

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO SOBRE
CATALISADORES DE PALÁDIO**

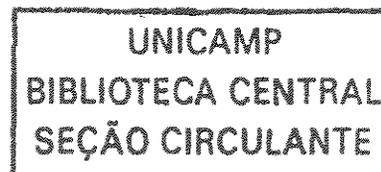
JOÃO BATISTA OLIVEIRA DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. GUSTAVO PAIM VALENÇA

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas-SP

Janeiro/2003



Nº CHAMADA TUNICAMP
Sa59o
V _____ EX _____
TOMBO PDI 52523
PRD 16-124103
C _____ D X _____
PREÇO 8811,00
DATA 13/03/02
Nº CPD _____

CM001B0491-B

31B ID 283942

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59o

Santos, João Batista Oliveira dos
Oxidação total do metano sobre catalisadores de
paládio / João Batista Oliveira dos Santos. --Campinas, SP.
[s.n.], 2003.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

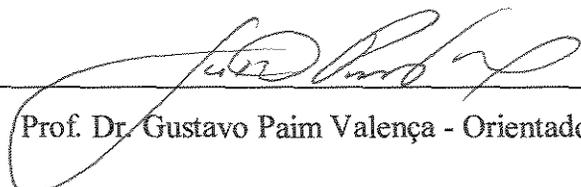
1. Gás natural. 2. Catalisadores de paládio. 3.
Suportes de catalisadores. 4. Combustão. 5. Oxidação. 6.
Metano. 7. Cinética química. 8. Catálise heterogênea. I.
Valença, Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho a minha família, em particular a minha irmã Dena, que sempre me incentivou durante esse caminho árduo.

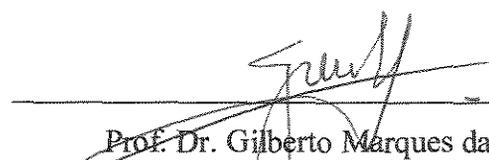
A minha querida esposa, Alessandra, pelo amor, carinho e dedicação que me proporcionou durante todos esses anos.

Claro, dedico esta a mim mesmo. Pois sem a perseverança e vontade de mudar, jamais chegaria a isso.

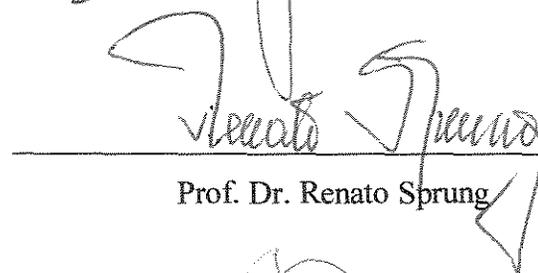
Tese de Doutorado defendida por João Batista Oliveira dos Santos e aprovada em 21 de Janeiro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



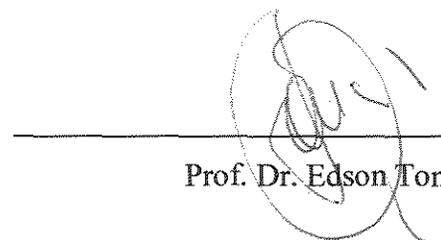
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença - Orientador



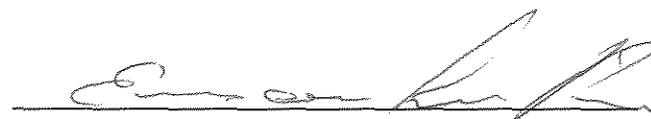
Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz



Prof. Dr. Renato Sprung

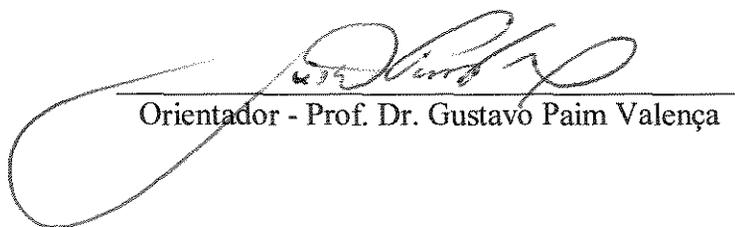


Prof. Dr. Edson Tomaz



Prof. Dr. Emersom Luis Pires

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Orientador - Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Agradecimentos

Se eu fosse agradecer a todas as pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho, realmente, precisaria de um capítulo a parte.

Em particular, gostaria de agradecer aos amigos do laboratório (LEPAC) que, nos momentos bons e àqueles poucos desagradáveis, sempre estiveram dispostos a contribuir.

A minha querida amiga Géssie e aos amigos Chimentão, Juan, Victor, Adriana, Emersom Pires, Emersom Martins, Antenor e José, pela ajuda nos afazeres "laboratoriais" e, principalmente, pela amizade e alegria.

A propósito, os afazeres "laboratoriais" foram muitos, mas de grande valia para o aprendizado em geral. Se lembra Juan, quantas vezes nós desmontamos e consertamos o aparelho de quimissorção, e o cromatógrafo, se lembra Géssie.

Uma pessoa que eu não poderia esquecer é o Alexandre (Eletricista), funcionário exemplar e que todos deveriam seguir o seu exemplo de dedicação e dignidade. Sem você Alexandre, este trabalho e nenhum outro do LEPAC estariam prontos. Agradeço por você fazer parte deste trabalho.

Finalmente, gostaria de expressar minha gratidão ao orientador, Gustavo Paim Valença, que sempre esteve disposto e aberto as mais diversas discussões. Agradeço pela amizade e incentivo.

Agradeço a FAPESP (Processo 98/07082 – 0) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A oxidação total do metano foi estudada sobre catalisadores de Pd/ γ -Al₂O₃ e Pd/ZrO₂, que foram preparados por impregnação incipiente, usando-se PdCl₂ ou Pd(NO₃)₂ como precursores.

O tamanho médio dos cristalitos de Pd foi determinado por adsorção de H₂, O₂ e titulação do oxigênio adsorvido com H₂ a 373 K. Houve concordância entre os resultados obtidos por adsorção e alguns desses foram também confirmados por difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão. Os tamanhos médios dos cristalitos de Pd ficaram compreendidos entre 2,0 e 12,0 nm.

A oxidação dos cristalitos de Pd foi estudada entre 300 e 800 K. Constatou-se que a oxidação da estrutura do Pd inicia-se acima de 373 K e a oxidação total do Pd ocorre próximo a 800 K, com a formação de PdO. Esse método foi utilizado para calcular a fração de átomos de Pd expostos e esses resultados foram semelhantes aos obtidos pelos métodos de adsorção.

A cinética de oxidação total do CH₄ foi estudada a 550 K e concluiu-se que essa reação é insensível à estrutura do catalisador. Além disso, observou-se que a taxa de reação é inibida pela H₂O e CO₂. A ordem de reação em relação a H₂O é de -1 e -0,7 ou -2,1 para o CO₂, dependendo da concentração desse gás.

Para todos os catalisadores, a taxa de reação aumentou com o tempo de reação e o estado estacionário foi atingido após algumas horas. Esse fenômeno, chamado de período de ativação, foi atribuído a três fatores: o estado inicial da superfície do catalisador, ao grau de oxidação e a reestruturação dos cristalitos de Pd.

Abstract

The complete oxidation of methane on Pd/ γ -Al₂O₃ and Pd/ZrO₂ catalysts was studied in this work. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of alumina or zirconia with aqueous solutions of PdCl₂ or Pd(NO₃)₂.

The average Pd crystallite size was determined by irreversible adsorption of H₂ or O₂ and by titration of the adsorbed oxygen with H₂ at 373 K. The average crystallite size obtained by adsorption or titration was similar to those obtained by x-ray diffraction or transmission electron microscopy. The average Pd crystallite size varied between 2.0 and 12.0 nm.

The oxidation of the Pd was studied between 300 and 800 K. The oxidation of Pd begins above 373 K while the total oxidation of bulk Pd occurs around 800 K with the formation of PdO. This method was also used to measure the fraction of exposed Pd atoms. The results were similar to those obtained by adsorption of H₂ or O₂ and by titration.

The turnover for the complete oxidation of CH₄ was studied at 550 K. The TOR varied between $2.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ suggesting that the reaction is structure insensitive. In addition, the addition of H₂O or CO₂ inhibits the reaction. The order of reaction was -1 with respect to H₂O and -0.7 or -2.1 with respect to CO₂, depending on its concentration.

For all the catalysts, the rate of reaction increased with time on stream and the steady-state rate was observed after about 10 hours. This phenomenon, called of activation period, was attributed to three factors: the initial state of the catalyst surface, on the degree of oxidation of Pd and the restructuring of the Pd surface.

Sumário

Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
1 Aspectos Gerais e Metodologia	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	5
Referências Bibliográficas	5
2 Determinação do Tamanho Médio dos Cristalitos de Paládio	10
2.1 Introdução	10
2.2 Métodos Experimentais	14
2.2.1 Preparação dos Catalisadores	14
2.2.2 Medidas de Adsorção	16
2.2.3 Oxidação dos Cristalitos de Paládio	19
2.2.4 Difração de Raios-X	19

2.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
2.3	Resultados e Discussão	20
2.3.1	Preparação dos Catalisadores	20
2.3.2	Medidas de Adsorção	22
2.3.3	Difração de Raios-X	37
2.3.4	Oxidação dos Cristalitos de Paládio	40
2.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
2.4	Conclusões	48
	Referências Bibliográficas	50
3	Cinética da Oxidação Total do Metano	59
3.1	Introdução	59
3.2	Métodos Experimentais	64
3.2.1	Preparação dos Catalisadores	64
3.2.2	Sistema Reacional	65
3.2.3	Medidas Cinéticas	69
3.2.4	Medida da <i>FA</i> de Pd após a oxidação total do CH ₄	70
3.2.5	Transferência de Calor e Massa	71
3.2.6	Efeito da H ₂ O e do CO ₂ sobre a taxa de reação	71
3.3	Resultados e Discussão	72
3.3.1	Transferência de Calor e Massa	72
3.3.2	Relação entre TOR e tamanho dos cristalitos de Paládio	77
3.3.3	Efeito da H ₂ O e do CO ₂	86
3.4	Conclusões	94

Referências Bibliográficas	94
4 O Período de Ativação na Oxidação Total do Metano	103
4.1 Introdução	103
4.2 Métodos Experimentais	109
4.2.1 Preparação dos Catalisadores	109
4.2.2 Medidas Cinéticas	109
4.2.3 Caracterização dos Catalisadores	110
4.3 Resultados e Discussão	110
4.4 Conclusões	120
Referências Bibliográficas	121
5 Conclusões Gerais	125
Sugestões para Trabalhos Futuros	128
Apêndice 1	129

Lista de Figuras

2.1	Isotermas de adsorção (■▼ - 1ª Isoterma, ●★ - 2ª Isoterma) de H ₂ sobre: (A, B) 0,50% Pd/ZrO ₂ e (C, D) 1,52% Pd/γ-Al ₂ O ₃	24
2.2	Quimissorção de O ₂ e titulação do O adsorvido com H ₂ , ■ - 1ª Isoterma, ★ - 2ª Isoterma: (A e B) sobre 0,50% Pd/ZrO ₂ e (C e D) sobre 1,52% Pd/γ-Al ₂ O ₃	25
2.3	Difratogramas de raios-x dos catalisadores (A) Pd/γ-Al ₂ O ₃ e (B) Pd/ZrO ₂	39
2.4	Difratograma de raios-x do catalisador de 4,00% Pd/γ-Al ₂ O ₃ , com ajuste da curva.	40
2.5	Evolução da oxidação do paládio com a temperatura: ★ 1,50% Pd/γ-Al ₂ O ₃ , ▲ 2,05% Pd/γ-Al ₂ O ₃ , □ 1,40% Pd/ZrO ₂ , ○ 0,43% Pd/ZrO ₂ e ■ 2,50% Pd/ZrO ₂	42
2.6	Microfotografias de TEM do catalisador de 4,00% Pd/γ-Al ₂ O ₃	45
2.7	Distribuição dos cristalitos de Pd sobre o catalisador de 4,00% Pd/γ-Al ₂ O ₃	47
2.8	Microfotografias de TEM do catalisador de 2,50% Pd/ZrO ₂	49
3.1	Sistema reacional utilizado para estudar a cinética da oxidação total do CH ₄	67

