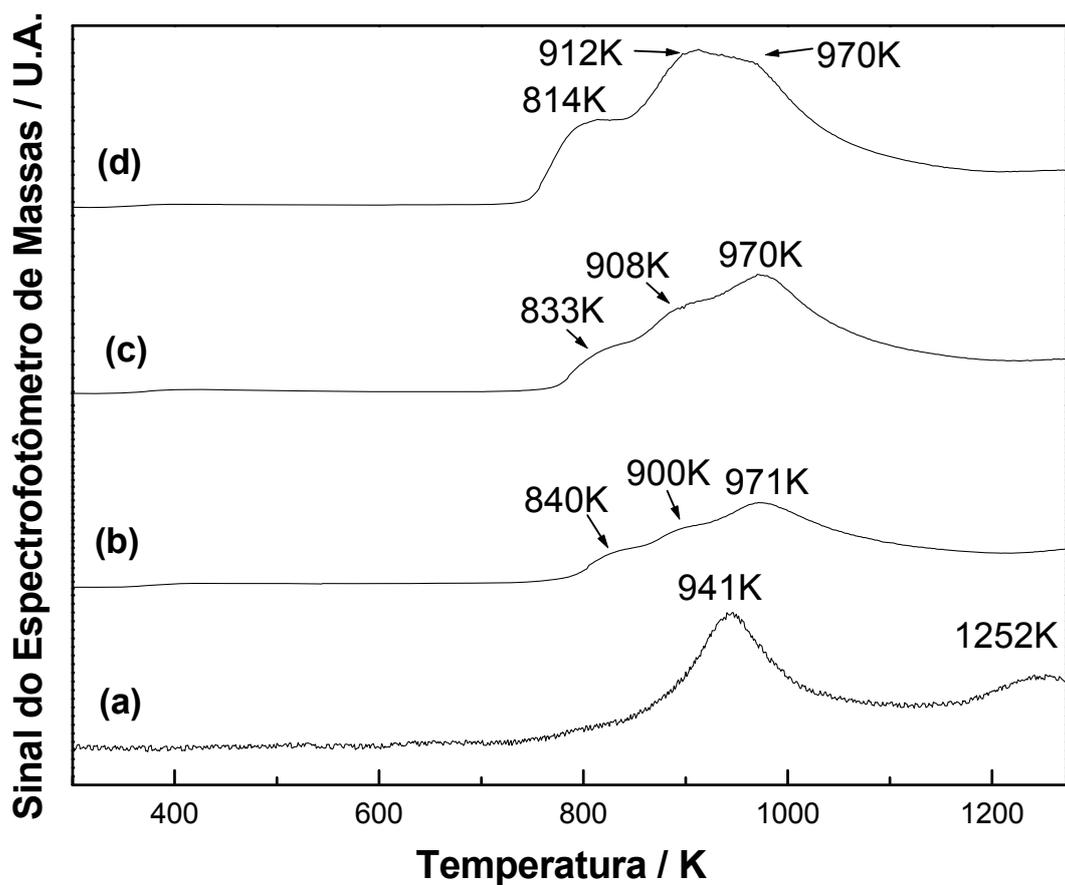


Figura 4.7: Perfis de TPR das misturas físicas CeO_2 (a), 5% MoO_3 - CeO_2 (b), 10% MoO_3 - CeO_2 (c) e 15% MoO_3 - CeO_2 (d).

4.1.1.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta/Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS)

Foram feitas as análises de espectroscopia na região do ultravioleta/visível por refletância difusa para os precursores 5, 10 e 15% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$, cujos espectros se encontram na Figura 4.8. Em todas as análises foi empregado o espectro do CeO_2 puro como referência.

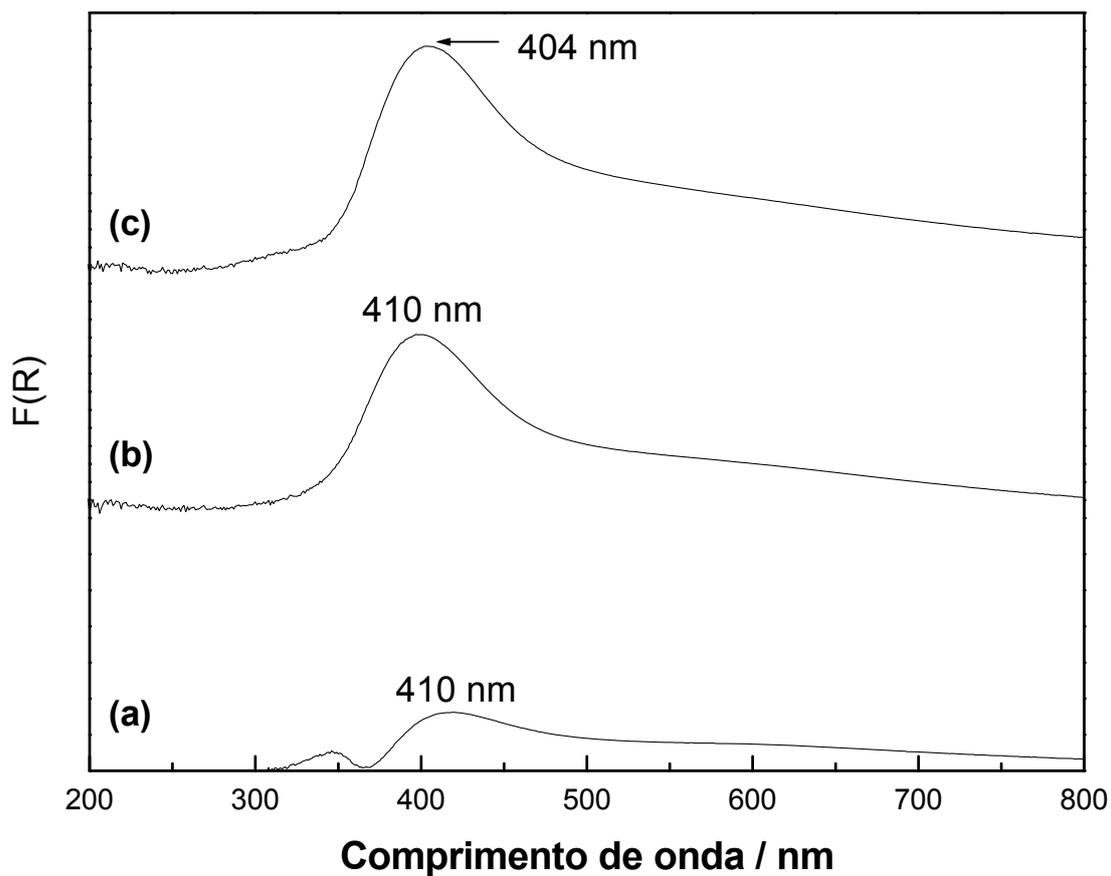


Figura 4.8: Espectro de UV-Vis (DRS) dos precursores 5% MoO₃/CeO₂ (a), 10% MoO₃/CeO₂ (b) e 15% MoO₃/CeO₂ (c).

Para os três precursores observam-se bandas de absorção com máximos em torno de 410 nm, valor que não é característico do molibdênio em coordenação octaédrica ou tetraédrica.

Na Figura 4.9, apresenta-se o espectro de DRS do precursor 5% MoO₃/Al₂O₃, que utilizou a Al₂O₃ suporte como referência. Conforme se pode observar, o máximo de absorção está localizado em torno de 270 nm, comprimento de onda característico de Mo⁺⁶ em coordenação tetraédrica.

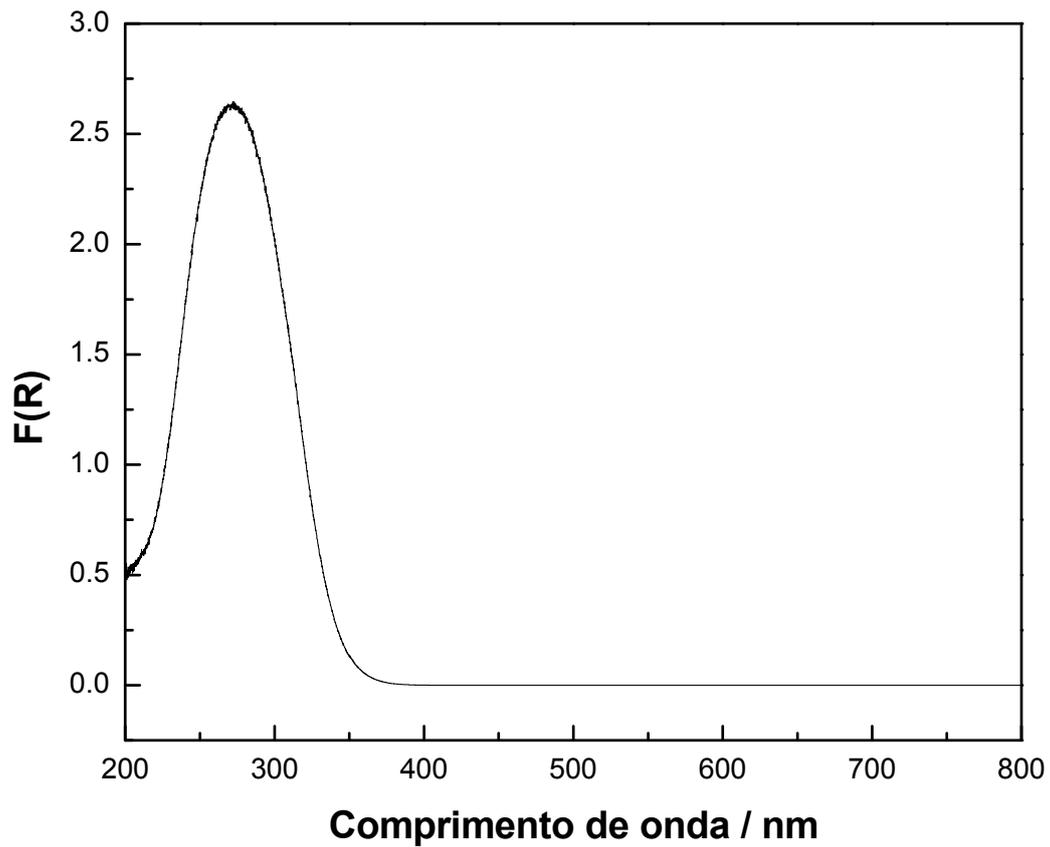


Figura 4.9: Espectro de UV-Vis (DRS) do precursor 5% MoO₃/Al₂O₃.

Os resultados de DRS das misturas físicas são mostrados na Figura 4.10. É importante notar que nestes espectros se utilizou o CeO₂ puro como referência, sendo possível observar a existência para todas as amostras de máximos de absorção em 320 nm, típicas de Mo⁺⁶ em coordenação octaédrica.

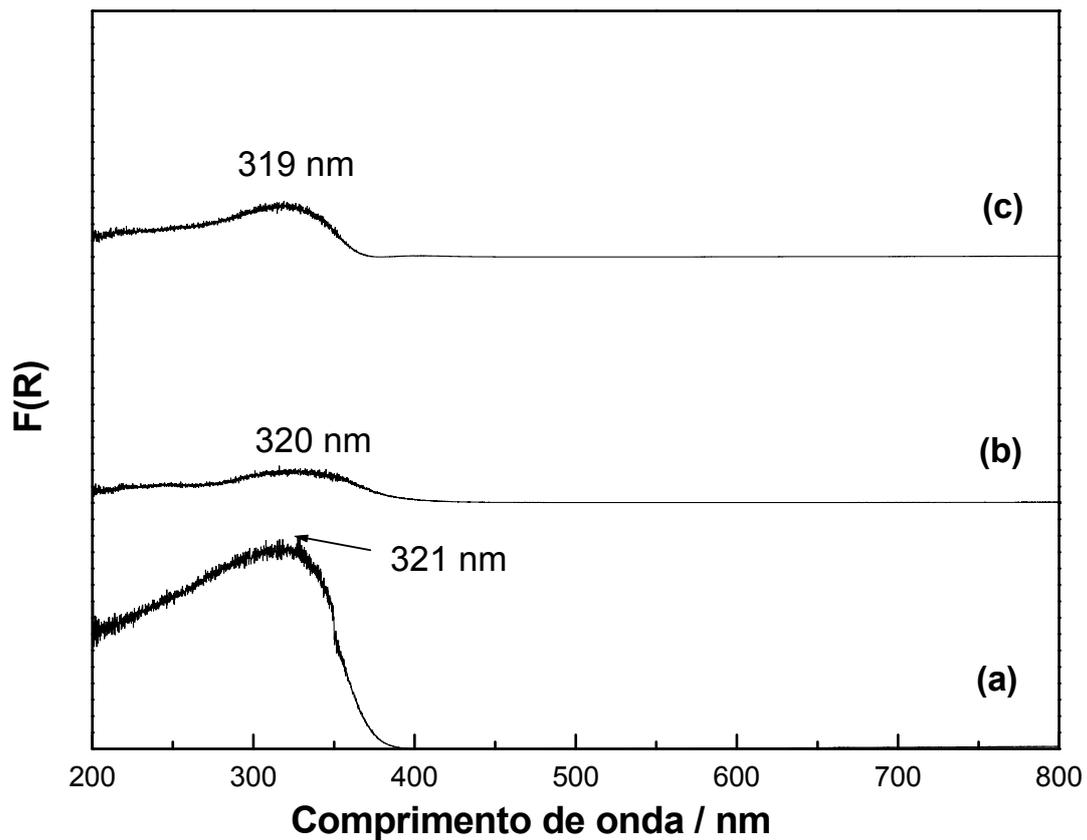


Figura 4.10: Espectro de UV-Vis (DRS) das amostras misturas físicas 5% MoO₃ - CeO₂ (a), 10% MoO₃ - CeO₂ (b) e 15% MoO₃ - CeO₂ (c).