3.2	Sistema reacional utilizado para verificar os efeitos da H_2O e CO_2 sobre a taxa de reação.	68
3.3	Variação da taxa de oxidação do CH_4 em função do tamanho das partículas dos catalisadores 006 (1,40% Pd/ ZrO_2 , símbolos cheios) e 001 (2,05% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$, símbolos vazios): ● ○ 598 K, ▲ △ 573 K, ■ □ 550 K.	72
3.4	Determinação da energia de ativação aparente para os catalisadores de (●) 1,40% Pd/ ZrO_2 e (■) 2,05% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	74
3.5	Conversão de CH_4 em função da vazão da mistura reacional para os catalisadores de 1,40% Pd/ ZrO_2 (símbolos cheios) e 2,05% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ (símbolos vazios): ● ○ 598 K, ■ □ 550 K.	75
3.6	Efeito da razão entre a massa do catalisador de 1,40% Pd/ ZrO_2 e o fluxo reacional sobre a conversão total do CH_4 , medida a 550 K.	76
3.7	Oxidação total do CH_4 sobre 1,40% Pd/ ZrO_2 , medida a 598 K.	78
3.8	Variação da TOR com o tamanho médio dos cristalitos de Pd: (○) Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ e (■) Pd/ ZrO_2	80
3.9	Dependência da pressão parcial de (★) CH_4 , (○) H_2O e (■) CO_2 sobre a taxa de reação.	87
3.10	Proposta de Fujimoto <i>et al.</i> para a dissociação do CH_4 sobre um par de sítios, Pd-PdO.	91
4.1	Oxidação total do CH_4 sobre 1,40% Pd/ ZrO_2 : ●, 550 K - 1ª reação; ■, 598 K - 2ª reação; ★, 550 K - 3ª reação.	111
4.2	Oxidação total do CH_4 sobre 1,40% Pd/ ZrO_2 : ★ 550 K, ▲ 577 K, ● 598 K, ■ 620 K.	114

4.3	Efeito do tratamento térmico, redução ou oxidação de 1,40% Pd/ZrO ₂ , sobre a oxidação total do CH ₄ a 598 K: ★ Tratamento com H ₂ , ■ Tratamento com ar sintético.	115
4.4	Efeito do tratamento térmico aplicado ao catalisador de 1,40% Pd/ZrO ₂ sobre a oxidação total do CH ₄ conduzida a 598 K: ● Reação 1, ■ Reação 2, ★ Reação 3.	117

Lista de Tabelas

2.1	Condições de preparação dos catalisadores de Pd.	16
2.2	Dados sobre a porcentagem de cloro e o teor de paládio nas amostras de Pd/ γ -Al ₂ O ₃ e Pd/ZrO ₂	21
2.3	Quantidade de Gás Adsorvido sobre os Catalisadores de Pd/ZrO ₂ e Pd/ γ -Al ₂ O ₃	26
2.4	Razão de Titulação e razões entre as quantidades adsorvidas para os catalisadores de Pd/ZrO ₂ e Pd/ γ -Al ₂ O ₃	30
2.5	Fração de Átomos de Pd expostos, em %.	36
2.6	Tamanho médio dos cristalitos de Pd, em nm.	37
2.7	Fração de Átomos de Pd expostos	44
3.1	Parâmetros cinéticos da oxidação total do CH ₄ sobre Pd/ZrO ₂ e Pd/ γ -Al ₂ O ₃	79
3.2	Dados da literatura para a oxidação total do CH ₄ sobre catalisadores de Pd.	81

Capítulo 1

Aspectos Gerais e Metodologia

Os aspectos gerais da oxidação total do metano, os objetivos gerais e específicos deste trabalho serão apresentados neste capítulo.

1.1 Introdução

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que pode ser encontrado em rochas porosas no subsolo, associado ou não ao petróleo. Esse combustível fóssil é composto principalmente por metano (CH_4), mas propano e butano também são encontrados em pequenas quantidades. Em geral, baixos teores de contaminantes, como o SO_x , também estão presentes nas reservas de gás natural.

Nos últimos anos o gás natural vem recebendo atenção especial devido ao potencial técnico, econômico e às inúmeras vantagens ambientais decorrentes de sua utilização. O gás natural possui uma excelente capacidade de ignição em um grande intervalo de razões combustível-ar [1]. Esta propriedade permite que máquinas que utilizam

CH₄ operem com alta razão de compressão e baixas concentrações de combustível, resultando, assim, numa eficiência de combustível substancialmente mais alta do que aquela obtida em máquinas que operam com gasolina [2].

O CH₄ possui a maior razão H/C de todos os hidrocarbonetos e, portanto, quando queimado tende a produzir a maior quantidade de energia por CO₂ formado. Além disso, o gás natural é mais barato que a gasolina e suas reservas são estimadas em $1,0 \times 10^{14}$ m³, garantindo cerca de 60 anos de suprimento ininterrupto. As reservas brasileiras são da ordem de $1,4 \times 10^{11}$ m³, com uma produção e consumo de aproximadamente $2,0 \times 10^7$ m³ dia⁻¹ [3].

Outra vantagem na utilização do gás natural é a baixa emissão de SO_x e NO_x, visto que, baixos níveis de compostos de nitrogênio e enxofre são encontrados nas reservas de gás natural. Portanto, quando o gás natural é queimado, as quantidades liberadas de SO_x e NO_x são inferiores às emitidas pela queima de óleo diesel ou gasolina. Contudo, em turbinas, dependendo da temperatura de trabalho, ocorre a formação de NO_x proveniente da oxidação do N₂ do ar.

Outros benefícios ambientais decorrentes do uso do gás natural são a baixa reatividade fotoquímica [4] e a redução das emissões de monóxido de carbono, CO, na atmosfera [1]. Contudo, o CH₄ contribui cerca de 20 vezes mais do que o CO₂ para o efeito estufa [5–7] e, embora não esteja regulamentada, a emissão de CH₄ produzido pelos veículos e máquinas, que utilizam gás natural como combustível, será uma das maiores preocupações no futuro. Para se evitar que o CH₄ não queimado seja lançado na atmosfera, uma possibilidade, e talvez a melhor, é a conversão catalítica desse CH₄. Nesse caso, o catalisador deve oxidar aproximadamente 100% do CH₄ em temperaturas

abaixo de 670 K e permanecer ativo por muitos anos.

Para a produção de energia através da combustão do metano, o processo mais adequado de queima é através de um combustor catalítico, visto que menos de 1 ppm (dependendo da temperatura final) de NO_x é gerado térmicamente no processo [8, 9]. Além disso, todo equipamento que utiliza CH_4 deve possuir um conversor catalítico, pois o CH_4 não aproveitado no processo e lançado na atmosfera poderá contribuir para o aumento do efeito estufa. Portanto, o CH_4 deve ser oxidado a água, H_2O , e dióxido de carbono, CO_2 , antes de ser lançado na atmosfera.

Em automóveis e turbinas com conversores catalíticos, a maioria dos poluentes são emitidos no período inicial de funcionamento do conversor, quando o catalisador ainda está frio e a energia é insuficiente para promover a oxidação do hidrocarboneto. Na indústria, este fenômeno é conhecido como o problema da partida a frio. Várias estratégias estão sendo utilizadas para eliminar o problema da partida a frio, tais como um pré-aquecimento do catalisador e a adsorção e estocagem desses poluentes em um leito adicional.

Na combustão de um hidrocarboneto, a temperatura necessária para ativar o catalisador é comumente referida como a temperatura *light-off*, a qual é definida como a temperatura em que a conversão dos reagentes atinge 50%. Nesta temperatura, o calor liberado pela reação é suficiente para manter o catalisador em temperaturas requeridas para se obter altas conversões. Em temperaturas abaixo da *light-off*, o catalisador não evita a formação de poluentes. Portanto, um novo catalisador precisa ser proposto para essa aplicação ou as propriedades de catalisadores, que já são utilizados para essa função, precisam ser otimizadas.

Catalisadores usados em reações de combustão consistem basicamente de um metal nobre depositado sobre um suporte termicamente estável, por exemplo a alumina [10–12].

Dentre os metais utilizados para a combustão do CH_4 , o Pd é o que tem apresentado a maior taxa de reação por sítio catalítico [12–18]. No entanto, a natureza dos sítios ativos ainda é pouco conhecida e, portanto, objeto de inúmeros estudos [19–21].

Diversos estudos [12–18, 22–24] envolvendo a combustão do CH_4 sobre catalisadores de Pd suportado mostraram que a performance do catalisador é afetada por muitos fatores, tais como o sal precursor, o suporte, o teor de Pd, a temperatura de calcinação, a morfologia dos cristalitos, o pré-tratamento do catalisador e as próprias condições reacionais.

Como a taxa da oxidação do CH_4 pode ser afetada por inúmeros fatores, logo, diversas conclusões tem sido apresentadas. Por exemplo, alguns autores [12, 22] dizem que a reação é insensível à estrutura do catalisador e outros concluíram exatamente o contrário [25, 26]. Assim, a taxa de reação por sítio ativo apresentada na literatura varia de algumas ordens de magnitude (de 10^{-4} s^{-1} à 10^{-1} s^{-1} a 550 K, 2 kPa de CH_4 , 20 kPa de O_2 , 5% de conversão) [22] e não há explicação teórica para essa variação. Além disso, o efeito da H_2O e do CO_2 sobre a taxa de reação também não é bem conhecido. Portanto, essas contradições precisam ser melhor discutidas e entendidas.

Claramente, a combustão do CH_4 sobre paládio ainda apresenta muitos problemas que podem ser solucionados visando um melhor desempenho do catalisador em aplicações práticas. Portanto, essa reação será estudada em detalhes neste trabalho. Para isso, este trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo neste primeiro abordado

os aspectos gerais da oxidação catalítica do CH_4 ; no capítulo 2, um método para a determinação do tamanho médio dos cristalitos de Pd é apresentado e discutido; no capítulo 3, a cinética da oxidação total do CH_4 sobre Pd, medida a 550 K, e a sua relação com a estrutura do catalisador são analisadas; no capítulo 4, o aumento da taxa de oxidação com o decorrer da reação, chamado de período de ativação, é discutido; finalmente, as conclusões gerais são apresentadas no capítulo 5.

1.2 Objetivos

Através do estudo da combustão total do CH_4 sobre Pd/ZrO₂ e Pd/ γ -Al₂O₃ pretende-se compreender a cinética dessa reação e sua relação com o tamanho dos cristalitos de Pd.

O objetivo principal é verificar a dependência da taxa de reação em relação à estrutura do catalisador. Pretende-se determinar a forma com que a H₂O e o CO₂ inibem a taxa de reação.

Outro fator a ser estudado e compreendido é o aumento da taxa de reação com o tempo, ou seja, o período transiente que ocorre na oxidação total do CH_4 .

O entendimento dessas questões é importante para o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas à combustão de gás natural. Conseqüentemente, este estudo contribuirá para o projeto de novos catalisadores, bem mais eficazes do que os atuais. Com isso, no futuro, poderá ocorrer a redução de emissões de CH_4 na atmosfera, proveniente de equipamentos e máquinas que utilizam gás natural.

Referências Bibliográficas

- [1] WEAVER, C. S., *SAE Paper N. 892133*.
- [2] MARTIN, W. F., CAMPBELL, S. L., *Natural gas: A strategic resource for the future*, Washington policy and analysis, Washington, DC, 1988.
- [3] KATS, D. L., LEE, R. L., in *Natural gas engineering: Production and storage*, McGraw-Hill Pub. Co, New York, 1990.
- [4] GOLOMB, D., FAY, J. A., *The role of methane in tropospheric chemistry*, Energy Laboratory, Cambridge, MA, 1989.
- [5] DELUCHI, M. A., JOHNSTON, R.A, SPERLING, D. *SAE Paper N. 881656*.
- [6] HILLEMANN, B., *Chem. Eng. News*, v. **67**, n. 11, p. 25, 1982.
- [7] RUBIN, E. S., COOPER, R. N., FROSCHE, R. A., LEE, T. H., MARLAND, G., ROSENFELD, A. H., STINE, D. D., Realistic mitigation options for global warming, *Science*, v. **257**, p. 148-149 e 261-266, 1992.
- [8] PFEFFERLE, L. D., PFEFFERLE, W. C., Catalysis in combustion, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. **29**, n. 2 e 3, p. 219-267, 1987.

- [9] DALLA BETTA, R. A., SCHLATTER, J. C., YEE, D. K., LOFFLER, D. G., SHOJI, T., Catalytic combustion technology to achieve ultra low NO_x emissions: Catalyst design and performance characteristics, *Catal. Today*, v. **26**, p. 329-335, 1995.
- [10] TRIMM, D. L., LAM, C. W., The combustion of methane on platinum-alumina fiber catalysts: 1. kinetics and mechanism, *Chem. Eng. Sci.*, v. **35**, p. 1405-1413, 1980.
- [11] FIRTH, J. G., HOLLAND, H. B., Catalytic oxidation of methane over noble metals, *Trans. Faraday Soc.*, v. **65**, p. 1121, 1969.
- [12] CULLIS, C. F., WILLAT, B. M., Oxidation of methane over supported precious metal catalysts, *J. Catal.*, v. **83**, p. 267-285, 1983.
- [13] ANDERSON, R. B., STEIN, K. C., FEENAN, J. J., HOFER, L. J. E., Catalytic oxidation of methane, *Ind. Eng. Chem.*, v. **53**, p. 809-812, 1961.
- [14] BRIOT, P., PRIMET, M., Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: effect of aging under reactants, *Appl. Catal.*, v. **68**, p. 301-314, 1991.
- [15] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina, *J. Catal.*, v. **122**, p. 295-306, 1990.
- [16] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium, *J. Catal.*, v. **122**, p. 280-294, 1990.

- [17] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: II. Support and possible morphological effects, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 359-381, 1990.
- [18] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 337-358, 1990.
- [19] LI, Y., ARMOR, J. N., Catalytic combustion of methane over palladium exchanged zeolites, *Appl. Catal. B: Environ.*, v. **3**, p. 275-282, 1994.
- [20] FERRAUTO, R. J., HOBSON, M. C., KENNELLY, T., WATERMAN, E. M., Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. **81**, 227-237, 1992.
- [21] CIUPARU, D., BOZON-VERDURAZ, F., PFEFFERLE, L., Oxygen exchange between palladium and oxide supports in combustion catalysts, *J. Phys. Chem. B*, v. **106**, 3434-3442, 2002.
- [22] RIBEIRO, F. H., CHOW, M., DALLA BETTA, R. A., Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts, *J. Catal.*, v. **146**, p. 537-544, 1994.
- [23] LEE, J. H., TRIMM, D. L., Catalytic combustion of methane, *Fuel Proc. Technol.*, v. **42**, p. 339-359, 1995.

- [24] SEIMANIDES, S., STOUKIDES, M., Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia, *J. Catal.*, v. **98**, p. 540-549, 1986.
- [25] FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F. H., AVALOS-BORJA, M., IGLESIA, E., Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures, *J. Catal.*, v. **179**, p. 431-442, 1998.
- [26] GARBOWSKI, E., FEUMI-JANTOU, C., MOUADDIB, N., PRIMET, M., Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts Evidence for reconstruction of particles, *Appl. Catal. A:General*, v. **109**, p. 277-291, 1994.

Capítulo 2

Determinação do Tamanho Médio dos Cristalitos de Paládio

Neste capítulo, apresentaremos um estudo sobre a adsorção de gases, hidrogênio e oxigênio, sobre paládio suportado em alumina ou zirconia. O objetivo principal é a determinação da fração de átomos metálicos expostos e tamanho médio dos cristalitos de paládio. A oxidação dos cristalitos de paládio também será analisada. A utilização de métodos físicos, tais como difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão, também será apresentada e discutida neste capítulo.

2.1 Introdução

A fração de átomos metálicos expostos, FA , e o tamanho médio dos cristalitos metálicos, d , são dois parâmetros importantes na caracterização de catalisadores [1]. A FA é definida como a razão entre o número de átomos metálicos na superfície e o

número total de átomos na amostra.

Os valores de FA e d podem ser relacionados através da equação

$$d = \frac{a}{FA}$$

onde a é uma constante que depende do metal e da forma dos cristalitos [2].

O valor médio de d , em catalisadores suportados, pode ser determinado por diferentes técnicas, tais como quimissorção seletiva de gases [1], difração de raios-x (XRD) [3,4], microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [5-9] e através de métodos magnéticos [10,11].

O hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e oxigênio (O_2) são os gases mais empregados na determinação da FA . A aplicação dessas técnicas requer o conhecimento da estequiometria de adsorção entre o adsorbato e os átomos metálicos superficiais. Por exemplo, a quimissorção de H_2 sobre átomos do grupo VIII é dissociativa e, em geral, uma estequiometria de adsorção de um átomo de H para um átomo do metal é aceita [1,12,13]. Ao contrário, a adsorção de CO [14] em superfícies metálicas pode ocorrer de diferentes maneiras. Por exemplo, sobre Pd/SiO₂, ambas as formas de adsorção, linear ou em ponte, foram observadas por Baiker [15]. A quimissorção de O_2 é comumente utilizada em conjunto com os métodos de titulação [13,16,17] e uma estequiometria $\frac{O}{Pd} = 1$ é comumente utilizada.

Para metais suportados, os valores de d , obtidos por quimissorção seletiva de gases, são geralmente avaliados por técnicas físicas, tais como TEM e XRD. Nesta, os valores de d dependem das reflexões dos planos cristalográficos do metal, sendo que a intensi-

dade de reflexão devida ao metal deve ser muito maior do que as reflexões do suporte e a precisão desse método diminui significativamente à medida que o tamanho dos cristalitos diminui [18,19]. A TEM é a única técnica capaz de medir diretamente o tamanho dos cristalitos metálicos. No entanto, sua aplicabilidade depende do espaço amostral utilizado na análise, sendo que muitas vezes os dados não são representativos. Vários trabalhos [20–23] tem mostrado uma boa concordância entre os valores de d obtidos por quimissorção seletiva de gases, TEM e XRD.

Em geral, o valor da FA , em catalisadores de Pd suportado, é determinado por quimissorção de H_2 [12, 24] ou por titulação do oxigênio pré adsorvido com H_2 [16, 24]. A adsorção de H_2 sobre Pd apresenta algumas peculiaridades, tais como a absorção de H_2 [12, 25] e a formação das fases α e β [12, 16], dependendo da temperatura e pressão empregadas na análise.

Aben [12] determinou a área superficial de Pd a 343 K e 133 Pa de H_2 , após redução da amostra a 673 K por 1 h e evacuação ($1,33 \times 10^{-4}$ Pa) a 673 K por 16 h. Segundo o autor, após a evacuação da amostra a 673 K por 16 h, 3% de H_2 ainda permanecem sobre o sólido. No entanto, se a evacuação da amostra for realizada a 573 K, cerca de 11% do H_2 não é removido por evacuação. A remoção de todo o H_2 do Pd só ocorre em 853 K. No entanto, o tratamento do Pd em temperaturas elevadas pode causar sinterização dos cristalitos do Pd [22, 23, 26, 27]. Aben [12] também determinou, através da adsorção de H_2 sobre negro de Pd, que a estequiometria de adsorção, $\frac{H}{Pd}$, é aproximadamente igual a 1. Portanto, na medida da área superficial de Pd, Aben [12] sugeriu, então, que as amostras devem ser evacuadas em temperaturas elevadas e as análises feitas com baixas pressões de hidrogênio.

Sermon [20,21] constatou que a quimissorção de H_2 sobre Pd pode ser medida em pressões entre 67 e 530 Pa e em temperaturas entre 303 e 363 K. Entretanto, a correção devida à absorção do H_2 pelo Pd torna-se significativa em temperaturas baixas. Boudart e Hwang [25] observaram que a solubilidade de H_2 em Pd diminui linearmente com o aumento da fração de átomos expostos, sendo a solubilidade zero quando a FA se aproxima de 100%. Sermon também obteve boa concordância entre os resultados de quimissorção de H_2 , TEM e XRD.

Recentemente, a adsorção de H_2 , O_2 e a titulação H_2/O_2 foram usados por Prelazzi *et al.* [24] para medir a FA de Pd. As medidas de adsorção foram realizadas a 308 K, com pressões entre 0,75 e 30, 0 kPa, sendo as amostras evacuadas ($< 10^{-3}$ Pa) a 673 K ou a 393 K, por 60 minutos, antes das medidas de adsorção. Prelazzi *et al.* [24] observaram que todo hidrogênio adsorvido é removido após evacuação da amostra a 673 K, enquanto mais de 50% desse gás permanece sobre a amostra quando a evacuação é realizada a 393 K. Os autores concluíram que a evacuação do sólido deve ser feita em temperaturas elevadas ou a absorção de hidrogênio pelo Pd deve ser conhecida. De fato, a quantidade absorvida de hidrogênio é maior em temperaturas baixas e diminui com o aumento da temperatura [28]. Contudo, o tratamento de catalisadores em altas temperaturas pode causar sinterização do metal [22, 23, 27].

A titulação do oxigênio adsorvido com H_2 tem sido usada na determinação da FA de Pd [16, 24]. Nesse caso, não é necessário tratar a amostra em temperaturas elevadas. Além disso, a precisão do método é maior do que na quimissorção de H_2 , visto que a quantidade de H_2 consumida na titulação é 3 vezes maior do que na quimissorção de H_2 . Essas são as principais vantagens da titulação comparada com a quimissorção de

H₂.

A quimissorção de O₂ sobre Pd também tem sido utilizada na determinação da *FA* de Pd [16, 24, 29]. Algumas características da quimissorção de H₂ também são importantes na quimissorção de O₂. Por exemplo, a amostra precisa ser reduzida antes da adsorção de O₂. Uma dificuldade adicional é a distinção entre a adsorção de O₂ e a oxidação da estrutura de Pd. A 525 K e 13 Pa de O₂, Boreskov [30] observou a formação de 30 monocamadas de PdO sobre filme de Pd. Lam e Boudart [29] observaram que a oxidação total do Pd ocorre em torno de 580 K, com formação de PdO, e calcularam a *FA* de Pd como a razão entre a quantidade de O₂ adsorvida a temperatura ambiente e a quantidade de O₂ necessária para oxidar completamente o Pd. Portanto, a determinação da *FA* de Pd por quimissorção de O₂ deve ser realizada em temperaturas baixas, evitando-se, assim, a oxidação da estrutura do Pd.

Neste trabalho, os valores de *FA* e *d*, em catalisadores de Pd suportados em alumina ou em zircônia, foram determinados por três técnicas de adsorção: quimissorção de H₂, O₂ e titulação do O adsorvido com H₂. Além dessas, XRD e TEM, quando possível, e o método usado por Lam e Boudart [29] foram utilizados na caracterização dos catalisadores.

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Preparação dos Catalisadores

As condições de preparação dos catalisadores foram escolhidas com base nas informações dos trabalhos encontrados na literatura. A escolha das condições utilizadas

neste trabalho visam obter catalisadores que possam ser comparados com demais trabalhos da literatura que envolvam a utilização de catalisadores a base de Pd, preparados nas mesmas condições, na oxidação total do CH₄.

Os suportes utilizados neste trabalho foram zircônia, ZrO₂ (RC-100P), fornecida por Daiichi Kigenso Kagaku e alumina, γ -Al₂O₃ (Lote nº AL-4193 E, Harshaw). A zircônia foi calcinada em ar estático a 1123 K por 24 h e a alumina a 873 K por 10 h.

Todos os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente, com soluções de PdCl₂ (Riedel de Haen) ou Pd(NO₃)₂ (Aldrich Chem. Co.). A solução de PdCl₂ foi preparada pela dissolução do sal com HCl concentrado (Merck), cerca de 2 mols de HCl por mol de PdCl₂, e diluída com água destilada até a concentração desejada.

A solução de Pd(NO₃)₂ · 2H₂O foi preparada pela dissolução do sal com HNO₃ (Merck) concentrado e água destilada. Houve a formação de precipitado preto, que foi separado por filtração. O precipitado pode ser devido à formação de hidroxinitratos poliméricos, como discutido por Shmidt *et al.* [31]. A concentração de Pd na solução de Pd(NO₃)₂ · 2H₂O foi determinada por análise gravimétrica, usando-se dimetilglioxima como agente complexante [32].

Os sólidos impregnados foram secados a 393 K por 24 h e calcinados a 773 K por 10 h ou 24 h. Após a calcinação, os catalisadores foram reduzidos, em fluxo de H₂ (White Martins, 99,999 %), a 573 K por 3 h. As informações sobre as condições de preparação dos catalisadores são mostradas na Tabela 2.1. As quantidades de Pd e cloro nas amostras foram determinadas por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e fluorescência de raios-x (XRF), respectivamente.

Tabela 2.1: Condições de preparação dos catalisadores de Pd.

Código	Catalisador ^a	Sal de Pd	Tempo de Calcinação ^b / h
001	2,11% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	PdCl ₂	10
002	1,52% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	PdCl ₂	10
003	1,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	PdCl ₂	10
003A	1,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	PdCl ₂	24
004	4,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	PdCl ₂	10
005	2,47% Pd/ZrO ₂	PdCl ₂	24
006	1,33% Pd/ZrO ₂	PdCl ₂	24
006A	1,33% Pd/ZrO ₂	PdCl ₂	10
007	0,91% Pd/ZrO ₂	PdCl ₂	24
008	0,44% Pd/ZrO ₂	PdCl ₂	24
009	0,50% Pd/ZrO ₂	Pd(NO ₃) ₂	24

^aTeor Nominal

^bTodas as amostras foram calcinadas a 773 K.

O catalisador contendo 4,00% Pd/ γ -Al₂O₃ foi preparado com duas impregnações, sendo reduzido a 573 K por 3 h antes da segunda impregnação. Em seguida, a amostra foi calcinada e reduzida da mesma maneira que os demais materiais.

2.2.2 Medidas de Adsorção

As áreas superficiais dos suportes foram determinadas por adsorção de N₂ a 77 K, conforme o método BET [33].

As condições de análises das medidas de adsorção foram estabelecidas após diversos

experimentos e com base nas informações disponíveis na literatura. As análises a 373 K visaram eliminar a absorção de H₂ pelo Pd, enquanto a evacuação da amostra a 573 ou 673 K foi realizada com o objetivo de eliminar todo o hidrogênio sorvido pelo Pd.