Finalmente na Figura 4.11 apresenta-se o espectro de DRS da amostra Ce₂(MoO₄)₃, onde se utilizou o BaSO₄ como referência. O espectro mostra a presença de duas bandas de absorção, uma com o máximo localizado em 255 nm e, a outra, sob a forma de ombro, localizada em 380 nm.

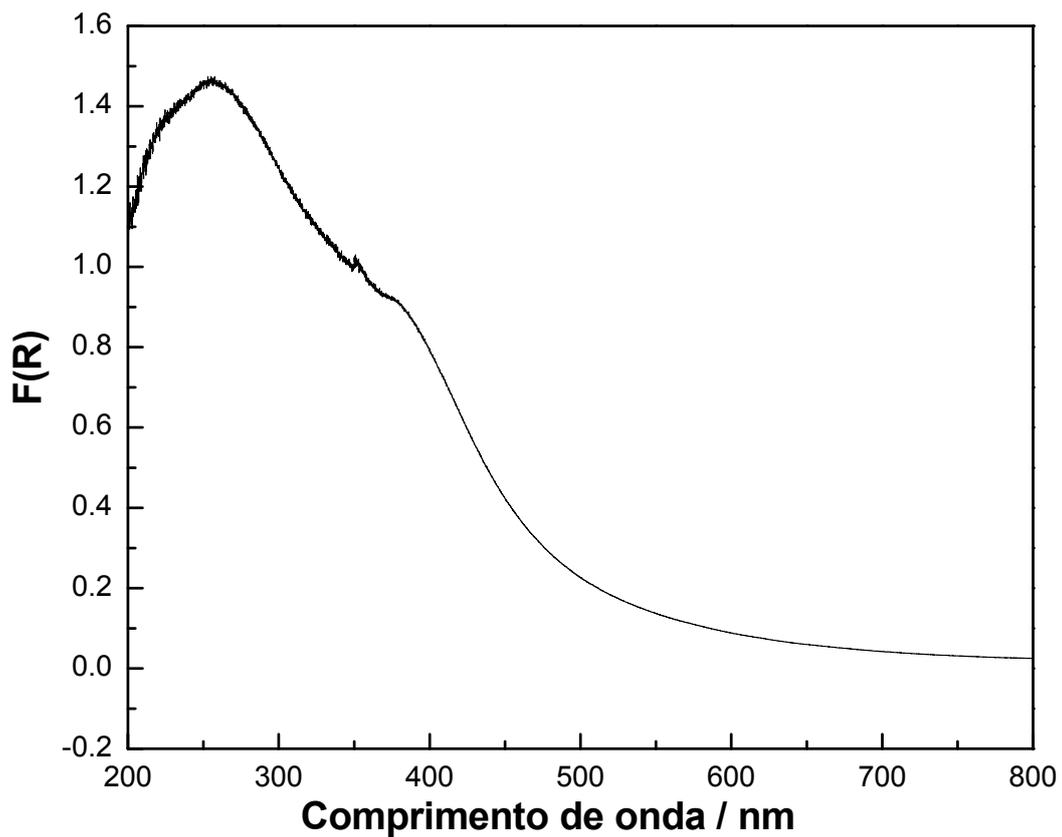


Figura 4.11: Espectro de UV-Vis (DRS) da amostra $Ce_2(MoO_4)_3$.

Na Figura 4.12 é apresentado o espectro de UV-Vis de uma amostra padrão de MoO_3 , utilizando como referência o $BaSO_4$. A banda de absorção neste caso está em torno de 320 nm correspondente ao molibdênio na coordenação octaédrica.

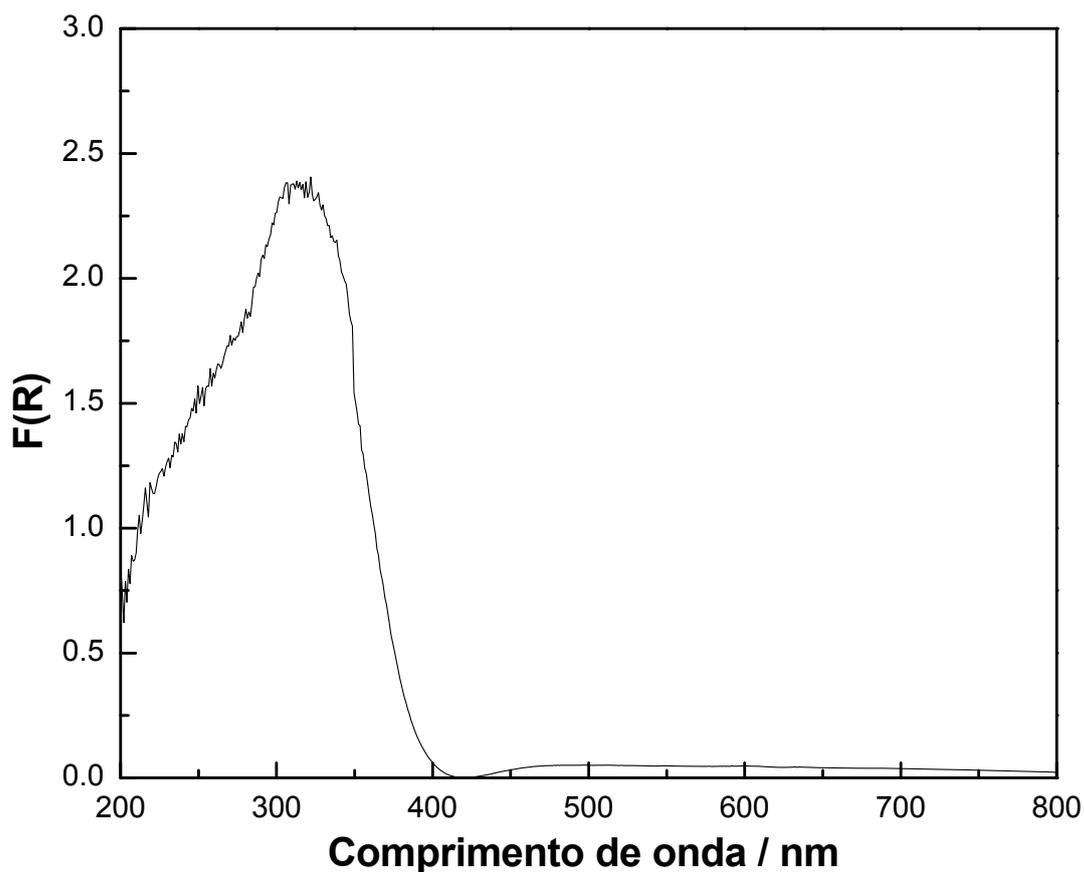


Figura 4.12: Espectro de UV-Vis (DRS) da amostra padrão MoO₃.

4.1.1.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios – X (XPS)

A Figura 4.13 apresenta os espectros fotoeletrônicos do Mo 3d, O 1s e Ce 3d das amostras 5% MoO₃/CeO₂, 10% MoO₃/CeO₂ e Ce₂(MoO₄)₃ enquanto que as energias de ligação obtidas para cada um dos picos são apresentadas na Tabela 4.3. A comparação dos espectros correspondentes ao Ce revelam, de imediato, que as espécies superficiais das amostras 5 e 10% MoO₃/CeO₂ são iguais entre si e diferentes da existente na amostra mássica Ce₂(MoO₄)₃. Com efeito, enquanto que o espectro da última é constituído basicamente por dois picos localizados em 905 e 886,6 eV, os espectros das amostras suportadas apresentam vários máximos os quais serão analisados a seguir. Já os espectros do Mo e do O não são conclusivos em relação a qual composto está presente na superfície, pois em todas as amostras há um pico de O e dois picos de Mo.

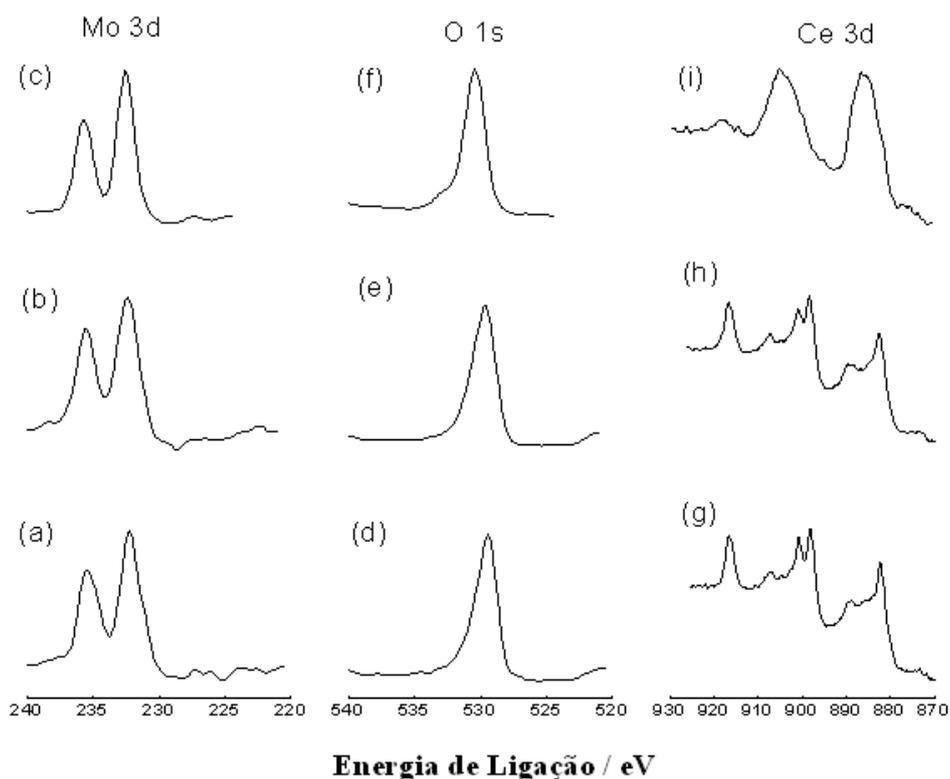


Figura 4.13: Espectros Fotoeletrônicos de Raios-x de **Mo 3d**: 5% MoO₃/CeO₂ (a), 10% MoO₃/CeO₂ (b) e Ce₂(MoO₄)₃ (c); **O 1s**: 5% MoO₃/CeO₂ (d), 10% MoO₃/CeO₂ (e) e Ce₂(MoO₄)₃ (f); **Ce 3d**: 5% MoO₃/CeO₂ (g), 10% MoO₃/CeO₂ (h) e Ce₂(MoO₄)₃ (i).

Tabela 4.3: Energia de Ligação (eV).

	5% MoO ₃ /CeO ₂	10% MoO ₃ /CeO ₂	Ce ₂ (MoO ₄) ₃
Mo 3d _{3/2}	235,4	235,6	235,6
Mo 3d _{5/2}	232,2	232,4	232,6
O 1s	529,4	529,6	530,4
Ce 3d _{3/2}	916,6	916,6	-
	907,2	907,2	905
	900,6	900,8	-
	898,2	898,4	-
Ce 3d _{5/2}	882,2	882,4	886,6

4.1.2 Caracterização dos Catalisadores

4.1.2.1 Carburacão à Temperatura Programada dos precursores (TPC)

A Figura 4.14 apresenta os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante a carburacão do CeO₂ e das amostras 5, 10 e 15% MoO₃/CeO₂.

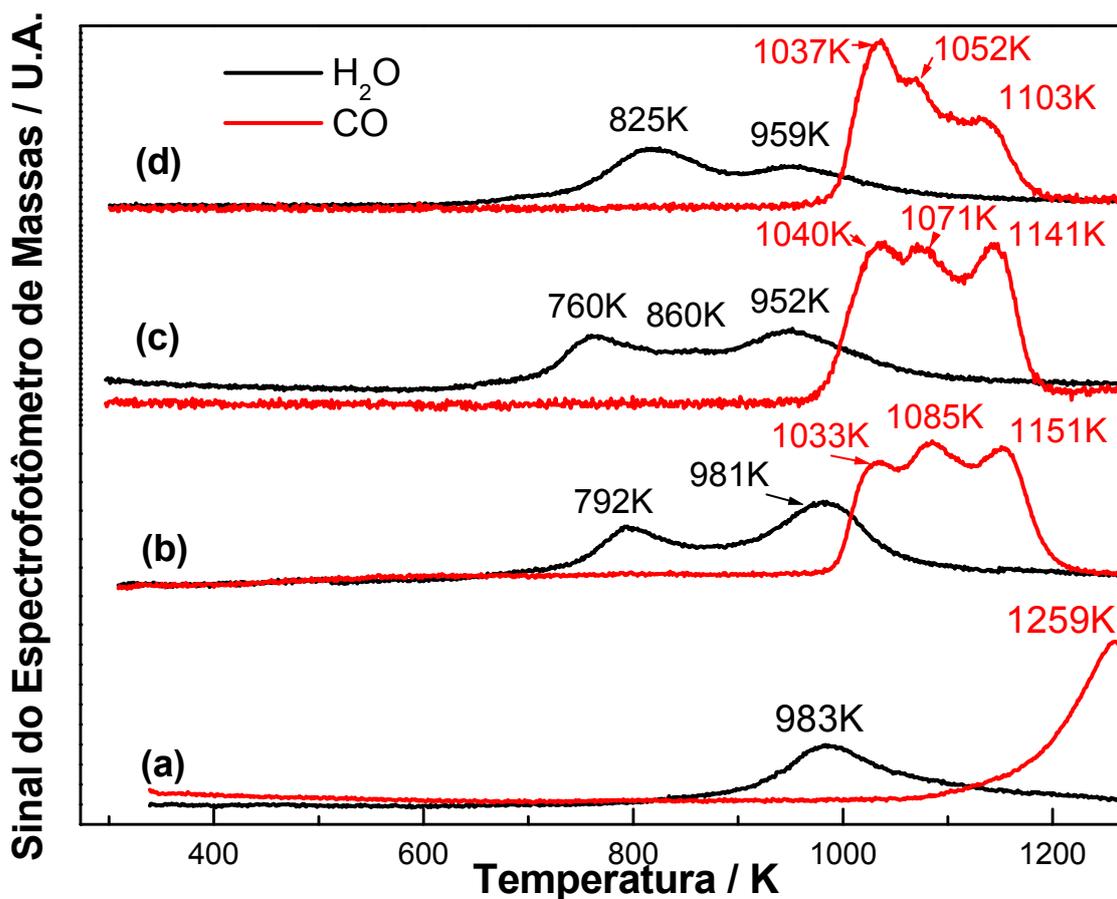


Figura 4.14: Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC de CeO₂ (a), 5% MoO₃/CeO₂ (b), 10% MoO₃/CeO₂ (c) e 15% MoO₃/CeO₂ (d). Em vermelho está representado o sinal do íon m/z = 28 (CO) e em preto, o sinal do íon m/z = 18 (H₂O).