A quimissorção de H₂ e O₂, bem como a titulação do oxigênio adsorvido com H₂ foram medidas em aparelho Micromeritics-ASAP 2010 C. Os gases empregados nos experimentos foram H₂ (White Martins, 99,999 %), O₂ (White Martins, 99,999 %), He (White Martins, 99,9999 %) e N₂ (White Martins, 99,999 %). Todos os gases foram usados sem nenhum tratamento adicional. A quantidade de catalisador usado em cada experimento variou entre 0,50 e 2,00 g, e as medidas de adsorção foram realizadas a 373 K.

Antes da adsorção de H₂, a amostra foi reduzida a 573 K ou 673 K por 2 h em fluxo de H₂ (60 cm³ min⁻¹). Em seguida, a amostra foi evacuada na mesma temperatura por 2 h, com a finalidade de remover o H₂ sorvido pelo Pd. Após a evacuação, a temperatura da amostra foi diminuída para 373 K e evacuada novamente por 0,5 h. A primeira isoterma (adsorção total, QH_T) de adsorção de H₂ foi medida a 373 K, com pressões variando entre 0,66 e 26,66 kPa. A segunda isoterma (adsorção reversível, QH_R) foi obtida após evacuação da amostra a 373 K por 5 minutos.

Terminada a adsorção de H₂, a amostra foi evacuada a 573 K por 2 h e a 373 K por 0,5 h. Então, o O₂ foi introduzido na célula de amostragem e uma isoterma de adsorção (QO) foi obtida, com pressões de 0,66 à 26,66 kPa.

A titulação do O adsorvido com H₂ foi realizada logo após a quimissorção de O₂. A amostra foi evacuada a 373 K por 0,5 h antes da análise. Duas isotermas (TH_T e TH_R) foram medidas, com pressões entre 0,66 e 26,66 kPa, sendo a segunda obtida

após evacuação da amostra a 373 K por 15 minutos.

Em todas as medidas de adsorção, o volume de gás adsorvido foi obtido através da extrapolação da porção linear da isoterma para a pressão zero.

A FA de Pd, em porcentagem, foi calculada pelas equações

$$FA_H = \frac{2 \times QH_I \times 100}{Pd} \quad FA_O = \frac{2 \times QO \times 100}{Pd} \quad FA_T = \frac{2 \times TH_I \times 100}{3 \times Pd}$$

onde QH_I , QO e TH_I são as quantidades, em μ mol de gás, adsorvidas irreversivelmente sobre a superfície de Pd por grama de catalisador, medidas nas adsorções de H_2 , O_2 e na titulação, respectivamente. Pd é a quantidade, em μ mol, de paládio presente no sólido por grama de catalisador. A quantidade de H_2 adsorvido irreversivelmente, tanto na quimissorção como na titulação, foi obtida pela diferença entre os valores extrapolados a pressão zero das duas isotermas. Nos cálculos de FA_H , FA_O e FA_T assumiu-se uma estequiometria de adsorção, $\frac{H}{Pd}$ e $\frac{O}{Pd}$, igual a 1.

Os valores de d , em nm, foram calculados através da equação

$$d_i = \frac{112}{FA_i} \quad (2.1)$$

onde o subíndice i indica H , O ou T , ou seja, d e FA calculados com base na quimissorção de H_2 , O_2 ou pela titulação, respectivamente. A equação 2.1 assume que os cristalitos de Pd são esféricos e uma densidade de átomos de $1,27 \times 10^{19}$ átomos de Pd m^{-2} [25, 28].

2.2.3 Oxidação dos Cristalitos de Paládio

Os experimentos sobre a oxidação do Pd foram realizados de acordo com o método utilizado por Lam e Boudart [29]. Cinco catalisadores (códigos 001, 002, 005, 006 e 008) foram testados neste estudo. A amostra foi reduzida, em fluxo de H_2 ($60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), a 573 K por 2 h, seguida por evacuação na mesma temperatura por 2 h. A temperatura da amostra foi diminuída ou elevada até a temperatura de análise e novamente evacuada, nesta temperatura, por 0,5 h. As análises foram realizadas entre 303 e 873 K, e a *FA* de Pd, em porcentagem, foi calculada como a razão entre o número de mols de O_2 adsorvido a 373 K e o número de mols de O_2 consumidos a 873 K.

2.2.4 Difração de Raios-X

Após a medida de titulação do O adsorvido com H_2 , a temperatura da amostra foi diminuída para a temperatura ambiente e as amostras expostas ao ar. Então, as análises de difração de raios-x foram realizadas, empregando-se a técnica do pó, em aparelho da marca Philips-modelo X'Pert, com radiação K_α do Cu. A tensão e a corrente utilizadas nos experimentos foram de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Os ângulos 2θ Bragg foram varridos de 10 à 100, com passo de $0,10^\circ\text{ s}^{-1}$ para verificar a presença de Pd metálico. Observada a presença de Pd, a amostra era reduzida, em fluxo de H_2 , a 573 K e exposta ao ar na temperatura ambiente. Em seguida, o sólido era analisado de $2\theta = 30$ à $2\theta = 50$ num passo de $0,01^\circ\text{ s}^{-1}$.

O tamanho médio dos cristalitos de Pd foi calculado pela equação de Scherrer [34], usando a reflexão (111) do Pd. A largura do pico a meia altura foi determinada pelo ajuste da curva sob a reflexão (111) do Pd e o efeito instrumental foi obtido com uma

amostra padrão de silício.

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio da marca Philips, modelo CM 200, com potencial de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas através da imersão do porta amostra (micrograde de cobre) em uma suspensão do sólido, a qual tinha sido preparada pela dispersão, com ultra-som, das partículas do sólido em etanol. Em seguida, a micrograde foi secada a temperatura ambiente e a análise de TEM iniciada. A técnica de campo claro foi utilizada na obtenção das microfotografias e os cristalitos de Pd foram confirmados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, EDX (Princeton Gama-Tech PRISM).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Preparação dos Catalisadores

As áreas superficiais dos suportes, ZrO_2 e $\gamma-Al_2O_3$, medidas por adsorção de N_2 , foram 20 e $163\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente.

A porcentagem de cloro e a quantidade de Pd nas amostras, determinadas por XRF e por ICP-AES, respectivamente, são mostradas na Tabela 2.2.

A porcentagem de cloro nos catalisadores preparados com ZrO_2 é praticamente zero (Tabela 2.2), indicando que o cloro foi totalmente removido com o tratamento térmico, calcinação e redução do catalisador. Sobre $\gamma-Al_2O_3$, entretanto, o tratamento térmico elimina cerca de 50% do cloro adicionado na etapa de impregnação do catalisador. Além

Tabela 2.2: Dados sobre a porcentagem de cloro e o teor de paládio nas amostras de Pd/ γ -Al₂O₃ e Pd/ZrO₂.

Código	Catalisador ^a	Teor de Pd ^b	% Cloro ^c	% Cl adicionado ^d
001	2,11% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	2,05	1,24	2,74
002	1,52% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1,50	1,02	2,00
003	1,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1,10	0,77	1,46
003A	1,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1,02	0,65	1,46
004	4,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	4,00	4,82	5,34
005	2,47% Pd/ZrO ₂	2,50	0,08	3,34
006	1,33% Pd/ZrO ₂	1,40	nd ^e	1,86
006A	1,33% Pd/ZrO ₂	1,35	nd	1,86
007	0,91% Pd/ZrO ₂	0,84	nd	1,12
008	0,44% Pd/ZrO ₂	0,43	nd	0,58
009	0,50% Pd/ZrO ₂	0,52	nd	-

^aTeor Nominal

^bDeterminado por ICP-AES

^cDeterminado por XRF

^dDevido ao PdCl₂ + HCl

^eNão foi detectado - Limite de detecção de 0,01%

disso, o tempo de calcinação do catalisador não tem efeito sobre a quantidade de cloro removida. Esses fatos sugerem que a força de ligação entre o cloro e o Pd/ γ -Al₂O₃ é muito maior do que a ligação do cloro com o Pd/ZrO₂. Nesse caso, o cloro deve estar ligado principalmente ao suporte.

Para o catalisador 004 (4,00% Pd/ γ -Al₂O₃), o teor de cloro medido por XRF é praticamente igual ao cloro adicionado na preparação do catalisador (Tabela 2.2). Esse

fato pode estar associado ao método de preparação desse material, o qual foi preparado com duas impregnações sucessivas (ver 2.2.1, p. 14). No entanto, a hipótese mais provável é a ocorrência de erros na medida do teor de cloro por XRF, pois é improvável que quase todo cloro adicionado permaneça no sólido após os tratamentos térmicos.

A concordância entre o teor nominal de Pd e o medido por ICP-AES indica que todo o Pd adicionado foi incorporado pelo suporte.

2.3.2 Medidas de Adsorção

Para verificar a validade dos métodos de adsorção utilizados neste trabalho, as amostras 009 (0,50% Pd/ZrO₂) e 002 (1,52% Pd/ γ -Al₂O₃) foram extensivamente analisadas. Alguns detalhes apresentados na literatura foram verificados, tais como a pressão utilizada na medida e a temperatura de evacuação da amostra. Por exemplo, Sermon [20] usou pressões entre 0,067 e 0,530 kPa na adsorção de H₂ sobre Pd, enquanto Prelazzi *et al.* [24] trabalharam com pressões de 0,75 à 30,00 kPa e Aben [12] sugeriu que as amostras devem ser evacuadas em temperaturas elevadas e as análises feitas com baixas pressões de hidrogênio para minimizar a absorção de H₂ pelo Pd.

Neste trabalho, baixas pressões (2,67 Pa à 2,00 kPa) e altas (2,00 à 27,00 kPa) foram empregadas na adsorção de H₂ (Figura 2.1) com o objetivo de verificar a influência dessas pressões nas medidas de sorção de H₂ sobre o Pd. Foi observado que a diferença entre o volume de H₂ irreversivelmente adsorvido, sobre a superfície de Pd, em baixas e altas pressões, é menor do que 5%, sugerindo que a quimissorção de H₂ sobre Pd independe da pressão de H₂ utilizada na medida (Figura 2.1). Contudo, pressões de H₂ maiores do que 30,0 kPa tendem a aumentar a quantidade de H₂ absorvido pelo Pd.

Outro fato relevante na sorção de H_2 sobre Pd é a quantidade desse gás que permanece na superfície do Pd após a evacuação da amostra. De acordo com Aben [12], 3% de H_2 permanece sobre o Pd após evacuação a 673 K e 11% a 573 K, ao passo que no trabalho de Prelazzi *et al.* [24] observa-se que a evacuação da amostra a 673 K remove todo o H_2 presente no Pd.

Neste trabalho, observou-se que as isotermas obtidas após a evacuação da amostra a 573 ou 673 K são praticamente idênticas, sugerindo que a quantidade de H_2 removida, em 573 ou 673 K, é a mesma (Figura 2.1B e D). Verificou-se também que, após evacuação da amostra a 673 K por 24 h, as isotermas de adsorção são semelhantes às obtidas pela evacuação da amostra a 573 K por 2 h, confirmando que a quantidade de H_2 que permanece sobre o Pd é a mesma e deve ser próxima de zero. Além disso, os resultados da quimissorção de O_2 e titulação do O adsorvido com H_2 dos catalisadores sugerem que a evacuação da amostra a 573 K por 2 h remove todo o H_2 sorvido pelo Pd (Figura 2.2). Portanto, conclui-se que as medidas de adsorção não foram afetadas pela presença de H residual, proveniente da redução e evacuação do catalisador.

A Tabela 2.3 apresenta os valores obtidos pela extrapolação das isotermas a pressão zero da quantidade adsorvida (total, reversível e irreversível), pelos catalisadores, nas análises de adsorção de H_2 , O_2 e na titulação do O adsorvido com H_2 . O desvio padrão das medidas também é mostrado nessa tabela. A quantidade adsorvida irreversivelmente é a diferença entre a quantidade total de gás e a reversível.