Através da carburacão à temperatura programada podem-se acompanhar os sinais correspondentes à água (m/z = 18) e ao monóxido de carbono (m/z = 28). O sinal

da água representa a redução, como no caso do TPR, e o do monóxido de carbono representa a reação de carburação propriamente dita.

A análise da figura anterior mostra, de forma contrária ao observado por TPR, que durante a carburação do CeO_2 só há um pico de formação de H_2O com máximo localizado a 983 K. Além disso, há um pico de formação de CO com máximo a 1259 K.

De forma semelhante, a Figura 4.14 revela que os picos de formação de H_2O obtidos durante a carburação da amostra 5% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ são diferentes daqueles obtidos durante a redução (Figura 4.6). Enquanto que durante o TPR há a formação nítida de três picos de H_2O , durante o TPC só há a formação de dois, com máximos localizados em 792 e 981 K. Finalmente, chama a atenção o fato de que durante o TPC da amostra 5% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ há a formação de três picos de formação de CO. O primeiro com máximo a 1033 K e, os outros dois, com máximos a 1085 e 1151 K.

Para os precursores com teores de 10 e 15% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$, o perfil de carburação é semelhante ao obtido para a amostra 5% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$, havendo, entretanto, uma ligeira alteração nos valores dos máximos. Porém, no perfil de carburação da amostra 10% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$, há a presença de um pico de redução a 860K que não foi observado nas outras amostras.

A Figura 4.15 mostra o perfil de carburação da amostra 5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, e pode-se notar um pico de formação de água a 999 K, o qual é acompanhado por um pico de formação de CO a 1032 K. Esses picos são característicos das transformações sofridas pelo molibdênio, uma vez que o suporte não sofre reações de redução ou carburação na faixa de temperatura estudada.

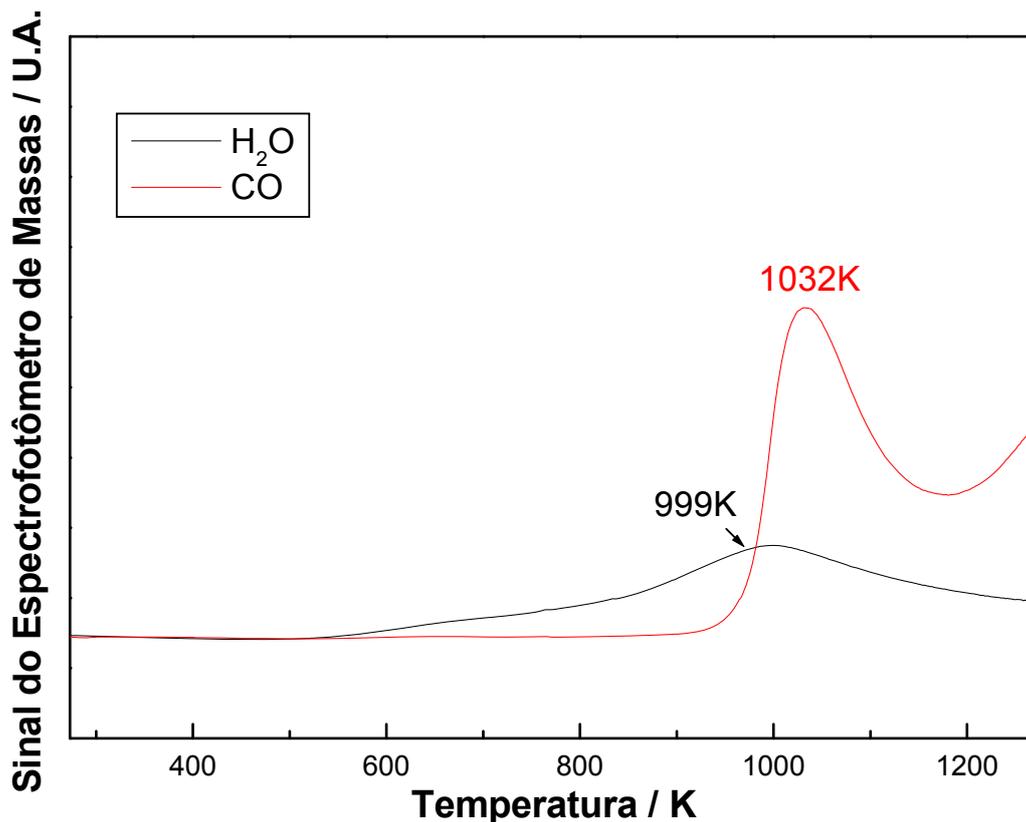


Figura 4.15: Perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante o TPC de 5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em vermelho está representado o sinal do íon $m/z = 28$ (CO) e em preto, o sinal do íon $m/z = 18$ (H_2O).

Já na Figura 4.16 são apresentados os perfis de redução/carburação das misturas físicas 5, 10 e 15% MoO_3 em CeO_2 , assim como os do suporte. A comparação entre os perfis de formação de H_2O e CO obtidos para as misturas físicas $x\%$ $\text{MoO}_3 - \text{CeO}_2$ e as amostras $x\%$ $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ obtidas por impregnação, revela diferenças substanciais. A primeira está relacionada ao fato de que nas misturas físicas não se observa a presença do máximo de formação de água localizado na região 760 – 790 K. Além disso, a presença de dois máximos claramente definidos no perfil de formação de H_2O nas misturas físicas não é observada. Com efeito, enquanto que nas misturas físicas $x\%$ $\text{MoO}_3 - \text{CeO}_2$ o primeiro máximo está presente como um ombro do pico principal, nas amostras $x\%$ $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ preparadas por impregnação os máximos encontram-se perfeitamente definidos.

Por outro lado, a comparação dos perfis de CO obtidos para as amostras x% MoO₃/CeO₂ e para as misturas físicas revela que em ambos os casos há a presença de três máximos perfeitamente definidos, porém localizados em temperaturas diferentes.

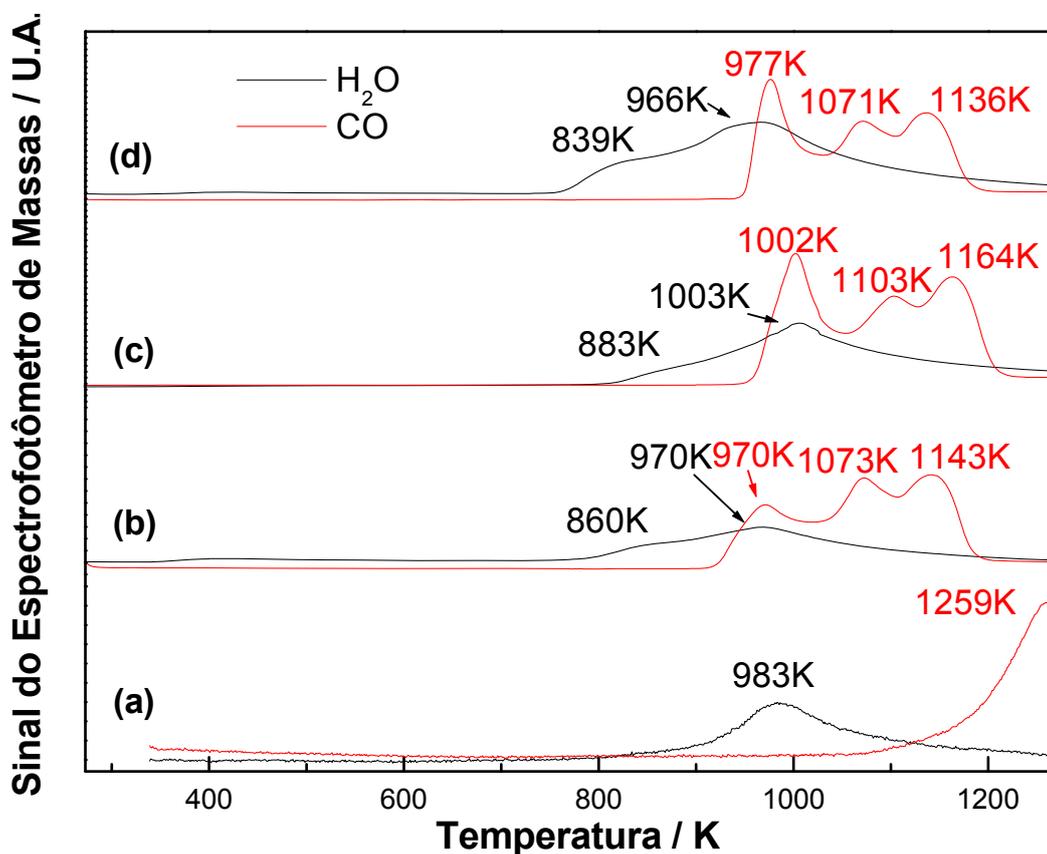


Figura 4.16: Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC de CeO₂ (a), 5% MoO₃ em CeO₂ (b), 10% MoO₃ em CeO₂ (c) e 15% MoO₃ em CeO₂ (d). Em vermelho está representado o sinal do íon m/z = 28 (CO) e em preto, o sinal do íon m/z = 18 (H₂O).

Finalmente, na Figura 4.17 apresenta-se o perfil de carburação da amostra Ce₂(MoO₄)₃, onde se observa a presença de dois picos de formação de água localizados em 819 e 954 K e dois picos de formação de monóxido de carbono, localizados em 1028 e 1096 K.

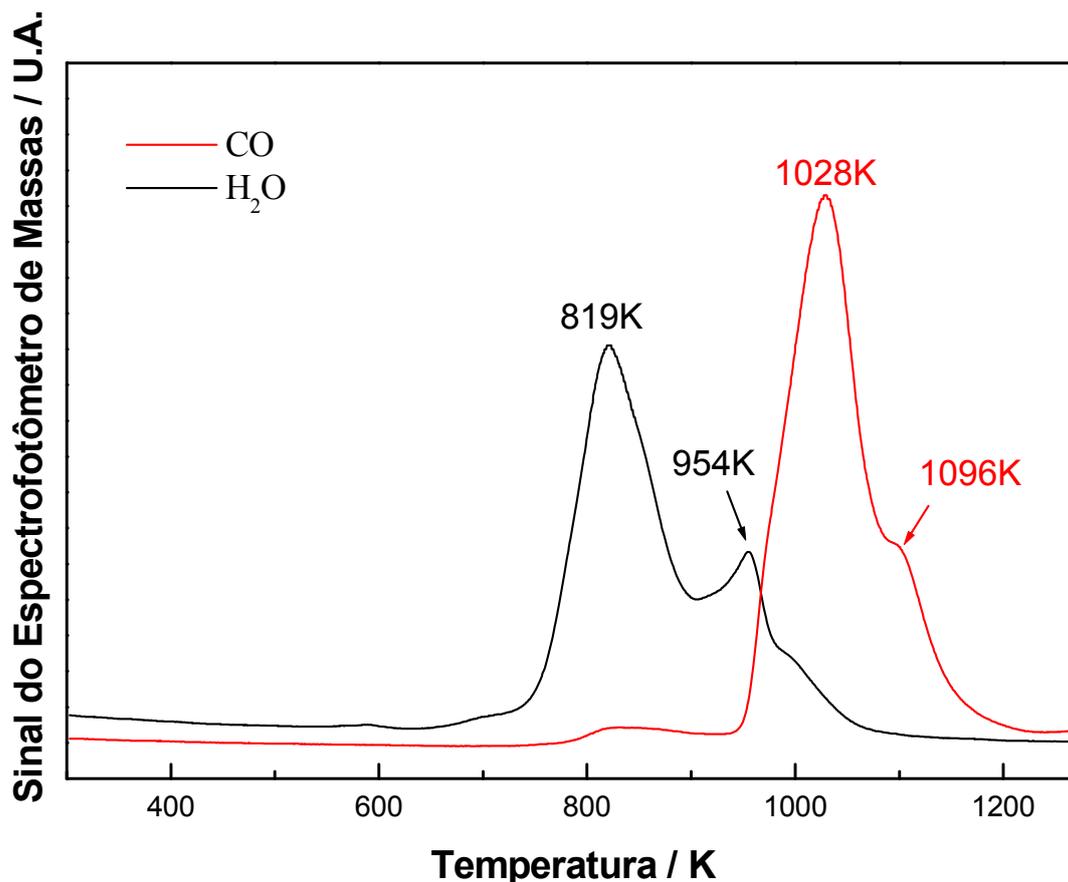


Figura 4.17: Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC de Ce₂(MoO₄)₃. Em vermelho está representado o sinal do íon m/z = 28 (CO) e em preto, o sinal do íon m/z = 18 (H₂O).

4.1.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 4.18 são mostrados os difratogramas referentes aos catalisadores 3.6, 7.3 e 11.1% Mo₂C/CeO₂ na forma passivada, provenientes da carburação a 800 K / 1h das amostras 5, 10 e 15% MoO₃/CeO₂, respectivamente, além do difratograma do suporte carburado e passivado. Da mesma maneira que o observado para as amostras na forma óxido, também para as amostras carburadas e passivadas não se observaram outras difrações que não as correspondentes ao CeO₂.

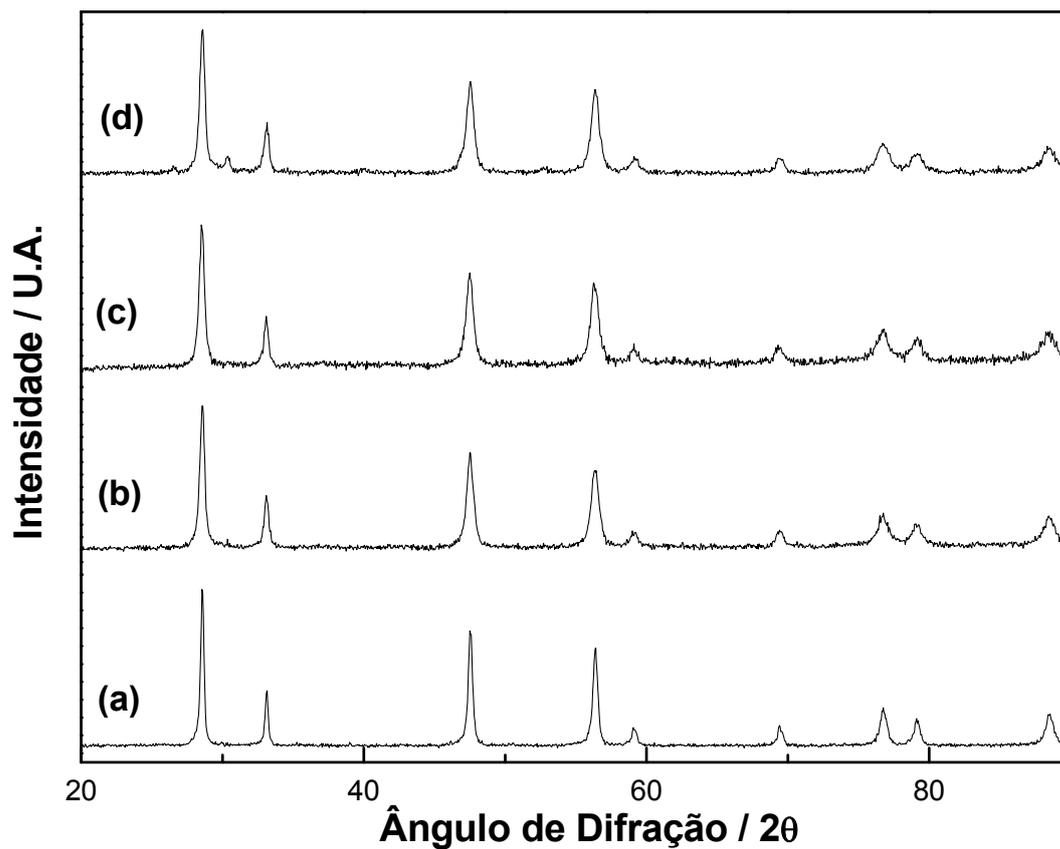


Figura 4.18: Difratoogramas de Raios-X das amostras carburadas e passivadas CeO_2 (a), 3.6% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CeO}_2$ (b), 7.3% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CeO}_2$ (c) e 11.1% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CeO}_2$ (d).

A mesma análise anterior foi realizada para o carbeto suportado em alumina e também neste caso não se observou a presença de difrações correspondentes ao carbeto de molibdênio, conforme pode ser visto na Figura 4.19, onde são visíveis somente as difrações relativas à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

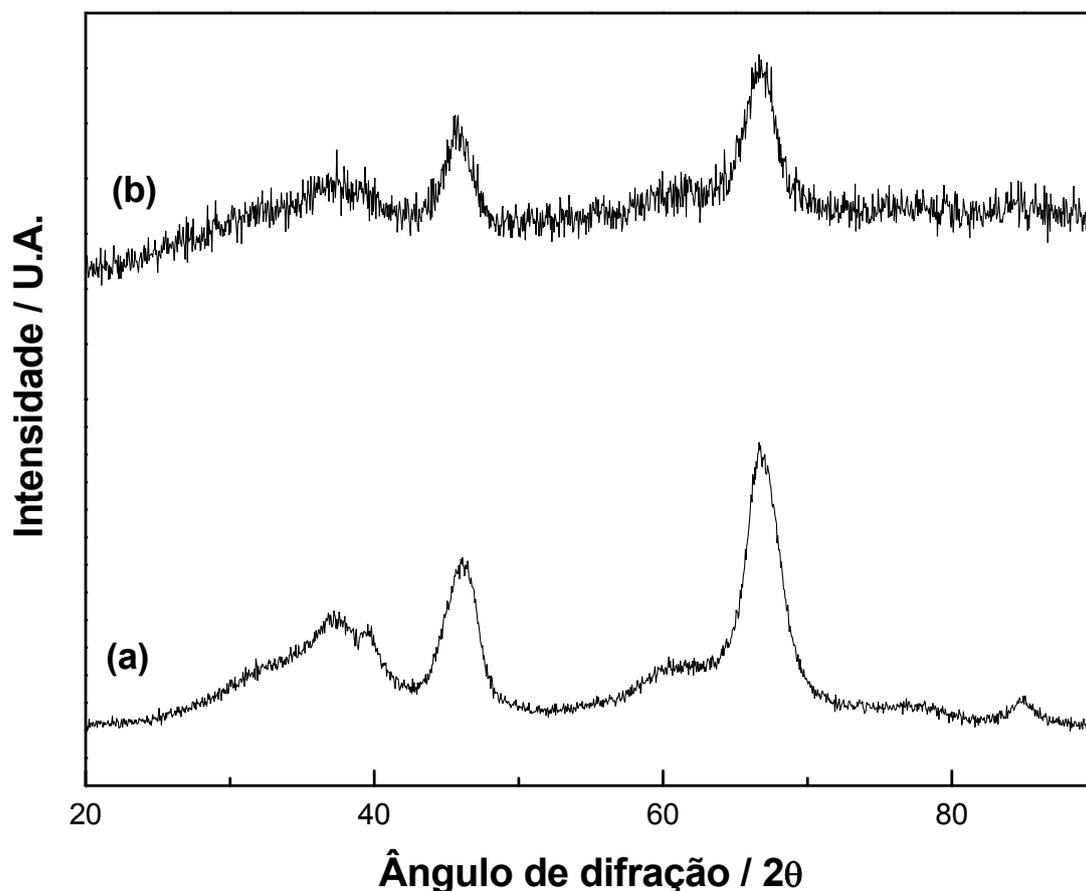


Figura 4.19: Difratogramas de Raios-X de Al_2O_3 (a) e 3.6% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b).

4.1.2.3 Atividade Catalítica

Na Figura 4.20, são apresentadas as curvas de conversão de metano em função do tempo de reação da oxidação parcial do metano para os catalisadores 3,6 e 7,3 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{CeO}_2$, 3,6% $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico, Ce_xMoyCz e para um catalisador de referência 1,5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pode-se observar que no início da reação o catalisador de platina apresenta uma maior conversão (60%) que os demais, porém o mesmo apresenta uma acentuada queda na atividade deste catalisador ao longo das 24 horas de teste, atingindo valores de conversão inferiores aos catalisadores à base de carbeto.

Ao contrário do catalisador 1,5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, os catalisadores obtidos por carburação das amostras $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram estabilidade durante o teste catalítico, sendo que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico apresentaram uma conversão de 18%. Já as amostras provenientes da carburação de 5 e 10% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ e

$Ce_2(MoO_4)_3$ apresentaram uma conversão de 32% ao longo de todo o teste, sem terem apresentado desativação significativa.

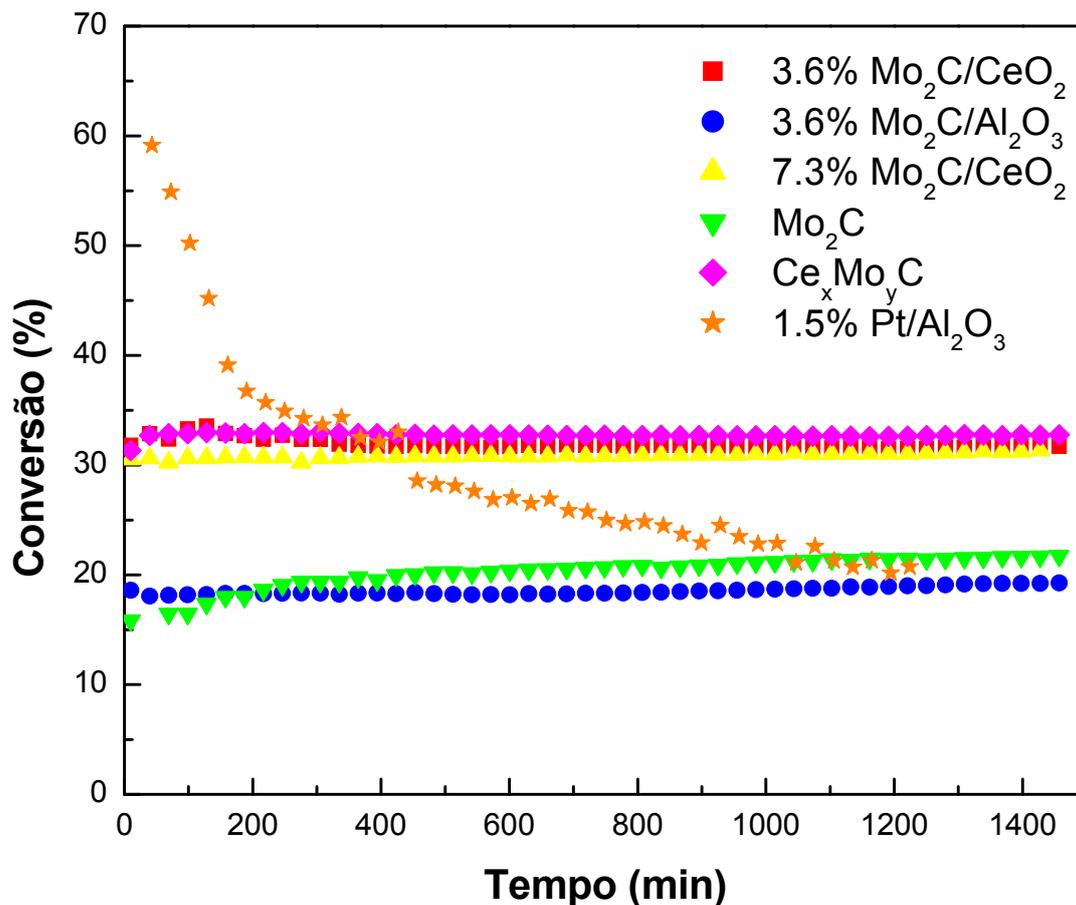


Figura 4.20: Conversão CH_4 em função do tempo para a reação de oxidação parcial do CH_4 (1073 K).

A Figura 4.21 mostra a seletividade a CO para os catalisadores testados e pode-se observar que os catalisadores à base de carbeto apresentam maior seletividade a CO do que o catalisador de platina. Neste caso, a seletividade a CO diminui ao longo do tempo e, para os carbetos, ocorre o inverso, ou seja, há um ligeiro aumento de seletividade no início da reação.

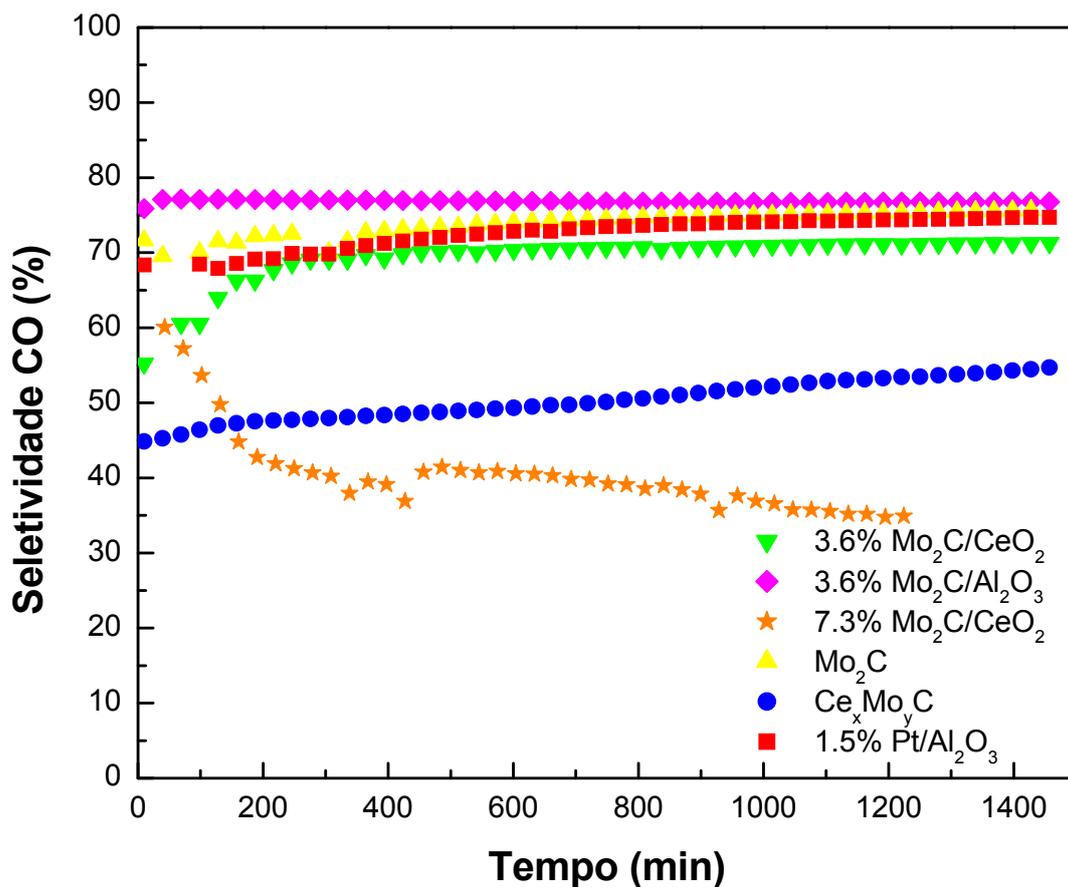


Figura 4.21: Seletividade a CO em função do tempo para a reação de oxidação parcial do CH₄ (1073 K).