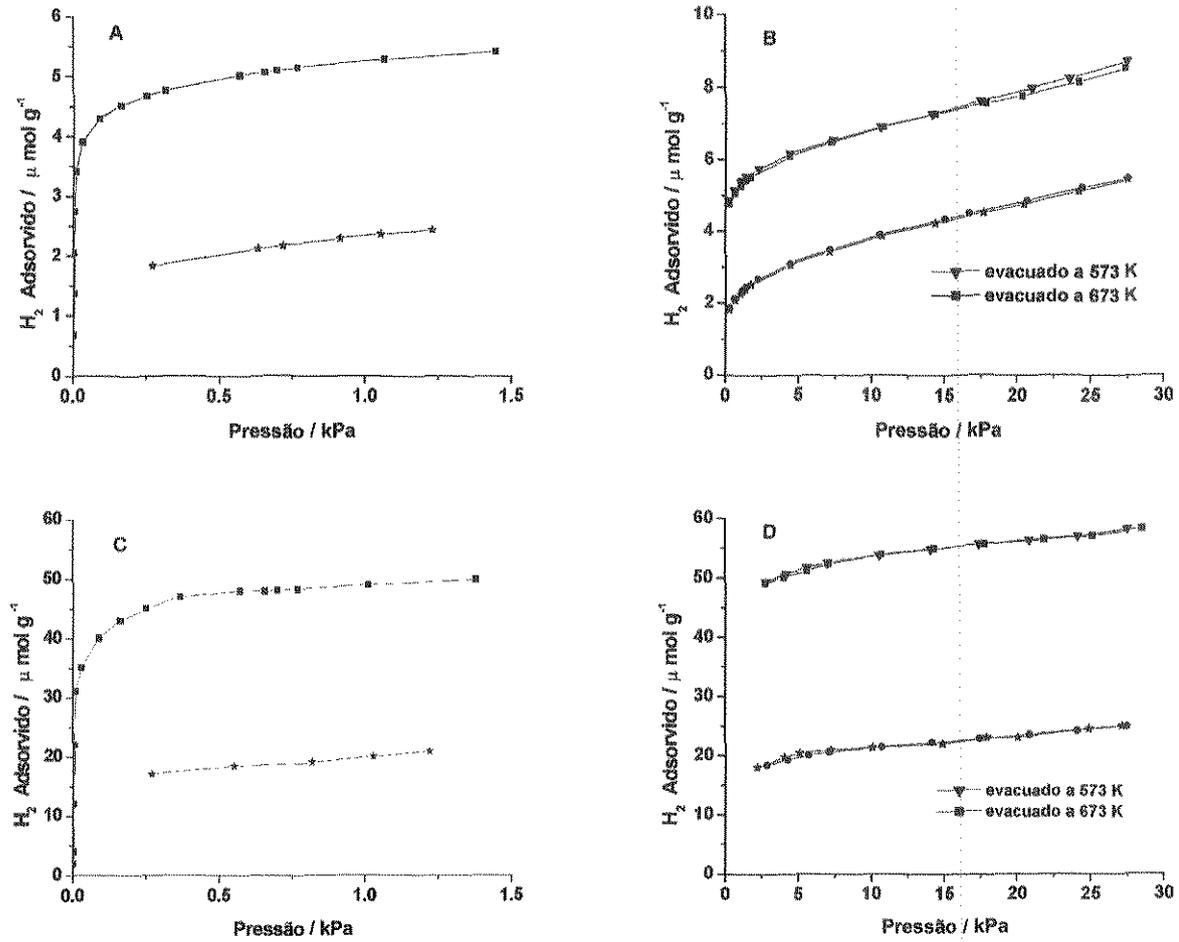


Figura 2.1: Isothermas de adsorção (■▼ - 1^a Isoterma, ●★ - 2^a Isoterma) de H₂ sobre: (A, B) 0,50% Pd/ZrO₂ e (C, D) 1,52% Pd/ γ -Al₂O₃.

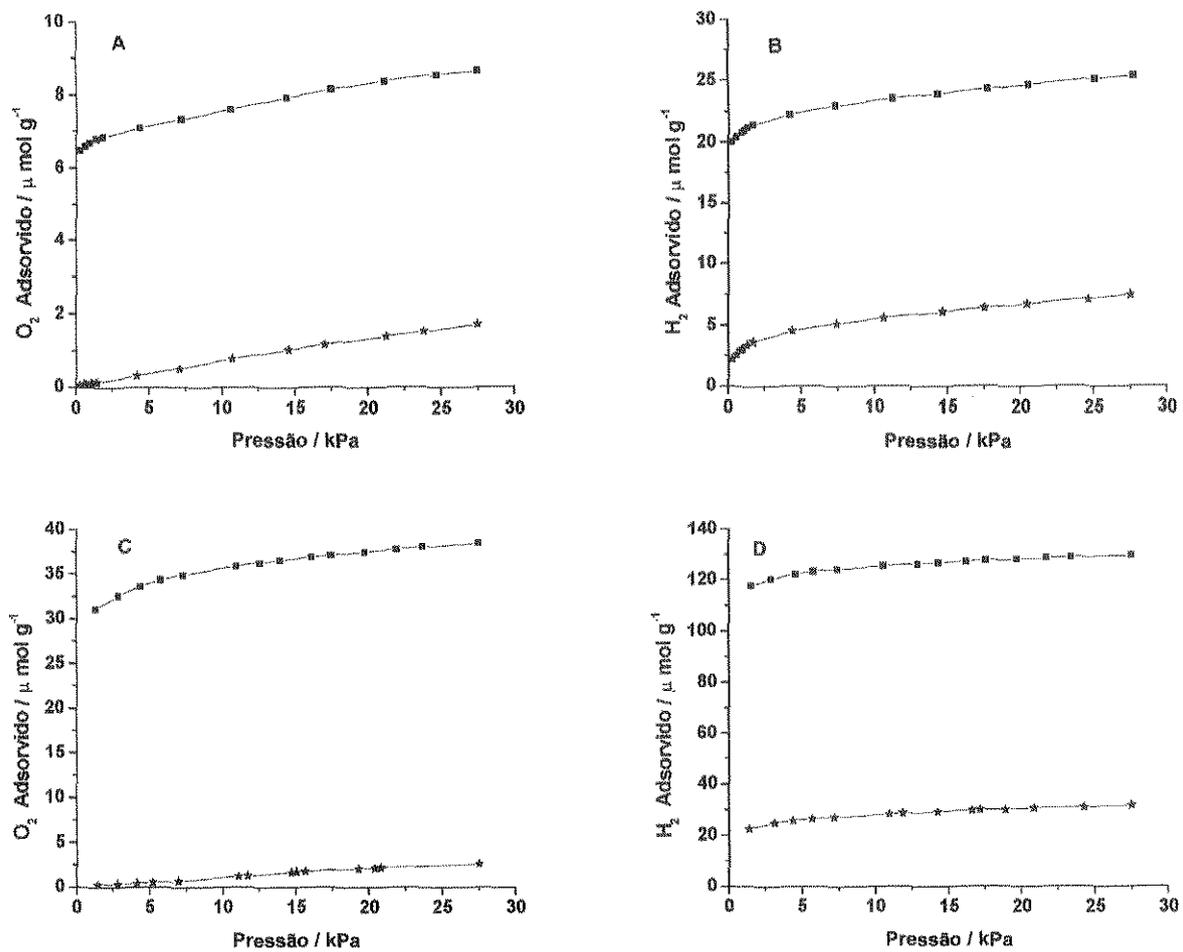


Figura 2.2: Quimissorção de O₂ e titulação do O adsorvido com H₂, ■ - 1^a Isoterma, ★ - 2^a Isoterma: (A e B) sobre 0,50% Pd/ZrO₂ e (C e D) sobre 1,52% Pd/γ-Al₂O₃.

Tabela 2.3: Quantidade ^a de Gás Adsorvido sobre os Catalisadores de Pd/ZrO₂ e Pd/γ-Al₂O₃.

Código	Catalisador	QH_T ^b	QH_R ^c	QH_I ^d	QO ^e	TH_T ^f	TH_R ^g	TH_I ^h
001	2,05% Pd/Al ₂ O ₃	48,00 ± 0,99	15,63 ± 0,60	32,37 ± 0,39	31,21 ± 0,56	122,70 ± 0,90	26,42 ± 0,38	96,28 ± 0,52
002	1,50% Pd/Al ₂ O ₃	50,87 ± 0,42	19,01 ± 0,34	31,86 ± 0,08	33,07 ± 0,27	119,84 ± 0,16	24,85 ± 0,71	94,99 ± 0,87
003	1,10% Pd/Al ₂ O ₃	38,34 ± 0,34	14,59 ± 0,09	23,75 ± 0,25	24,91 ± 0,41	96,64 ± 0,60	19,97 ± 0,18	76,67 ± 0,42
003A	1,02% Pd/Al ₂ O ₃	37,22 ± 0,25	13,59 ± 0,11	23,63 ± 0,14	24,53 ± 0,30	95,44 ± 0,31	19,23 ± 0,28	76,21 ± 0,03
004	4,00% Pd/Al ₂ O ₃	44,67 ± 0,44	27,20 ± 0,13	17,47 ± 0,31	17,42 ± 0,50	78,78 ± 0,23	24,69 ± 0,05	54,08 ± 0,28
005	2,50% Pd/ZrO ₂	16,65 ± 0,30	7,05 ± 0,41	9,60 ± 0,11	13,00 ± 0,21	49,12 ± 0,33	11,08 ± 0,08	38,04 ± 0,25
006	1,40% Pd/ZrO ₂	12,69 ± 0,22	6,33 ± 0,02	6,36 ± 0,20	13,51 ± 0,65	46,80 ± 0,30	7,34 ± 0,16	39,46 ± 0,46
006A	1,35% Pd/ZrO ₂	11,96 ± 0,85	6,26 ± 0,32	5,70 ± 0,53	12,82 ± 0,74	46,27 ± 0,28	7,54 ± 0,06	38,73 ± 0,22
007	0,84% Pd/ZrO ₂	14,68 ± 0,13	5,86 ± 0,12	8,82 ± 0,25	12,21 ± 0,82	44,93 ± 0,15	6,67 ± 0,10	38,26 ± 0,05
008	0,43% Pd/ZrO ₂	11,93 ± 0,22	4,23 ± 0,06	7,70 ± 0,16	11,00 ± 0,12	37,52 ± 0,86	4,79 ± 0,35	32,73 ± 0,51
009	0,52% Pd/ZrO ₂	5,10 ± 0,19	2,44 ± 0,55	2,66 ± 0,74	6,32 ± 0,32	20,45 ± 0,45	3,04 ± 0,04	17,41 ± 0,41

^aTodos os valores estão em μmolg^{-1}

^bQuimissorção de H₂ - Quantidade total de H₂ adsorvido

^cQuimissorção de H₂ - Quantidade de H₂ adsorvido reversivelmente

^dQuimissorção de H₂ - Quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente

^eQuimissorção de O₂ - Quantidade total de O₂ adsorvido

^fTitulação do O adsorvido com H₂ - Quantidade total de H₂ adsorvido

^gTitulação do O adsorvido com H₂ - Quantidade de H₂ adsorvido reversivelmente

^hTitulação do O adsorvido com H₂ - Quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente

A quantidade de H_2 adsorvida reversivelmente sobre os catalisadores aumenta com o aumento do teor metálico, exceto para a amostra 002, sendo esse efeito mais acentuado nos catalisadores suportados em zircônia (Tabela 2.3). Esse fenômeno sugere que parte da adsorção reversível está associada à quantidade de Pd presente no catalisador.

Os valores de QH_R e TH_R , para os catalisadores suportados em zircônia, exceto para o sólido 005, diferem em no máximo 20%; sobre Pd suportado em alumina, os valores de QH_R e TH_R chegam a divergir em até 40%. Isso pode indicar que as medidas de titulação, nos catalisadores suportados em alumina e no sólido 005, podem ter sido afetadas pela presença de cloro, visto que, nos catalisadores suportados em alumina, o teor de cloro aumenta com o aumento do teor metálico (ver Tabela 2.2 na p. 21). De fato, a presença de halogênios em catalisadores pode alterar as propriedades de adsorção de gases. Por exemplo, Leclercq e Boudart [35] observaram que a presença de enxofre, em sólidos a base de Pt, altera os valores da fração de átomos metálicos expostos medidos por quimissorção de O_2 e subsequente titulação com H_2 , mas não há alteração nos valores da FA medidos por quimissorção de H_2 . Marceau *et al.* [36] observaram diferenças na dispersão de Pt, preparados com H_2PtCl_6 , medida por TEM e titulação do O adsorvido com H_2 , sendo essa diferença praticamente inexistente após a eliminação do cloro presente no catalisador. Além do efeito de halogênios, sabe-se que, durante a titulação, a presença de água adsorvida ou de vapor d'água podem causar erros nas medidas da FA [37].

A diferença entre QH_R e TH_R pode também ter sido causada pelo tempo de evacuação da amostra, 5 minutos na quimissorção de H_2 e 15 minutos na titulação. Sobre Pd/ γ - Al_2O_3 , observa-se que QH_R é menor do que TH_R , sugerindo que o tempo

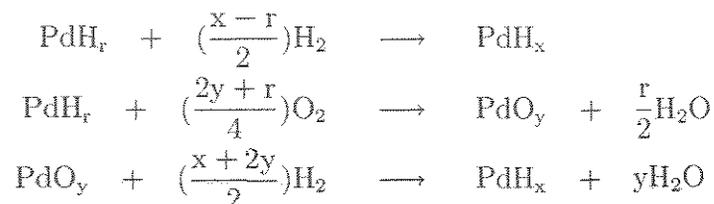
de evacuação da amostra na titulação foi suficiente para remover o H quimissorvido da superfície do Pd. A exceção é o sólido 004 (4,00% Pd/ γ -Al₂O₃), onde os valores de QH_R e TH_R são semelhantes, sugerindo que a quantidade de H removida na evacuação entre as isotermas é devida apenas ao H adsorvido reversivelmente. Esse sólido tem a menor FA entre os materiais suportados em γ -Al₂O₃ (ver Tabela 2.5, p. 36), sugerindo que uma evacuação longa (maior tempo de evacuação) fosse capaz de remover uma quantidade maior de H adsorvido, mas não é o que se observa. Contudo, esse material é o que apresenta a maior quantidade de cloro entre os catalisadores estudados (ver Tabela 2.2, p. 21). Esse fato sugere que o cloro presente no catalisador pode interferir nas medidas de adsorção.

Para os catalisadores suportados em ZrO₂, os valores de QH_R e TH_R são semelhantes, sugerindo que a quantidade de H removida na etapa de evacuação é devida ao H adsorvido reversivelmente. O tempo de evacuação tem efeito apenas sobre catalisadores com baixa FA (amostra 005) e diferentemente dos materiais sobre γ -Al₂O₃, o cloro não afeta as medidas de adsorção. Rennard e Kokes [38] observaram que o H pode ser totalmente removido, em esponja de Pd com composição PdH_{0,23} e baixa FA , após evacuação da amostra a temperatura ambiente por 1 h.

Considerando que QH_R é o valor real da adsorção física do H₂ sobre o Pd e utilizando-se esse valor como TH_R , pode-se calcular a quantidade de H₂ irreversivelmente consumida, TH_I^{*1} , na titulação do O adsorvido com H₂. Observa-se que a diferença entre TH_I e TH_I^* é menor do que 10%. Portanto, a influência do cloro e do tempo de evacuação nas medidas de adsorção pode ser considerada desprezível.

¹ $TH_I^* = TH_I - QH_R$

As reações envolvidas na adsorção de H_2 , O_2 e na titulação do O adsorvido com H_2 podem ser escritas como



onde r é o número de átomos de H adsorvido por átomos de Pd superficiais que permanecem após a evacuação da amostra a 673 K; x é o número de átomos de H adsorvido por átomos de Pd superficiais e y é o número de átomos de O adsorvido por átomos de Pd na superfície.

As quantidades de H_2 e O_2 obtidas nas medidas de adsorção de H_2 , O_2 e na titulação podem ser relacionadas aos valores de r , x e y , de acordo com as equações

$$\begin{aligned} QH_I &= S(x-r) \\ QO &= S\left(y + \frac{r}{2}\right) \\ TH_I &= S(x+2y) \end{aligned} \tag{2.2}$$

onde S é a quantidade, em μmol , de Pd superficial por grama de catalisador.

A combinação das equações acima resulta no que O'Rear *et al.* [13] chamaram de razão de titulação, R_t , conforme a equação a seguir

$$R_t = \frac{TH_I}{QH_I + 2QO} = \frac{x+2y}{2y+x} \tag{2.3}$$

A Tabela 2.4 mostra a razão de titulação, R_t , e as razões $\frac{QH_I}{QO}$, $\frac{TH_I}{QH_I}$ e $\frac{TH_I}{QO}$ para os catalisadores de Pd suportados em ZrO_2 e $\gamma-Al_2O_3$.

Tabela 2.4: Razão de Titulação e razões entre as quantidades adsorvidas para os catalisadores de Pd/ ZrO_2 e Pd/ $\gamma-Al_2O_3$.

Código	Catalisador	$\frac{QH_I}{QO}$	$\frac{TH_I}{QH_I}$	$\frac{TH_I}{QO}$	R_t
001	2,05% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	1,04	2,97	3,08	1,02
002	1,50% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	0,96	2,98	2,87	0,97
003	1,10% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	0,95	3,23	3,08	1,04
003A	1,02% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	0,96	3,22	3,11	1,05
004	4,00% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$	1,00	3,09	3,10	1,03
005	2,50% Pd/ ZrO_2	0,73	3,96	2,93	1,07
006	1,40% Pd/ ZrO_2	0,47	6,20	2,92	1,18
006A	1,35% Pd/ ZrO_2	0,44	6,79	3,02	1,23
007	0,84% Pd/ ZrO_2	0,72	4,33	3,13	1,15
008	0,43% Pd/ ZrO_2	0,70	4,25	2,97	1,10
009	0,52% Pd/ ZrO_2	0,42	6,54	2,75	1,14

Para os catalisadores de Pd suportados em alumina (Tabela 2.4), pode-se observar que os valores de TH_I são três vezes maiores do que QH_I , sugerindo que a estequiometria de adsorção, $\frac{H}{Pd}$ e $\frac{O}{Pd}$, ou seja, x e y, deve ser igual ou próxima da unidade. Além disso, os valores de QO são próximos de QH_I e também três vezes menores do que os valores de TH_I , sugerindo uma estequiometria de adsorção, H sobre Pd e O sobre Pd, igual a 1. De fato, a estequiometria de adsorção, $\frac{H}{Pd} \cong 1$, foi calculada por adsorção de H_2 sobre negro de paládio [12, 20, 21, 39].

Conforme observado por Aben [12], 3% de H₂ permanece sobre o Pd após evacuação do sólido a 673 K e a 573 K, 11% de H₂ não é removido por evacuação. Neste trabalho, conforme mencionado anteriormente, a evacuação da amostra a 573 K elimina praticamente todo o H adsorvido sobre o Pd. A razão $\frac{QH_I}{QO} \cong 1$ também indica que a evacuação do sólido, mesmo a 573 K, elimina o H quimissorvido, ou seja, r pode ser considerado como zero. A diferença entre os resultados deste trabalho e os de Aben [12] pode ser devida ao vácuo atingido na análise, 10⁻⁵ Pa neste trabalho e 10⁻³ naquele.

De acordo com O'Rear *et al.* [13], o valor da R_t deve ficar entre 0,95 e 1,05. Para os catalisadores de Pd/γ-Al₂O₃, pode-se observar que os valores de R_t estão dentro dessa faixa (Tabela 2.4). Isso indica que eventuais problemas de redução incompleta ou superoxidação da fase metálica não ocorreram nas amostras preparadas neste trabalho.

Para os catalisadores suportados em zirconia, a razão $\frac{TH_I}{QO}$ é aproximadamente igual a 3, indicando que todo O adsorvido irreversivelmente sobre Pd foi titulado pelo H₂ (Tabela 2.4). No entanto, a razão $\frac{QH_I}{QO}$ é bem diferente de 1, $\frac{TH_I}{QH_I}$ é bem diferente de 3 e os valores de R_t são diferentes de 1. Esses resultados sugerem que algum tipo de interferência aconteceu nas medidas de adsorção, em particular na adsorção de H₂, como por exemplo, a interação metal-suporte, a oxidação da estrutura do Pd, adsorção forte do H sobre o Pd, uma estequiometria de adsorção entre o H e Pd diferente de 1 ou problemas na etapa de evacuação da amostra.

Como base na R_t apresentada na Tabela 2.4, ou seja, valores maiores do que 1,05, pode-se considerar três hipóteses para explicar esses valores: TH_I e QO foram superestimados e QH_I foi subestimado.

A hipótese de que TH_I foi superestimado pode ser devida à presença de H₂O próxima

aos cristalitos de Pd e um conseqüente aumento do H adsorvido. Essa hipótese foi tratada por Hwang e Boudart (chamado pelos autores de portholes). Mas nesse caso, a quantidade excessiva de H₂ medida na etapa de titulação seria devida ao H fracamente adsorvido, pois encontra-se no suporte nas vizinhanças dos cristalitos metálicos. Portanto, a etapa de evacuação entre a primeira e segunda isotermas deveria eliminar essa quantidade de H₂ adsorvido no suporte. Quando da obtenção da segunda isoterma, o H₂ fracamente adsorvido deveria ser novamente adsorvido e, nesse caso, a diferença entre os dois valores ($TH_I = TH_T - TH_R$) eliminaria o efeito de uma adsorção excessiva. Esse raciocínio é válido se considerarmos que na etapa de evacuação entre as duas isotermas somente o H fracamente adsorvido no suporte é removido, com a água formada durante a titulação do O adsorvido permanecendo na superfície do suporte. No entanto, como as medidas de adsorção foram realizadas a 373 K, a água formada na etapa de titulação pode ser removida em parte durante a etapa de evacuação entre a primeira e segunda isotermas. Dessa forma, haveria mais H₂ excessivamente adsorvido na primeira isoterma em relação à segunda. Esse resultado levaria, então, a um valor de TH_I superestimado se não houvesse spillover.

Nas amostras de Pd/ZrO₂, o valor médio da razão $\frac{QH_I}{QO}$ é 0,58, sendo que para três amostras o valor é de 0,70 e para as demais o valor é de 0,40 (Tabela 2.4). Em ambos os casos, a quantidade de O adsorvido sobre as amostras é maior do que a de H, ou seja, parece haver uma superestimativa de QO ou uma supressão da quantidade adsorvida de H, resultando na subestimativa de QH_I .

Uma possibilidade para explicar uma superestimativa de QO é o consumo de O em um fenômeno diferente da adsorção, tais como a) a oxidação da estrutura do Pd,

ocasionando um aumento da quantidade de QO ; b) titulação do H adsorvido com O_2 ; c) adsorção de O_2 sobre o suporte e d) o fenômeno de spillover de O adsorvido para o suporte. A oxidação da estrutura do Pd só ocorre acima de 373 K, como será mostrado a seguir e a adsorção de O_2 sobre a ZrO_2 só ocorre acima de 573 K, sendo essa adsorção mínima, ca. de $7,00 \mu\text{mol}$ de O_2 por grama de ZrO_2 . Fornasiero *et al.* [40] mostraram que o sistema Rh/ ZrO_2 - CeO_2 exibe propriedades que aumentam a adsorção de O_2 , mas nada é mencionado para o sistema Rh/ ZrO_2 ou Pd/ ZrO_2 . A quantidade de O atribuída ao fenômeno de spillover de O, se existir, deve ser mínima, pois tal quantidade seria removida na etapa de evacuação entre a primeira e segunda isotermas. Além disso, os valores extrapolados para pressão zero, obtidos para a segunda isoterma de adsorção de O_2 , sempre resultaram em valores muito próximos a zero. A titulação do H adsorvido sobre o Pd com O_2 é praticamente improvável, visto que todo o H adsorvido é removido na etapa de evacuação, como discutido anteriormente. A adsorção excessiva de O_2 sobre Pd/ SiO_2 foi observada por Leon y Leon e Vannice [41], sendo essa de 10 à 15% maior do que a adsorção de H_2 . Os autores discutem uma provável remoção de H_2 quimissorvido na etapa de evacuação. Lam e Boudart [29] também observaram que a adsorção de O_2 sobre Pd/ SiO_2 é de 7 à 11% maior do que a adsorção de H_2 , mas nenhuma discussão é apresentada. A penetração de O_2 abaixo da superfície também foi observada na literatura [42] e pode ser uma possível explicação para uma superestimativa de QO . Os resultados deste trabalho indicam que os valores de QO são bem maiores do que QH_I , sendo em alguns casos maiores do que o dobro. Esses resultados e a boa concordância entre os valores de QH_I e QO para os catalisadores de Pd suportados em alumina sugerem uma subestimativa de QH_I para os catalisadores suportados em zirconia.

A hipótese de uma subestimativa de QH_T pode ser devida à remoção de parte do H quimissorvido na etapa de evacuação entre a primeira e segunda isotermas. No entanto, os valores de QH_T são bem próximos dos valores de QO , sugerindo que a adsorção total de H sobre o Pd pode ser considerada irreversível ou houve supressão da quantidade de H adsorvida (interação metal-suporte) ou, como discutido anteriormente, houve adsorção excessiva de O. De fato, a interação metal-suporte foi observada para vários sistemas [43–48], tais como Pd/TiO₂, Pd/MgO e Pd/La₂O₃, sendo essa interação atribuída à decoração de cristalitos de Pd através da redução parcial do suporte. Lee *et al.*[49] observaram por XPS que a adição de ZrO₂ ao catalisador de Pd/ α -Al₂O₃ diminui a energia de ligação Pd 3d_{5/2} e sugere que o Pd torna-se negativamente carregado. Ricks *et al.*[43] observaram que a área superficial de Pd suportado em La₂O₃ pode ser medida pela técnica de titulação do O adsorvido com H₂. Os resultados de Rieck *et al.*[44] também indicam que a titulação pode ser usada para medir a área superficial do Pd suportado em TiO₂. Os resultados apresentados neste trabalho sobre a adsorção de H₂ sobre Pd/ZrO₂ não são suficientes para sugerir uma interação entre o Pd e a zirconia. Ao contrário, uma provável interação metal-suporte foi sugerida, com base nas análises de TEM e medidas cinéticas, para o sistema Pd-alumina.