A seletividade a CO₂ é apresentada na Figura 4.22. Inversamente ao observado para a seletividade a CO, a seletividade a CO₂ aumenta ao longo do tempo para Pt/Al₂O₃, sendo maior do que para os catalisadores à base de carvão após 200 minutos de reação. Para os carbeto, a seletividade a CO₂ diminui no início da reação.

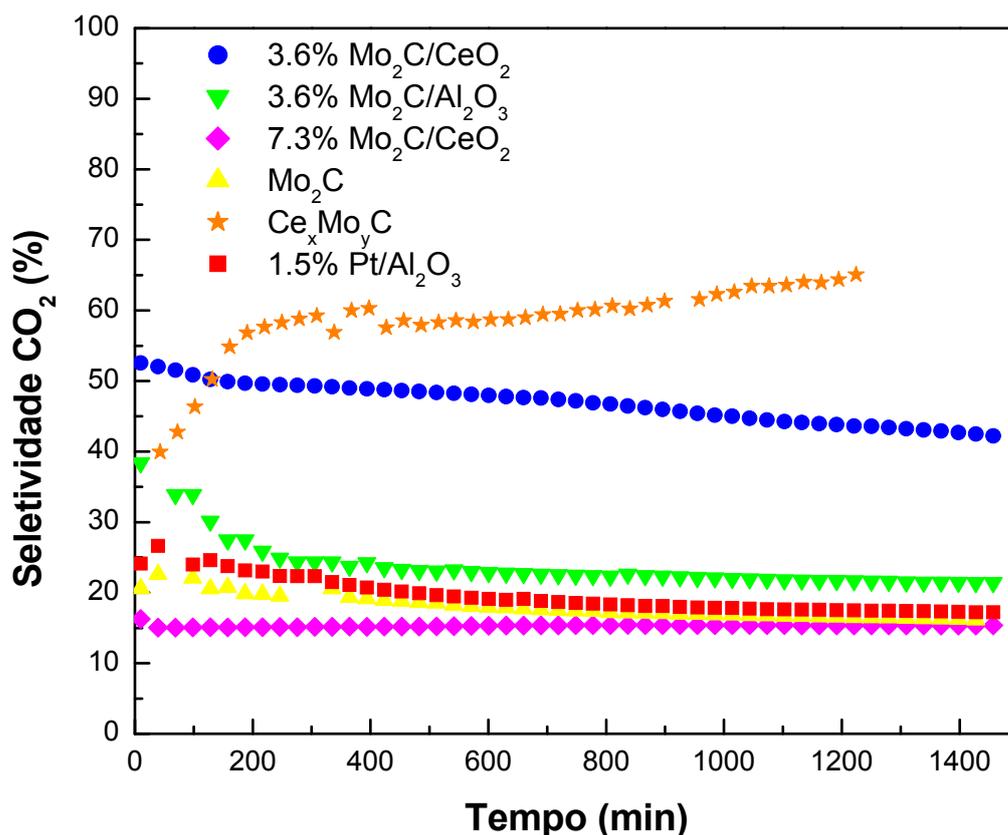


Figura 4.22: Seletividade a CO₂ em função do tempo para a reação de oxidação parcial do CH₄ (1073 K).

A razão H₂/CO para os catalisadores avaliados encontra-se representada no gráfico da Figura 4.23, sendo maior para a platina nos instantes iniciais da reação, mas com queda no seu valor ao longo da reação, fenômeno que provavelmente está associado à desativação do metal nobre, chegando a uma razão próximo de 1 ao final do teste.

Para as amostras de carbeto oriundas de 5 e 10% MoO₃/CeO₂ e Ce₂(MoO₄)₃, a razão H₂/CO está em torno de 0,5, e, para as amostras de carbeto de molibdênio mássico e suportado em alumina, esta razão é menor que 0,2. Estes valores são bem inferiores ao esperado para a oxidação parcial do metano (H₂/CO = 2), porém, esta razão em todos os casos apresenta-se estável ao longo das 24 horas, o que não ocorreu com o catalisador a base de Pt.

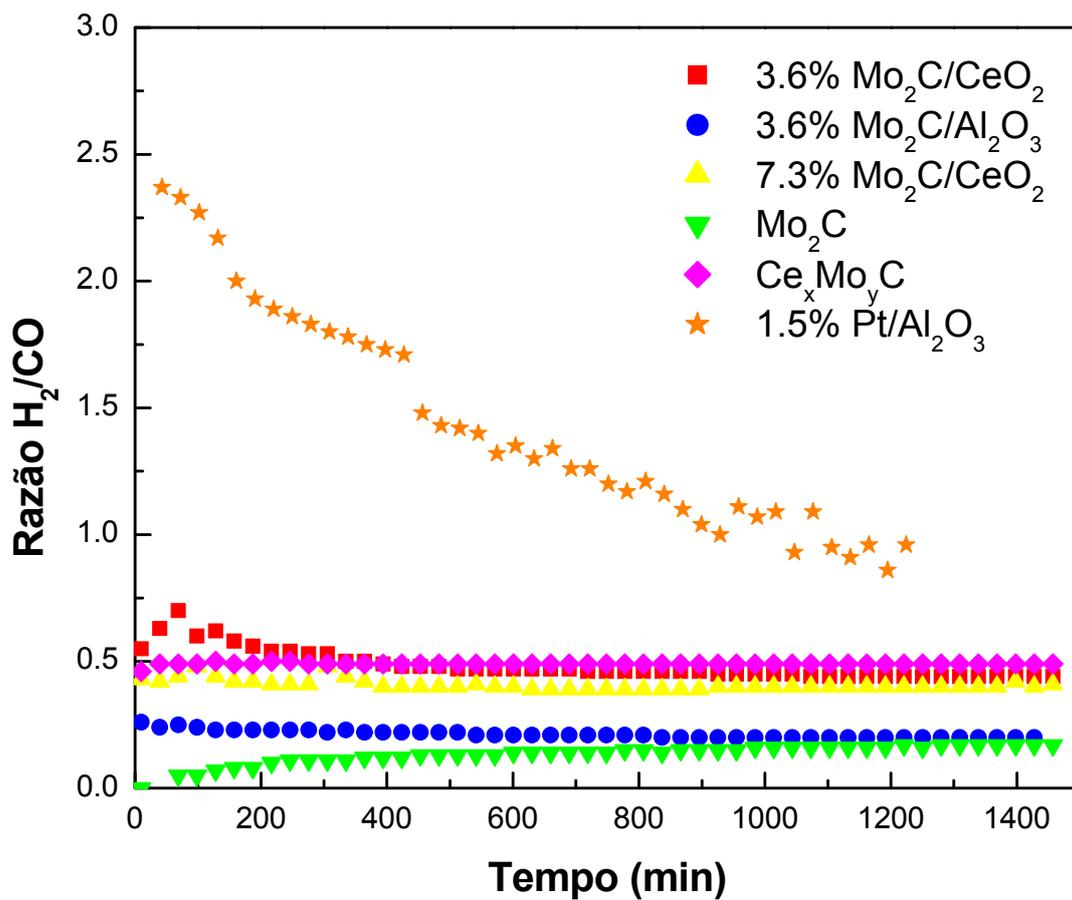


Figura 4.23: Razão H₂/CO em função do tempo para a reação de oxidação parcial do CH₄ (1073 K).

5 DISCUSSÃO

Os resultados de adsorção de N_2 apresentados na Tabela 4.2 mostraram que a céria possui um valor de área específica que pode, em comparação com os suportes tradicionalmente empregados em catálise, ser considerado baixo ($S_g = 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quando se faz a impregnação há uma perda de área, em média, superior a 50%, porém, pelo fato de a céria empregada como suporte não ser mesoporosa, não se pode atribuir o decréscimo da área específica a entupimento e/ou bloqueio de mesoporos, como é comum em outros tipos de suporte. Como no caso das misturas físicas $x\% \text{ MoO}_3 - \text{CeO}_2$ não houve diminuição no valor de S_g da CeO_2 pode-se, então, levantar a hipótese de que algum tipo de interação entre o MoO_3 e o CeO_2 conduziu à diminuição observada. Esse decréscimo da área específica é resultado de um fechamento dos poros inter-partículas devido a interação entre o óxido de molibdênio e o óxido de cério. A natureza dessa interação e o seu impacto sobre a atividade e seletividade dos catalisadores $\beta\text{-Mo}_2\text{C/CeO}_2$ será analisada ao longo desta discussão, em função dos resultados de caracterização química e físico-química anteriormente apresentados.

Comparando-se o difratograma de raios-X do precursor $5\% \text{ MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o do suporte (Figura 4.2), não é possível constatar a presença de MoO_3 . Isto pode ser explicado pelo baixo teor de óxido de molibdênio incorporado a Al_2O_3 com elevada área específica, o que proporciona uma alta dispersão do MoO_3 . Esta hipótese é reforçada pelo resultado de UV-Vis DRS (Figura 4.9) a partir do qual se pode concluir que o molibdênio se encontra em coordenação tetraédrica e depositado sobre o suporte sob a forma de dímeros ou polímeros bidimensionais do tipo MoO_4^{2-} .

Também não foi possível constatar a presença do óxido de molibdênio nas amostras que empregam o CeO_2 como suporte. Os difratogramas de raios-X (Figura 4.1 e 4.18), tanto das amostras na forma óxido quanto na forma carburada, somente apresentam as difrações características da céria o que pode ser explicado por uma das seguintes hipóteses:

- i) O óxido de molibdênio encontra-se altamente disperso no sistema;
- ii) As difrações de CeO_2 são mais intensas do que as de MoO_3 ; ou,

- iii) Ocorreu a formação de um óxido misto de Mo e Ce cujas difrações não são detectáveis, ou a sua intensidade é muito inferior aos picos da céria ou apresenta picos de difração coincidentes com os da céria.

Sabe-se da literatura que, independente do suporte empregado, a formação de uma monocamada de MoO₃ é alcançada quando o teor de Mo é igual a 4 átomos por nm² de área do suporte. A céria empregada como suporte apresenta, conforme reportado na Tabela 4.2, um valor de área específica de 25 m²g⁻¹ e, neste caso, um teor de 1.75% de MoO₃ seria necessário para que houvesse a formação de uma monocamada. Esse teor é muito inferior aos valores empregados, de 5, 10 e 15% de MoO₃. Isso significa dizer que nos catalisadores preparados existiria mais de uma monocamada sobre o suporte. Portanto, o MoO₃ não poderia estar altamente disperso e desta maneira, picos de difração de MoO₃ teriam necessariamente que ser observados por DRX. Sendo assim, a primeira hipótese levantada pode ser descartada.

Para investigar a segunda hipótese, foram preparadas misturas físicas de óxido de molibdênio - óxido de cério contendo os mesmos teores de MoO₃ presentes nas amostras preparadas por impregnação. Em todos os teores foi possível verificar a presença do óxido de molibdênio, sendo que, o aumento do teor de MoO₃ levou a uma diminuição da intensidade das linhas relativas ao óxido de cério. Portanto, as difrações de céria não são mais intensas do que as de óxido de molibdênio e, com isso, a segunda hipótese pode ser eliminada.

De modo a investigar se a terceira das hipóteses é verdadeira, foi feito um DRX *in situ* da mistura física 10% MoO₃ - CeO₂ tendo sido os resultados apresentados na Figura 4.4. Observou-se que, durante o aquecimento, os picos referentes à difração do óxido de molibdênio diminuíram de intensidade e praticamente desaparecem após o período isotérmico de 2 horas a 773 K, enquanto que os picos referentes à céria se mantiveram inalterados. Considerando que este experimento corresponda a uma simulação da etapa de calcinação, pode-se levantar duas hipóteses que poderiam ter ocorrido durante a calcinação:

- i) Uma perda de molibdênio por sublimação do óxido, ou;
- ii) Formação de um óxido misto de cério e molibdênio não detectável por DRX, ou que apresente uma intensidade inferior à da céria, ou que

apresente linhas de difração coincidentes com a céria e, desta forma, não seja visível por DRX.

Como a etapa de calcinação das amostras x% MoO₃/CeO₂ foi conduzida a 773 K e levando em consideração que a sublimação do molibdênio só ocorre em temperaturas superiores a 1029 K, então a hipótese de sublimação do MoO₃ pode ser descartada. Além disso, pela análise de FRX das amostras calcinadas (Tabela 4.1) constatou-se a presença de MoO₃ com teores reais iguais aos nominais o que, obviamente, não aconteceria caso a sublimação tivesse ocorrido.

Em função desses resultados pode-se supor que durante a etapa de calcinação da amostra impregnada tenha ocorrido uma reação do estado sólido entre o MoO₃ e o CeO₂, com conseqüente formação de uma camada do óxido misto cério-molibdênio sobre o suporte, CeO₂. Esquematicamente:

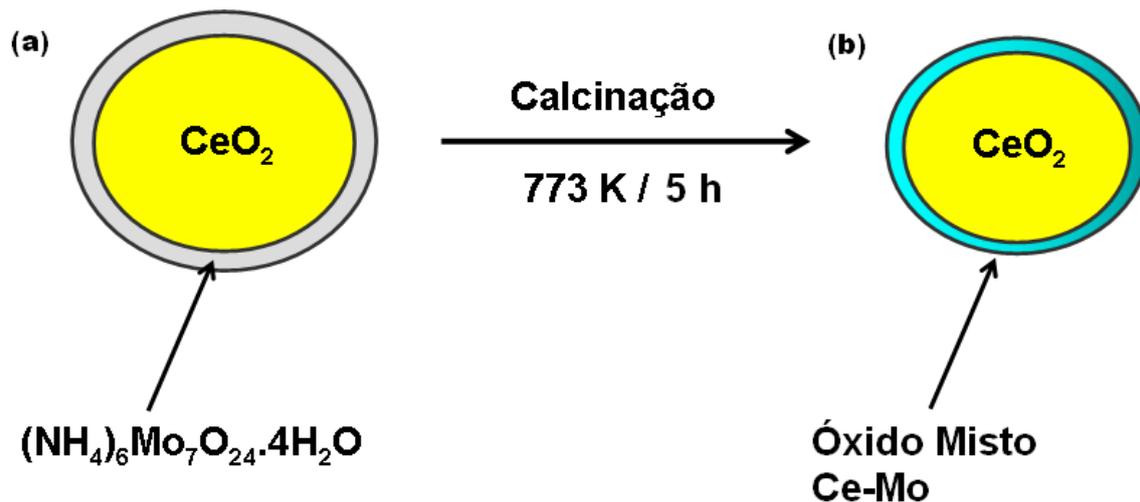


Figura 5.1: Representação esquemática da formação do óxido misto cério-molibdênio durante a calcinação das amostras x% MoO₃/CeO₂. Amostra após a etapa de impregnação (a) e amostra após a etapa de calcinação a 773 K / 5h (b).

Segundo Kuang *et al.* [56], se a razão atômica Ce/Mo em sistemas MoO₃ – CeO₂ for maior do que 2/3, as formas Ce₂(MoO₄)₃ e CeO₂ coexistem. Já para razões atômicas menores do que 2/3, as formas Ce₂(MoO₄)₃ e MoO₃ coexistem. Nas amostras preparadas por impregnação, a razão atômica Ce/Mo é de 15,90, 7,53 e 4,74 para os teores de 5, 10 e 15% de MoO₃, respectivamente. Desde que tais valores são superiores a 2/3, então,

no caso de a reação do estado sólido ter ocorrido durante a etapa de calcinação, as espécies $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ e CeO_2 estariam presentes. A associação entre essas observações e o resultado do TPC da amostra de $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ que será discutido mais adiante, torna plausível a terceira hipótese.

Diante de tais fatos, preparou-se uma amostra mássica $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ empregando-se a metodologia proposta por Kuang *et al.*[56]. Essa amostra apresentou uma baixíssima área específica, $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Seu difratograma de raios-X revelou tratar-se de um composto cristalino e o pico de maior intensidade é coincidente com o pico de maior intensidade da céria. Assim, caso o $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ tenha de fato sido formado durante a etapa de calcinação, a sua presença não poderia ser confirmada somente por DRX devido à coincidência dos picos principais de difração.

A hipótese de que um composto misto de molibdênio e cério tenha se formado durante a calcinação começa a parecer verdadeira quando se analisam os espectros de DRS das amostras x% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$. De fato, nos espectros de DRS dessas amostras observa-se uma banda de absorção em torno de 410 nm, banda essa que não é característica do molibdênio em coordenação octaédrica ou tetraédrica (Figura 4.8). O mesmo não ocorreu com as amostras preparadas por mistura física e a amostra padrão de MoO_3 , que apresentaram a banda de absorção em torno de 320 nm, característica de molibdênio em coordenação octaédrica (Figuras 4.10 e 4.12, respectivamente). Já o DRS da amostra $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ apresentou um máximo de absorção em 255 nm e um ombro em 380 nm. O primeiro corresponde a Mo^{+6} em coordenação octaédrica e, provavelmente, está relacionado à presença de pequenos cristalitos de MoO_3 segregados (não detectados por DRX). O ombro localizado em 380 nm poderia corresponder à coordenação do molibdênio presente no óxido misto e corresponderia à banda observada em 410 nm das amostras preparadas por impregnação, porém deslocado para um menor comprimento de onda.

A fim de se compreender melhor os resultados de UV-vis DRS, as amostras 5 e 10% $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ e $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ foram estudadas por XPS. Os valores de energia de ligação apresentados na Tabela 4.3 estão de acordo com os reportados na literatura [57] e indicam que o molibdênio se encontra presente na superfície de todas as amostras em um estado de oxidação +6. Segundo Barr *et al.* [57], pelo espectro de O 1s é impossível distinguir entre os átomos de oxigênio ligados ao cério e ao molibdênio. No entanto, quando se analisam as energias de ligação associadas ao espectro fotoeletrônico do Ce_{3d}

observam-se diferenças significativas: enquanto que nas amostras 5 e 10% MoO₃/CeO₂ o espectro do cério corresponde ao do γ -Ce₂Mo₃O₁₃, na amostra Ce₂(MoO₄)₃ o espectro corresponde ao α -Ce₂Mo₄O₁₅. Esses resultados confirmam a hipótese de formação de um óxido misto durante a etapa de calcinação e, assim, as amostras obtidas por impregnação são constituídas por γ -Ce₂Mo₃O₁₃ suportado em CeO₂ e não MoO₃ conforme se desejava. Comparando-se as energias de ligação da espécie CeO₂ com os resultados apresentados na Tabela 4.3, fica claro que não há céria na superfície da amostra preparada por impregnação, pois o CeO₂ caracteriza-se por energias de ligação em 881,83, 900,40, 897,90 e 916,25 [57] e esses valores não estão presentes no resultado experimental. Além disso, os resultados de XPS permitem explicar as diferenças observadas nos espectros de DRS: a banda de absorção observada em 410 nm para as amostras x% MoO₃/CeO₂ está relacionada ao Mo⁺⁶ presente no γ -Ce₂Mo₃O₁₃ e o ombro localizado a 380 nm também está relacionado ao Mo⁺⁶, porém em uma diferente coordenação no α -Ce₂Mo₄O₁₅. A diferença na coordenação do molibdênio nos óxidos γ -Ce₂Mo₃O₁₃ e α -Ce₂Mo₄O₁₅ explicaria o deslocamento da banda de absorção de 380 para 410 nm.

Ainda segundo Barr *et al.* [57], a análise do α -Ce₂Mo₄O₁₅ está de acordo com a presença de Ce⁺³, Mo⁺⁶ e O típico de óxido. O pequeno aumento na linha do espectro dos compostos Ce₂Mo₄O₁₅ em 916.5 eV é interpretado como sendo devido a fracos satélites de Ce⁺³ e não pela presença de impurezas Ce⁺⁴, uma vez que o CeO₂ é caracterizado pela energia de ligação em 916,25.

Foram também realizadas as análises de TPR dos precursores suportados em céria, assim como para as misturas físicas preparadas. Analisando a Figura 4.6, primeiramente para o suporte, o primeiro pico de formação de água é atribuído à redução do óxido de cério superficial a 941 K, e o segundo pico a 1252 K pode ser atribuído à redução do CeO₂ a Ce₂O₃.

Para os três teores de precursor, o perfil apresentado é semelhante. Todos apresentam um primeiro pico de formação de água em uma temperatura inferior ao do primeiro pico que ocorre para o suporte. Tal pico provavelmente está associado à redução do óxido misto superficial γ -Ce₂Mo₃O₁₃, mais especificamente a uma transformação Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴. Os outros dois picos de água presentes no TPR dos precursores correspondem aos picos relacionados à redução do suporte como explicado anteriormente. Pode-se observar também que o primeiro pico de redução da amostra

15% MoO₃/CeO₂ ocorre em uma temperatura superior (809 K) aos picos correspondentes das amostras 5 e 10% MoO₃/CeO₂ (747 K e 745 K, respectivamente). Tal fato é devido a maior interação existente entre o Mo e o Ce na amostra de 15% por a mesma apresentar o maior teor de Mo.

Para as misturas físicas, os perfis de TPR foram diferentes daqueles obtidos para as amostras impregnadas, pois não houve a formação de picos de redução claramente definidos, mas sim de um ombro antes do pico principal de redução (Figura 4.7). Isso mostra claramente que as espécies que se reduzem em cada uma das amostras são diferentes. O ombro de redução provavelmente está associado à redução do óxido de molibdênio +6 para +4, *i.e.*, de MoO₃ para MoO₂. Já o pico principal e o segundo ombro estão relacionados à redução da céria.

O perfil de formação de H₂O obtido durante o TPC da amostra 5% MoO₃ / Al₂O₃ (Figura 4.15) apresenta um máximo de formação de água a 999 K, o qual correspondente à redução de MoO₃ para MoO₂. Associado a este pico de formação de H₂O há a presença de um pico de formação de monóxido de carbono a 1032 K e que está associado à etapa de carburação, com a conseqüente formação do carvão de molibdênio, $2 \text{ MoO}_2 + 5 \text{ CH}_4 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C} + 4 \text{ CO} + 10 \text{ H}_2$.

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC do CeO₂ (Figura 4.14) revelam que a formação de água é devido à redução do óxido de cério superficial, como havia ocorrido no TPR. Porém, diferentemente do TPR, no TPC só houve a formação de um pico de água. Além do pico de água, também se tem um pico de formação de CO a 1259 K, o qual pode estar associado ou a um processo de carburação do CeO₂ ou à oxidação parcial do metano presente na mistura carburante 20% (v/v) CH₄ / H₂ que ocorreria com o oxigênio da rede cristalina do CeO₂. Com efeito, é um fato bem conhecido que o CeO₂ pode perder oxigênio da rede, $2 \text{ CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$, e, desta forma, poderia estar promovendo a reação $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{ H}_2$.

De forma semelhante, os TPC das amostras x% MoO₃/CeO₂ apresentaram um pico a menos de formação de água quando comparados com os perfis de TPR. O primeiro pico de formação de H₂O provavelmente está relacionado à redução do molibdênio +6 para +4 na forma de óxido misto. Já o segundo pico pode estar relacionado a uma redução do suporte, ou seja, a redução do óxido de cério superficial. Esse perfil é semelhante nos três catalisadores, à exceção do catalisador 10% MoO₃ /

CeO₂ que apresenta um terceiro pico de redução intermediário a 860 K, possivelmente devido à presença de pequenos cristalinos de γ -Ce₂Mo₃O₁₃ que se encontram em mistura física com o suporte.

Pode-se também observar a presença de três picos de formação de CO para os três catalisadores. O primeiro pico possivelmente está relacionado à formação de um carbeto ou oxicarbeto misto com estequiometria desconhecida Ce_xMo_yC_z ou Ce_xMo_yC_zO_w. Já os outros dois picos podem estar relacionados tanto à oxidação parcial do metano (por reação com o oxigênio da rede), reforma do metano (por reação com a água formada na redução) ou até mesmo uma etapa de carburação do CeO₂, conforme discutido anteriormente. Estudos mais detalhados de carburação teriam que ser efetuados para se poder ter uma conclusão mais definitiva.

Na Figura 4.16, estão presentes os perfis de TPC das misturas físicas. Da mesma forma como ocorreu no TPR, os perfis obtidos diferem dos perfis dos catalisadores, pois não há a formação de dois picos de H₂O claramente definidos, mas sim, há um ombro e um pico principal que ocorreram em temperaturas superiores à observada nas amostras x% MoO₃/CeO₂. O ombro está associado à redução do Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴, e o pico principal de formação de água é devido à redução da céria. Já os picos de formação de CO apresentam-se em número de três e, conforme discutido anteriormente, podem estar associados à carburação do MoO₂ a β -Mo₂C e às reações de oxidação parcial e reforma do metano, a primeira com o oxigênio proveniente da rede da céria e, a segunda, com a água formada durante a etapa de redução.

O TPC da amostra Ce₂(MoO₄)₃ corrobora a hipótese de formação de um óxido misto durante a calcinação. Analisando a Figura 4.17, há um primeiro pico de redução a 819 K, correspondente à redução do molibdênio de +6 para +4, e um segundo pico de menor intensidade, provavelmente referente à redução de pequenos cristalinos que se formaram de CeO₂ durante a preparação desse catalisador. Já o primeiro pico de formação de CO a 1028 K corresponderia à formação do carbeto (ou oxicarbeto) Ce_xMo_yC_z (Ce_xMo_yC_zO_w) sendo que o ombro a 1096 K poderia estar associado à oxidação parcial ou reforma do metano conforme já discutido.

Uma série de resultados da literatura mostra que para que haja a transformação total óxido → carbeto deve-se empregar como temperatura mínima de carburação aquela onde ocorreu o máximo de formação de CO durante o TPC [60-62]. Assim, a

partir da análise dos perfis de TPC obtidos durante a carburação das amostras x% MoO₃/CeO₂ conclui-se que a temperatura de carburação empregada (1073 K) foi suficiente para que houvesse a formação de carvão. Assim, em função desses resultados, as amostras foram carburadas a 1073 K por uma hora antes do teste de avaliação catalítica.