Outro fator que influencia nas medidas de adsorção é a redução total do metal. No caso do Pd, essa possibilidade é muito remota, visto que a redução de cristalitos de Pd ocorre em temperaturas baixas, ca. 393 K [50–52]. Além disso, se o Pd não estivesse reduzido, o valor de R_t seria menor do que 1, mas não é o que se observa na Tabela 2.4. Portanto, estes resultados indicam que o Pd está totalmente reduzido.

A estequiometria de adsorção, $\frac{H}{Pd}$ ou $\frac{O}{Pd}$, diferente de 1 combinada a outro fato

poderia explicar os resultados das medidas de adsorção sobre Pd/ZrO₂, mas não sobre Pd/ γ -Al₂O₃. A estequiometria de adsorção $\frac{H}{Pd}$ igual a 1 foi observada em diversos trabalhos [12, 20, 21, 39], enquanto $\frac{O}{Pd}$ igual a 0,7 foi observado por Brennan *et al.* [53] e $\frac{O}{Pd}$ igual a 0,66 foi medido por Bujanova *et al.* [54].

Como a energia de adsorção do oxigênio é maior do que a do hidrogênio sobre o Pd e a adsorção do O sobre Pd é totalmente irreversível, pode-se considerar que os valores de QO foram determinados corretamente. Como os valores de TH_I são diretamente dependentes da adsorção de O sobre o Pd e os resultados da Tabela 2.4 indicam que a razão $\frac{TH_I}{QO}$ é próxima de 3, então pode-se concluir que a medida de adsorção de H₂ foi afetada de alguma forma, como discutido anteriormente. Então, a quimissorção de H₂ não pode ser usada para calcular a FA em catalisadores de Pd/ZrO₂; contudo, a FA pode ser medida através da adsorção de O₂ ou pela titulação do O adsorvido com H₂, como foi observado também por Rieck *et al.*[44] e Hicks *et al.*[43].

As Tabelas 2.5 e 2.6 mostram os valores da FA e do tamanho médio dos cristalitos de Pd, respectivamente.

Tabela 2.5: Fração de Átomos de Pd expostos, em %.

Código	Catalisador	Pd ^a	FA_H ^b	FA_O ^c	FA_T ^d
001	2,05% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	192,67	33,60	32,40	33,31
002	1,50% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	140,98	45,20	46,91	44,92
003	1,10% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	103,38	45,94	48,18	49,44
003A	1,02% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	95,86	49,30	51,18	53,00
004	4,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	375,94	9,29	9,28	9,59
005	2,50% Pd/ZrO ₂	234,96	-	11,06	10,79
006	1,40% Pd/ZrO ₂	131,58	-	20,53	20,00
006A	1,35% Pd/ZrO ₂	126,88	-	20,21	20,35
007	0,84% Pd/ZrO ₂	78,95	-	30,93	32,31
008	0,43% Pd/ZrO ₂	40,41	-	54,44	54,00
009	0,52% Pd/ZrO ₂	48,87	-	25,86	23,75

^aValores em $\mu\text{mol g}^{-1}$

$$^b FA_H = \frac{2 \times Q_{H_2} \times 100}{Pd}$$

$$^c FA_O = \frac{2 \times Q_{O_2} \times 100}{Pd}$$

$$^d FA_T = \frac{2 \times T_{H_2} \times 100}{3 \times Pd}$$

Os valores da FA de Pd aumentam com o decréscimo da quantidade de Pd no sólido (Tabela 2.5).

O tamanho médio dos cristalitos de Pd, mostrado na Tabela 2.6, foi calculado pela equação $d_i = \frac{112}{FA_i}$. A concordância entre os valores do tamanho médio dos cristalitos de Pd indica que a metodologia adotada nas medidas foi satisfatória. Portanto, é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos de Pd através de quimissorção seletiva de gases, com erro inferior a 10%. No entanto, é necessário utilizar mais de uma

Tabela 2.6: Tamanho médio dos cristalitos de Pd, em nm.

Código	Catalisador	Pd ^a	d_H ^b	d_O ^c	d_T ^d
001	2,05% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	192,67	3,33	3,46	3,36
002	1,50% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	140,98	2,48	2,39	2,49
003	1,10% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	103,38	2,44	2,32	2,26
003A	1,02% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	95,86	2,27	2,19	2,11
004	4,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	375,94	12,05	12,08	11,68
005	2,50% Pd/ZrO ₂	234,96	-	10,12	10,38
006	1,40% Pd/ZrO ₂	131,58	-	5,45	5,60
006A	1,35% Pd/ZrO ₂	126,88	-	5,54	5,50
007	0,84% Pd/ZrO ₂	78,95	-	3,62	3,47
008	0,43% Pd/ZrO ₂	40,41	-	2,06	2,07
009	0,52% Pd/ZrO ₂	48,87	-	4,33	4,71

^aValores em $\mu\text{mol g}^{-1}$

$$^b d_H = \frac{112}{FA_H}$$

$$^c d_O = \frac{112}{FA_O}$$

$$^d d_T = \frac{112}{FA_T}$$

técnica, pois as medidas podem ser afetadas por diversos fatores, como foi discutido anteriormente.

2.3.3 Difração de Raios-X

Os resultados das análises dos sólidos por difração de raios-x são mostrados na Figura 2.3. Observa-se que, de todos os sólidos analisados, apenas a amostra 004 (4,00 % Pd/ γ -Al₂O₃) apresenta um pico de Pd, em aproximadamente $2\theta = 40$. A não

ocorrência do pico de Pd em $2\theta = 40$ sugere que os cristalitos de Pd são tão pequenos ($< 5,00$ nm) ou amorfos, que não podem ser analisados por difração de raios-x, exceto na amostra 004. Esta foi analisada novamente, mas com um passo de varredura menor, $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$ (Figura 2.4).

A equação de Scherrer [34] foi utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos de Pd da amostra 004 (Figura 2.4). Uma função de Person VII foi usada no ajuste da curva relativa ao pico de Pd. Finalmente, o tamanho médio dos cristalitos de Pd, no catalisador de 4,00 % Pd/ γ -Al₂O₃, foi estimado em 14,2 nm, o qual é aproximadamente 20% maior do que o valor determinado por quimissorção de gases (Tabela 2.6). Entretanto, a equação de Scherrer não considera o efeito de possíveis distorções na rede cristalina e a estimativa de d é feita com base em uma parte do difratograma de raios-x. Portanto, a diferença entre o valor de d , calculado por quimissorção e difração de raios-x, pode estar relacionada aos efeitos decorrentes do tipo de análise utilizada ou a erros experimentais. Então, pode-se concluir que há uma boa concordância entre o valor de d calculado por XRD e por quimissorção. Isso indica que o método de quimissorção de gases foi utilizado adequadamente e satisfatoriamente na determinação do tamanho médio dos cristalitos de Pd.

Um fato interessante é a não ocorrência de picos de Pd metálico para a amostra 005 (2,50 % Pd/ZrO₂), visto que o valor de d , obtido por quimissorção de O₂ e titulação, é cerca de 10 nm. Isso pode estar relacionado a quantidade de Pd na amostra e ao tamanho dos grãos da zirconia. A quantidade de Pd por metro quadrado de suporte no catalisador 005 é cerca de cinco vezes maior do que no 004; no entanto, se os grãos de zirconia forem maiores que os de alumina, a quantidade de Pd na superfície externa

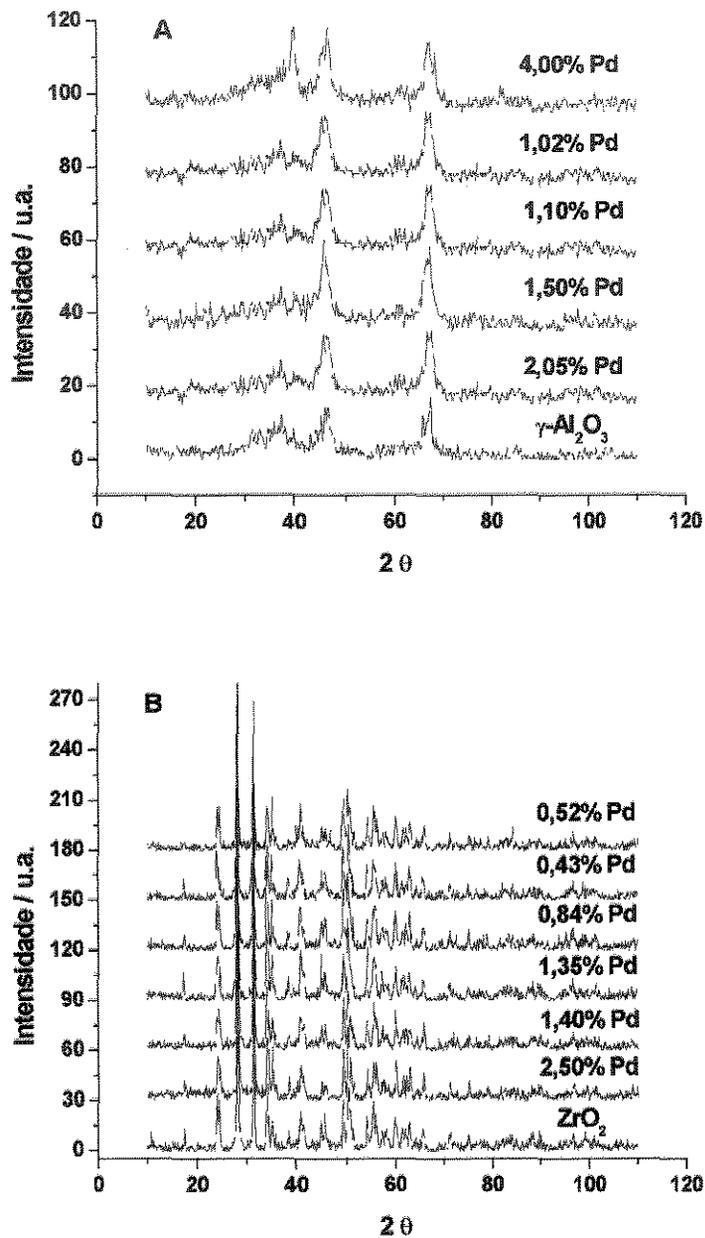


Figura 2.3: Difratogramas de raios-x dos catalisadores (A) Pd/ γ -Al₂O₃ e (B) Pd/ZrO₂.

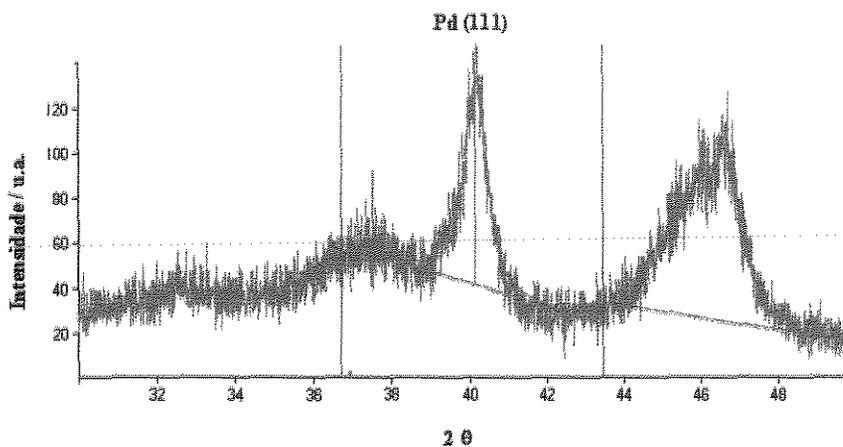


Figura 2.4: Difratograma de raios-x do catalisador de 4,00% Pd/ γ -Al₂O₃, com ajuste da curva.

desse será menor que no caso da alumina e, portanto, não será detectado por XRD.

2.3.4 Oxidação dos Cristalitos de Paládio

A Figura 2.5 mostra a evolução da oxidação de Pd para alguns catalisadores de Pd suportados em alumina ou zirconia. Pode-se observar que, entre 300 e 400 K, a quantidade de oxigênio consumida permanece praticamente constante, ou seja, o oxigênio adsorve apenas na superfície do Pd; acima de 400 K, a quantidade de O₂ aumenta lentamente até atingir 573 K, onde o consumo de O₂ aumenta abruptamente até 773 K, indicando uma penetração do O₂ em regiões subsuperficiais e conseqüente oxidação da estrutura do Pd. Este aumento é mais acentuado nos catalisadores com frações de átomos de Pd expostos menores. Acima de 773 K, a quantidade de O₂ consumida permanece praticamente constante. Considerando uma estequiometria de $\frac{O}{Pd}$ igual a 1,

pode-se constatar que houve a formação de PdO. Portanto, conclui-se que a oxidação total do Pd ocorre acima de 773 K, com a formação de PdO.