A avaliação catalítica da amostra de referência (1.5% Pt/Al₂O₃ Figura 4.20) revelou que no início da reação a mesma apresentava uma conversão inicial de cerca de 60%. Porém, ao longo da reação, houve uma forte desativação que provavelmente ocorreu devido à formação de depósitos de carbono sobre a fase ativa do catalisador.

Sabe-se que a oxidação parcial do metano em catalisador de platina ocorre de acordo com as reações:



Como houve formação de depósitos de carbono sobre o sítio ativo, as reações (5.2) e (5.3) foram inibidas, o que levou a um aumento da seletividade a CO₂ e uma diminuição da seletividade a CO durante o teste, conforme pode ser verificado nas Figuras 4.21 e 4.22.

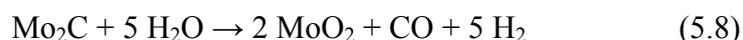
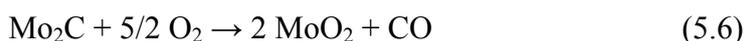
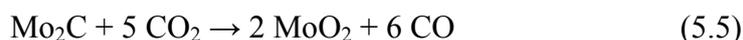
Já as amostras 5 e 10% MoO₃/CeO₂ na forma carburada apresentaram uma menor conversão inicial (32%), porém permaneceram constante ao longo das 24 horas de teste. O mesmo perfil foi obtido para o catalisador mássico Ce₂(MoO₄)₃ na forma carburada que apresentou a mesma conversão, seletividades a CO e CO₂ e razão H₂/CO. Este fato corrobora a hipótese da formação do óxido misto de Ce e Mo na superfície dos catalisadores preparados por impregnação, durante a etapa de calcinação, já que tanto o catalisador mássico de óxido misto e os preparados por impregnação apresentaram atividades e seletividades idênticas.

A amostra de 5% MoO₃/Al₂O₃ apresentou, na forma carburada, uma conversão menor do que as amostras suportadas em céria (18%), mas também neste caso a conversão de metano se manteve estável ao longo das 24 horas. Interessantemente, a

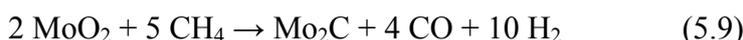
conversão e seletividades obtidas para o catalisador 5% MoO₃/Al₂O₃ na forma carburada foram idênticas às apresentadas pelo Mo₂C mássico, indicando que no caso da amostra suportada houve realmente a formação de Mo₂C.

A estabilidade observada em todas as amostras de carbeto, seja ele de molibdênio ou misto, provavelmente ocorre devido à recarburização do óxido do metal ao longo da reação. Ou seja, durante a reação, o carbeto é oxidado e volta à forma óxido. Porém, o óxido formado reage com o metano presente na corrente reacional, refazendo a fase ativa do catalisador – o carbeto, pois as condições reacionais são as mesmas da formação de carbeto (temperatura e a presença do reagente necessário – CH₄). Por isso, não é possível notar uma desativação dessas amostras.

Segundo York [2], o O₂, CO₂ e a H₂O podem reagir com a superfície dos carbetos, gerando vacâncias e espécies oxidadas segundo as seguintes reações:



Depois de oxidado, o molibdênio retorna a sua forma de carbeto reagindo com o metano presente na corrente reacional, de acordo com a reação:



As reações (5.5) a (5.9) ocorrem em paralelo a reação de oxidação parcial do metano, (5.13):



Para o carbeto misto de molibdênio e cério, um mecanismo de oxidação / recarburização semelhante ao descrito acima poderia estar ocorrendo, porém, como a estequiometria desse carbeto não é conhecida, as reações não podem ser descritas.

Analisando a Figura 4.23, observa-se uma razão H_2/CO menor que 1 para todas as amostras contendo carvão como fase ativa testadas. Esta baixa razão poderia indicar a ocorrência de outras reações em paralelo, uma vez que, qualquer que sejam as combinações feitas das reações (5.9) a (5.13) com uma ou mais de uma reação das listadas em (5.5) a (5.8), a razão obtida sempre é maior ou igual a 1. Sendo assim, pode-se levantar a hipótese de que essa reação em paralelo seja a reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water-gas shift*), uma vez que essa reação é favorecida termodinamicamente a alta temperatura:



Por essa reação, verifica-se que existe um consumo de hidrogênio e uma produção de monóxido de carbono, o que levaria, no caso dos carvões, a uma diminuição da razão H_2/CO . Mais ainda, analisando a Figura 4.21, observa-se um aumento na seletividade a CO ao longo do tempo. Tal fato está de acordo com a reação (5.14) por ser o CO produto da reação. Também, pela Figura 4.22, observa-se uma diminuição na seletividade a CO_2 ao longo do tempo, que é consumido pela reação (5.14).

De modo a verificar se a hipótese de ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água estaria ocorrendo, um experimento adicional foi efetuado empregando-se a amostra 5% MoO_3/CeO_2 na forma carburada sendo o resultado obtido apresentado na Figura 5.2. Pode-se observar uma elevada conversão do CO_2 e H_2 se comparada à conversão obtida do metano na oxidação parcial. Isto indica que realmente essa hipótese levantada deve estar ocorrendo e, por isso, a razão H_2/CO é baixa para esse sistema.

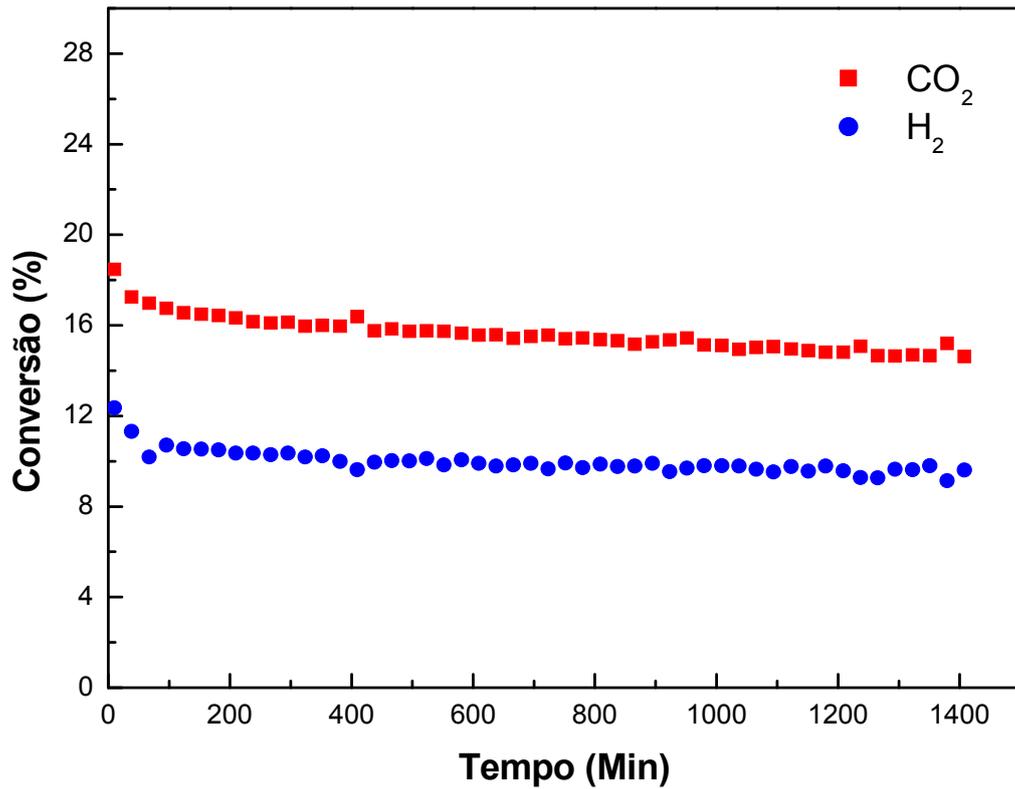
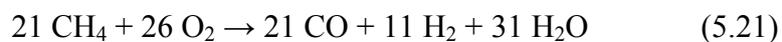
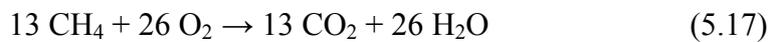
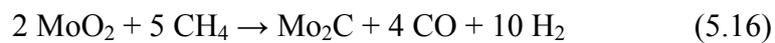
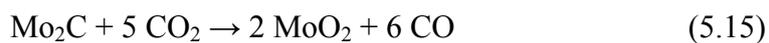


Figura 5.2: Conversão CO₂ e H₂ em função do tempo para a reação reversa de deslocamento gás-água (1073 K).

Portanto, provavelmente, é o seguinte conjunto de reações que está ocorrendo no sistema reacional em estudo:



A reação (5.21) fornece uma razão H₂/CO igual a 0,52, valor correspondente ao obtido experimentalmente para os catalisadores carbeto.

Sendo assim, para as amostras $Ce_xMo_yC_z$, há uma maior atividade e maior razão H_2/CO do que para as amostras Mo_2C . Portanto, o carbeto misto se mostrou mais ativo para a oxidação parcial do metano e menos ativo na reação reversa de shift, conduzindo a melhores resultados comparados aos do carbeto de molibdênio.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Mediante os resultados obtidos pelas análises químicas e físico-químicas das amostras preparadas, pode-se concluir que o método de preparação do catalisador x% MoO₃/CeO₂ por impregnação conduziu a formação de um óxido misto de Ce e Mo – Ce₂(MoO₄)₃ – sobre a superfície da céria.

Por XPS foi possível constatar que enquanto que a espécie formada na superfície das amostras x% MoO₃/CeO₂ foi γ -Ce₂Mo₃O₁₃, para a amostra Ce₂(MoO₄)₃ mássica houve a formação de uma espécie do tipo α -Ce₂Mo₄O₁₅. Pelo fato dos picos de difração de raios-X do Ce₂(MoO₄)₃ serem coincidentes com os do CeO₂ não foi possível constatar a presença do óxido misto nos difratogramas de raios-X das amostras preparadas por impregnação. Mais ainda, a estrutura desses óxidos mistos levou a bandas de absorção no UV-Vis (DRS) incomuns para o Mo.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram uma estabilidade durante as 24 horas de teste para todos os carbetos. Porém, o carbetto misto de molibdênio e cério apresentou uma melhor performance do que o carbetto de molibdênio, pois sua conversão foi mais elevada, assim como a razão H₂/CO.

Diante dos resultados obtidos, seria interessante a realização de um estudo mais aprofundado para se entender como ocorre a cinética da oxidação parcial do metano nos catalisadores preparados por impregnação e para se conhecer a estequiometria das reações. Também seria interessante testar os catalisadores em presença de enxofre para que se veja se a estabilidade se mantém, tendo em vista que é uma característica típica de carbetos não desativar na presença de enxofre.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATTOS, L. V., OLIVEIRA, E. R. de, RESENDE, P. D., NORONHA, F. B., PASSOS, F. B., “Partial Oxidation of Methane on Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts”, **Catalysis Today**, v.77, pp. 245-256, 2002.
- [2] PASSOS, F. B., OLIVEIRA, E. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., “Effect of the Support on the Mechanism of Partial Oxidation of Methane on Platinum Catalysts”, **Catalysis Letters**, v.110, nos.3-4, pp.261-267, 2006.
- [3] MATTOS, L. V., RODINO, E., RESASCO, D. E., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B., “Partial Oxidation and CO₂ Reforming of Methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts”, **Fuel Processing Technology**, v. 83, pp. 147-161, 2003.
- [4] UTUMI, F. H., **Célula a Combustível**, <http://www.ebah.com.br/on/download/2354/faculdade/engenharia-mecanica/celula-a-combustivel.ppt>, acesso em: 06/03/2008.
- [5] DA SILVA, V. L. S. T., **Síntese e Avaliação Catalítica de NbC**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.
- [6] WILLIAMS, A. R., **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v.81, pp. 168, 1983.
- [7] YORK, A. P. E., XIAO, T., GREEN, M. L. H., “Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas”, **Topics in Catalysis**, v.22, nos. 3-4, pp. 345-358, 2003.
- [8] EBERHART, M. E., MACLAREN, J. M., em: **The Chemistry of the Transition Metal Carbides and Nitrides**, ed. S. T. Oyama (Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996), cap.5.
- [9] FURIMSKY, E., “Metal Carbides and Nitrides as Potential Catalysts for Hydroprocessing”, **Applied Catalysis A**, v. 240, pp. 1-28, 2003.
- [10] DARUJATI, A. R. S., THOMSON, W. J., “Stability of Supported and Promoted-Molybdenum Carbide Catalysts in Dry-Methane Reforming”, **Applied Catalysis A: General**, v.296, no.2, pp.139-147, 2005.
- [11] BRUNGS, A. J., YORK, A. P. E., GREEN, M. L. H., “Comparison of the Group V and VI Transition Metal Carbides for Methane Dry Reforming and Thermodynamic

- Prediction of Their Relative Stabilities”, **Catalysis Letters**, v.57, nos.1-2, pp.65-69, 1999.
- [12] LIANDER, H., **Trans. Faraday Soc.**, v.25, pp. 462, 1929.
- [13] PADOVANI, C., e FRANCHETTI, P., **Giorn. Chem. Ind. Appl. Catal.**, v.15, pp.429, 1933.
- [14] PRETTRE, M., EICHNER, Ch., PERRIN, M., “The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen”, **Transactions of the Faraday Society**, v.42, pp.335-340, 1946.
- [15] MALLENS, E. P. J., HOEBINK, J. H. B. J., MARIN, G. B., “An Investigation of the Oxygen Pathways in the Oxidative Coupling of Methane over MgO-based Catalysts”, **Journal of Catalysis**, v.160, no.2, pp.222-234, 1996.
- [16] REYNIERS, M. F., SMET, C. R. H. de, MENON, P. G., MARIN G.B., “Catalytic Partial Oxidation Part I”, **Cattech**, v. 6, no. 4, pp. 140-149, 2002.
- [17] HICKMAN, D. A., SCHMIDT, L. D., “Production of Syngas by Direct Catalytic-Oxidation of Methane”, **Science**, v.259, pp. 343-346, 1993.
- [18] HICKMAN, D. A., SCHMIDT, L. D., em: **Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane Over Monoliths**, eds. S. T. Oyama e J.W. Hightower, ACS, v.523, pp.416, 1993.
- [19] HICKMAN, D. A., HAUPFEAR, E. A., SCHMIDT, L. D., “Synthesis Gas-Formation by Direct Oxidation of Methane over Rh Monoliths”, **Catalysis Letters**, v.17, nos.3-4, pp.223-237, 1993.
- [20] HICKMAN, D. A., SCHMIDT, L. D., “Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh Surfaces – High Temperature Reactor Simulations”, **AIChE Journal**, v.39, no.7, pp.1164-1177, 1993.
- [21] WANG, D., DEWAELE, O., GROOTE, A. M. de, FROMENT, G. F., “Reaction Mechanism and Role of the Support in the Partial Oxidation of Methane on Rh/Al₂O₃”, **Journal of Catalysis**, v.159, no.2, pp.418-426, 1996.
- [22] HUSZAR, K., RACZ, G., SZEKELY, G., “Investigation of Partial Catalytic Oxidation of Methane .1. Conversion Rates in a Single-grain Reactor”, **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, v.70, no.4, pp.287, 1971.

- [23] GAVALAS, G. R., PHICHITKUL, C., VOECKS, G. E., "Structure and Activity of NiO/ α -Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ calcined at High-Temperatures .2. Activity in the Fuel-Rich Oxidation of Methane", **Journal of Catalysis**, v.88, no.1, pp.65-72, 1984.
- [24] DISSANYAKE, D., ROSYNEK, M. P., KHARAS, K. C. C., LUNSFORD, J. H., "Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a Ni/Al₂O₃ Catalyst", **Journal of Catalysis**, v.132, pp.117-127, 1991.
- [25] RUCKENSTEIN, E., HU, Y. H., "Methane Partial Oxidation Over NiO/MgO Solid Solution Catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v.183, no.1, pp.85-92, 1999.
- [26] HU, Y. H., RUCKENSTEIN, E., "Catalyst Temperature Oscillations During Partial Oxidation of Methane", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.37, no.6, pp.2333-2335, 1998.
- [27] SANTOS, A., MENENDEZ, M., MONZON, A., SANTAMARIA, J., MIRO, E. E., LOMBARDO, E. A., "Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Fluidized Bed Reactor Using MgO-Based Catalysts", **Journal of Catalysis**, v.158, no.1, pp.83-91, 1996.
- [28] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., PRABHAKAR, B., MAMMAN, A. S., "Partial Oxidation of Methane to CO and H₂ Over Nickel and/or Cobalt Containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ Catalysts", **Fuel**, v.77, no.15, pp.1803-1807, 1998.
- [29] SLAGTERN, A., OLSBYE, U., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas using La-M-O Catalysts", **Applied Catalysis A Gen.**, v.110, no.1, pp. 99-108, 1994.
- [30] SLAGTERN, A., SWAAN, H. M., OLSBYE, U., DAHL, I. M., MIRODATOS, C., "Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni-, Co- and Fe-based Catalysts", **Catalysis Today**, v.46, nos.2-3, pp. 107-115, 1998.
- [31] ASHCROFT, A. T., CHEETHAM, A. K., FOORD, J. S., GREEN, M. L. H., GREY, C. P., MURRELL, A. J., VERNON, P. D. F., "Selective Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Transition-Metal Catalysts", **Nature**, v.344, no.6264, pp.319-321, 1990.
- [32] VERNON, P. D. F., GREEN, M. L. H., CHEETHAM, A. K., ASHCROFT, A. T., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", **Catalysis Letters**, v.6, no.2, pp.181-186, 1990.

- [33] VERNON, P. D. F., GREEN, M. L. H., CHEETHAM, A. K., ASHCROFT, A. T., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as an Oxidizing-Agent for Methane Conversion", **Catalysis Today**, v.13, nos.2-3, pp.417-426, 1992.
- [34] TSANG, S. C., CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., "Recent Advances in the Conversion of Methane to Synthesis Gas", **Catalysis Today**, v.23, no.1, pp.3-15, 1995.
- [35] CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., TSANG, S. C., YORK, A. P. E., ASHCROFT, A. T., BATTLE, P. D., "A Study of Carbon Deposition on Catalysts During the Partial Oxidation of Methane", **Catalysis Letters**, v.22, no.4, pp.299-305, 1993.
- [36] CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., YORK, A. P. E., BRUNGS, A. J., MARQUES-ALVAREZ, C., SLON, J., TSANG, S. C., "New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide", **Journal of Catalysis**, v.180, no.1, pp.85-100, 1998.
- [37] BRUNGS, A. J., YORK, A. P. E., GREEN, M. L. H., "Comparison of the Group V and VI Transition Metal Carbides for Methane Dry Reforming and Thermodynamic Prediction of Their Relative Stabilities", **Catalysis Letters**, v.57, nos.1-2, pp.65-69, 1999.
- [38] CHOUDHARY, V. R., MAMMAN, A. S., SANSARE, S. D., "Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/MgO at Low-Temperatures", **Angewandte Chemie-International Edition**, v.31, no.9, pp. 1189-1190, 1992.
- [39] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., RANE, V. H., "Low-Temperature Catalytic Selective Partial Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/Yb₂O₃", **Journal of Physical Chemistry**, v.96, no.22, pp.8686-8688, 1992.
- [40] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., PRABHAKAR, B., "Nonequilibrium Oxidative Conversion of Methane to CO and H₂ with High Selectivity and Productivity over Ni/Al₂O₃ at Low Temperatures", **Journal of Catalysis**, v.139, pp.326-328, 1993.
- [41] CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., RAJPUT, A. M., "Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Unreduced NiO-Rare Earth Oxide Catalyst", **Catalysis Letters**, v.22, no.4, pp.289-297, 1993.

- [42] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., PRABHAKAR, B., "Low-Temperature Oxidative Conversion of Methane to Syngas over NiO-CaO Catalyst", **Catalysis Letters**, v.15, no.4, pp.363-370, 1992.
- [43] CHOUDHARY, V. R., SANSARE, S. D., MAMMAN, A. S., "Low-Temperature Selective Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen Over Cobalt-MgO Catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v.90, no.1, pp.L1-L5, 1992.
- [44] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., RANE, V. H., "Low-Temperature Oxidative Conversion of Methane to Synthesis Gas Over Co Rare-Earth-Oxide Catalysts", **Catalysis Letters**, v.16, no.3, pp.269-272, 1992.
- [45] CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., RAJPUT, A. M., "Beneficial Effects of Cobalt Addition to Ni-Catalysts for Oxidative Conversion of Methane to Syngas", **Applied Catalysis A: General**, v.162, pp.235-238, 1997.
- [46] CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A. M., PRABHAKAR, B., MAMMAN, A. S., "Partial Oxidation of Methane to CO and H₂ Over Nickel and/or Cobalt Containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ Catalysts", **Fuel**, v.77, no.15, pp.1803-1807, 1998.
- [47] SANTOS, A. C. S. F., DAMYANOVA, S., TEIXEIRA, G. N. R., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., PASSOS, F. B., BUENO, J. M. C., "The Effect of Ceria Content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts in the Partial Oxidation of Methane", **Applied Catalysis A: General**, v.290, pp.123-132, 2005.
- [48] OTSUKA, K., WANG, Y., SUNADA, E., YAMANAKA, I., "Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide", **Journal of Catalysis**, v.175, pp.152-160, 1998.
- [49] HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A. G., YORK, A. P. E., SUZUKI, K., YASUDA, H., TAKEHIRA, K., **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl., v.35, pp.192, 1996.
- [50] HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., ANDERSEN, A. P. E., SUZUKI, K., YASUDA, H., TSUNODA, T., HAMAKAWA, S., A. G., YORK, YOON, Y. S., SHIMIZU, M., TAKEHIRA, K., "Sustainable Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ Catalyst Prepared *in situ* for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", **Applied Catalysis A: Gen.**, v.149, no.2, pp.391-410, 1997.

- [51] BOROWIECKI, T., "Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons; Size of Crystallites and Resistance to Coking", **Applied Catalysis**, v.4, no.3, pp.223-231, 1982.
- [52] BASILE, F., BASINI, B. L., D'AMORE, M., FORNASARI, G., GUARINONI, A., MATTEUZZI, D., PIERO, G. DEL, TRIFIRO, F., VACCARI, A., "Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features", **Journal of Catalysis**, v.173, no.2, pp.247-256, 1998.
- [53] PROVENDIER, H., PETIT, H. C., ESTOURNES, C., LIBS, S., KIENNERMANN, A., "Stabilisation of Active Nickel Catalysts in Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Iron Addition", **Applied Catalysis A Gen.**, v.180, nos.1-2, pp.163-173, 1999.
- [54] MING, Q., DICKMAN, A. L., STEPHENS, R., **Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar**, Miami Beach, EUA, pp.586, 2003.
- [55] MAWDSLEY, J., KRAUSE, T., KOPASZ, D. J. L., AHMED, S., RALPH, J., MILLER, L., LIAO, H. K., **Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar**, Miami Beach, EUA, pp.918, 2003.
- [56] OYAMA, S. T., SCHLATTER, J. C., METCALFE, J. E., LAMBERT Jr., J. M., "Preparation and Characterization of Early Transition-Metal Carbides and Nitrides", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.27, no.9, pp.1639-1648, 1988.
- [57] OYAMA, S. T., "Preparation and Catalytic Properties of Transition-Metal Carbides and Nitrides", **Catalysis Today**, v.15, no.2, pp.179-200, 1992.
- [58] KUANG, W., FAN, Y., CHEN, Y., "Catalytic Properties of Ultrafine Molybdenum-Cerium Oxide Particles Prepared by the Sol-gel Method", **Catalysis Letters**, v.50, pp. 31-35, 1998.
- [59] BARR, T. L., FRIES, C. G., CARIATI, F., BART, J. C. J., GIORDANO, N., "A Spectroscopic Investigation of Cerium Molybdenum Oxides", **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, pp. 1825-1829, 1983.
- [60] LEE, J. S., OYAMA, S.T., BOUDART, M., "Molybdenum Carbide Catalysts. 1. Synthesis of Unsupported Powders", **Journal of Catalysis**, v. 106, no. 1, pp. 125-133, 1987.

[61] DA SILVA, V. L. S. T., SCHMAL, M., OYAMA, S. T., “Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics and Solid-State Transformation Mechanism”, **Journal of Solid State Chemistry**, v.123, no.1, pp. 168-182, 1996.

[62] DA SILVA, V. L. S. T., SCHMAL, SCHWARTZ, V. *et al.*, “Synthesis of a Mo/Nb Mixed Carbide”, **Journal of Materials Research**, v. 13. no. 7, pp. 1977-1988, 1998.

APÊNDICE A

A.1 Cálculo da conversão do metano na oxidação parcial

A conversão foi calculada baseada nas frações mássicas do metano antes e durante a reação. Para isso, foram calculadas todas as massas dos compostos envolvidos na reação a partir do número de mol do composto medido pelo cromatógrafo. Em seguida, calculou-se as respectivas frações mássicas de cada componente. Abaixo estão expressas as equações para o cálculo das massas de cada componente, da massa total e da fração mássica de cada componente.

$$M_{CH_4} = N_{CH_4} * 16$$

$$M_{O_2} = N_{O_2} * 32$$

$$M_{H_2} = N_{H_2} * 2$$

$$M_{CO} = N_{CO} * 28$$

$$M_{CO_2} = N_{CO_2} * 44$$

$$M_{C_2H_4} = N_{C_2H_4} * 28$$

$$M_{C_2H_6} = N_{C_2H_6} * 30$$

$$M_{H_2O} = ((M_{O_2o} - M_{O_2i}) - (N_{CO} * 16 + N_{CO_2} * 32)) * \frac{18}{16}$$

$$M_{Total} = \sum M_i$$

$$F_i = \frac{M_i}{M_{Total}}$$

M_i é a massa de cada componente especificado pelo índice;

N_i é o número de mol de cada componente especificado pelo índice;

M_{Total} é o somatório das massas; e,

F_i é a fração mássica de cada componente.

O valor da conversão para cada injeção no cromatógrafo foi calculado pela seguinte fórmula:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4^o} - F_{CH_4^i}}{F_{CH_4^o}} * 100$$

X_{CH_4} é a conversão de metano na oxidação parcial em percentagem;

$F_{CH_4^o}$ é a fração mássica do metano antes da reação (foram realizados 3 testes brancos para se determinar a massa média de metano e oxigênio iniciais); e,

$F_{CH_4^i}$ é o fração mássica de metano a cada injeção.

A.2 Cálculo da razão H₂/CO

A razão H₂/CO foi calculada pela seguinte fórmula:

$$R = \frac{N_{H_2}}{N_{CO}}$$

R é a razão H₂/CO.

A.3 Cálculo das seletividades a CO e CO₂

A seletividade a CO foi obtida da seguinte forma:

$$S_{CO} = \frac{M_{CO}/28}{M_{CO}/28 + M_{CO_2}/44 + M_{C_2H_4}/28 + M_{C_2H_6}/30} * 100$$

S_{CO} é a seletividade a CO em percentagem.

A seletividade a CO₂ foi calculada de forma análoga:

$$S_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}/44}{M_{CO}/28 + M_{CO_2}/44 + M_{C_2H_4}/28 + M_{C_2H_6}/30} * 100$$

S_{CO_2} é a seletividade a CO₂ em percentagem.