A oxidação do Pd parece depender do tamanho de seus cristalitos (Figura 2.5). Lam e Boudart [29] sugeriram que esse fenômeno é aceitável, mas não o discutiram. Sugiyama [55] observou que a taxa de oxidação do Pd depende do tamanho dos seus cristalitos e de suas partículas. Shimada *et al.* [56] observaram que a taxa de oxidação de grandes cristalitos de Pd tende a ser menor do que a de pequenos cristalitos de Pd. Chen e Ruckenstein [57] observaram que grandes cristalitos de Pd (≥ 15 nm) tornam-se porosos após serem oxidados a 623 K e 1 atm de O₂, sendo que essa observação é mais clara em amostras aquecidas a 1023 K. Por outro lado, quando pequenos cristalitos de Pd são expostos a 623 K e 1 atm de O₂, sua forma original (esférica) é modificada após 1 h de aquecimento e os cristalitos se espalham sobre o suporte e suas formas tornam-se irregulares, sendo que esse fenômeno aumenta com o tempo de oxidação. Portanto, os resultados deste trabalho e os da literatura indicam que a oxidação do Pd depende do tamanho de seus cristalitos e do suporte.

Os resultados deste trabalho estão em concordância com os apresentados na literatura. Por exemplo, a oxidação de Pd/ γ -Al₂O₃ com O₂ foi estudada através de cromatografia gasosa por Paryjczak *et al.* [58], sendo constatado que a interação entre o Pd e o O₂ ocorre em três faixas de temperatura: entre 300 e 470 K ocorre a adsorção superficial de O₂ sobre o Pd; a adsorção de O₂ é acompanhada por incorporação de O na estrutura do Pd em temperaturas entre 470 e 770 K; e acima de 770 K ocorre a oxidação total do Pd, com formação de PdO. Yung-Shen Ho *et al.* [59] usando métodos calorimétricos obtiveram dados semelhantes aos de Paryjczak *et al.* [58], a saber: a

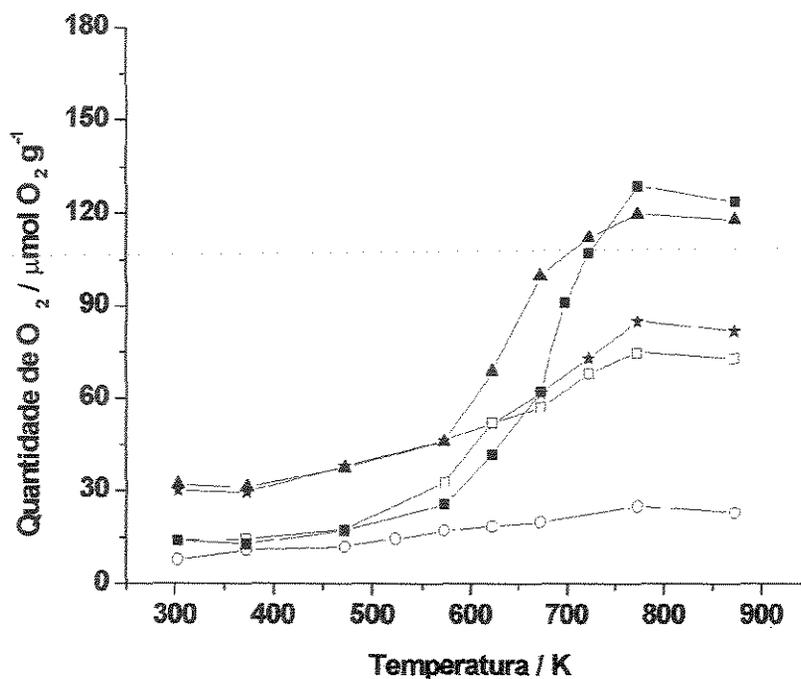


Figura 2.5: Evolução da oxidação do paládio com a temperatura: ★ 1,50% Pd/γ-Al₂O₃, ▲ 2,05% Pd/γ-Al₂O₃, □ 1,40% Pd/ZrO₂, ○ 0,43% Pd/ZrO₂ e ■ 2,50% Pd/ZrO₂.

adsorção de O₂ sobre a superfície do Pd ocorre a temperatura ambiente ou menores; acima de 300 K ocorre a penetração de oxigênio em regiões subsuperficiais do Pd e em 800 K ocorre a oxidação total do Pd e formação de PdO. Mais recentemente, Su *et al.*[60] verificaram que o oxigênio adsorve dissociativamente sobre Pd, com a formação de uma monocamada de O e, acima de 473 K, ocorre o início da oxidação da estrutura do Pd; o processo de oxidação envolve a formação de uma camada de óxido amorfo, que se transforma em PdO cristalino, e a completa oxidação do Pd ocorre próximo a

800 K.

Para calcular a fração de átomos de Pd expostos, considerou-se que a oxidação total do Pd ocorre a 773 K. Portanto, a FA de Pd foi calculada como a razão entre o número de mols de O_2 adsorvido a 373 K e o número de mols de O_2 consumidos a 773 K. A Tabela 2.7 apresenta os valores da FA de Pd calculados pelo método da oxidação do Pd e por titulação do O adsorvido com H_2 .

Os valores da FA_T e FA_{oxid} apresentam uma boa concordância, sendo que os valores de FA_T são maiores do que FA_{oxid} (Tabela 2.7). A maior diferença, ca. 26%, pode ser observada para o catalisador 001 (2,05% Pd/ γ - Al_2O_3). Essa diferença pode ser atribuída à formação de PdO_2 , ocasionando um leve aumento da quantidade de O_2 necessária para a completa oxidação do Pd, conforme pode ser observado pela razão $\frac{O}{Pd} > 1$ (Tabela 2.7). As informações obtidas por Kim *et al.* [61] através de XPS e ESCA indicam a formação de PdO_2 e PdO sobre eletrodos de Pd. Otto *et al.* [62] também observaram, usando XPS, dois tipos de óxidos de Pd sobre uma γ -alumina após oxidação do sólido a 873 K. Os autores observaram que em altas concentrações de Pd ($\geq 0,8\%$ em massa), o óxido formado é o PdO , enquanto que para cargas de Pd $\leq 0,5\%$ em massa, o óxido formado é quimicamente diferente do PdO e as espécies possíveis são o PdO_2 e/ou Pd^{2+} deficientemente coordenado.

Ao contrário dos resultados obtidos neste trabalho, Lam e Boudart [29] observaram que os valores da FA medidos por oxidação total do Pd são ca. de 21% maiores do que os obtidos pela titulação do O adsorvido com H_2 . No entanto, os autores não discutem essa diferença, mas uma possível explicação é a adsorção de O_2 sobre a sílica, a qual não foi medida naquele trabalho. Esses resultados indicam que o método de oxidação

Tabela 2.7: Fração de Átomos de Pd expostos

Código	Catalisador	Pd ^a	FA_T ^b	FA_{oxid} ^c	$\frac{O}{Pd}$ ^d
001	2,05% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	192,67	33,31	26,45	1,24
002	1,50% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	140,98	44,92	36,58	1,20
005	2,50% Pd/ZrO ₂	234,96	10,79	10,48	1,10
006	1,40% Pd/ZrO ₂	131,58	20,00	19,93	1,14
008	0,43% Pd/ZrO ₂	40,41	54,00	47,82	1,24

^aQuantidade, em μmolg^{-1} , de Pd medido por ICP-AES.

^b FA de Pd, em %, determinada pela titulação do O adsorvido com H₂.

^c FA de Pd, em %, determinada pela razão entre o número de mols de O₂ adsorvido a 373 K e o número de mols de O₂ consumidos na oxidação total do Pd.

^dRazão entre O consumido a 773 K e a quantidade total de Pd na amostra.

do Pd pode ser utilizado na medida da FA de Pd. Além disso, esse método é uma alternativa para medir a quantidade de Pd presente em um óxido.

Como os valores de FA_T e FA_{oxid} são semelhantes e os métodos de análise são totalmente independentes, pode-se concluir que a estequiometria de adsorção $\frac{O}{Pd}$ igual a 1, que foi assumida no início deste trabalho, foi confirmada.

Os resultados sobre a oxidação de Pd suportados em alumina ou zirconia estão de acordo com os resultados apresentados na literatura [30, 59, 60]. Pode-se concluir que a oxidação de Pd tem início em 473 K e PdO forma-se a 773 K.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 2.6 mostra algumas microfotografias, de diversas regiões, obtidas pela análise do catalisador 004 (4,00% Pd/ γ -Al₂O₃).

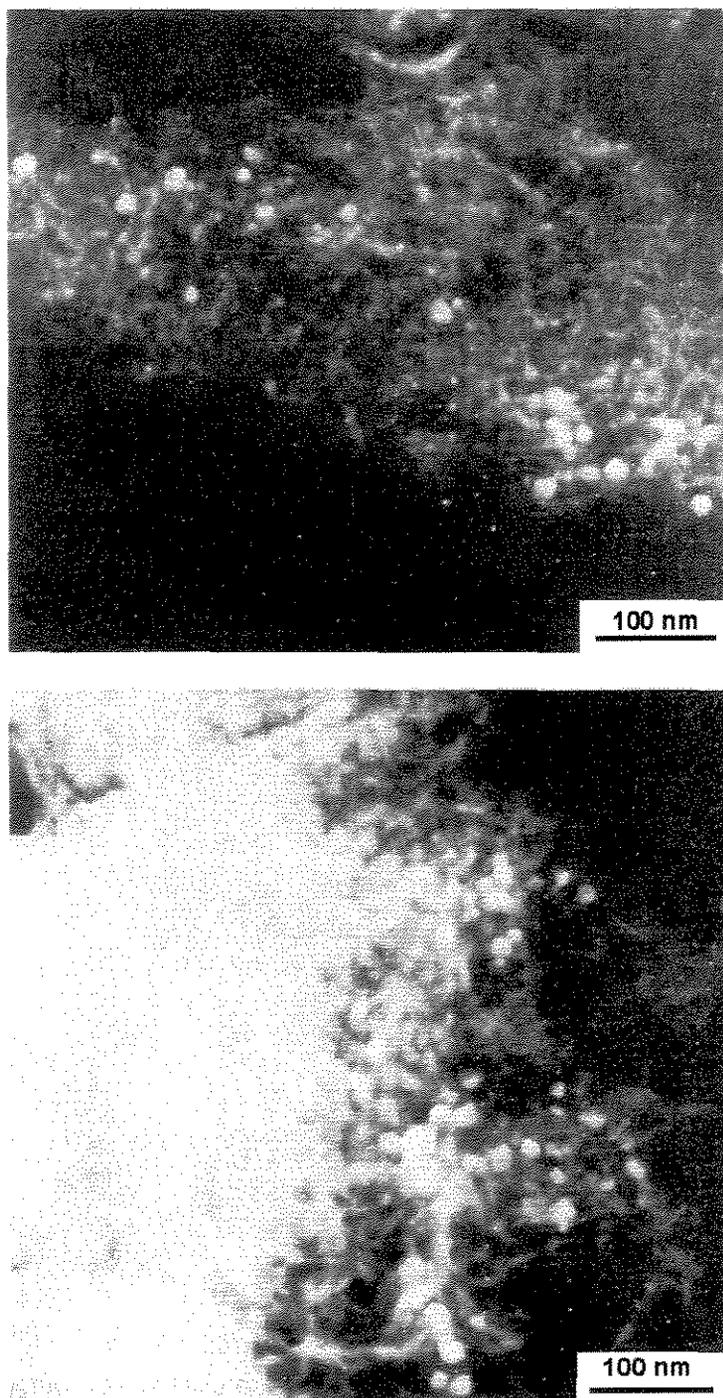


Figura 2.6: Microfotografias de TEM do catalisador de 4,00% Pd/ γ -Al₂O₃.

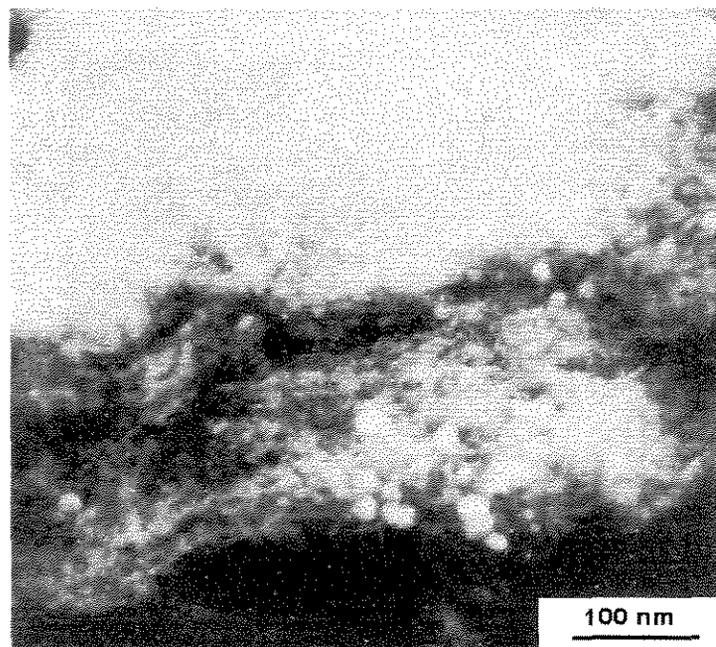
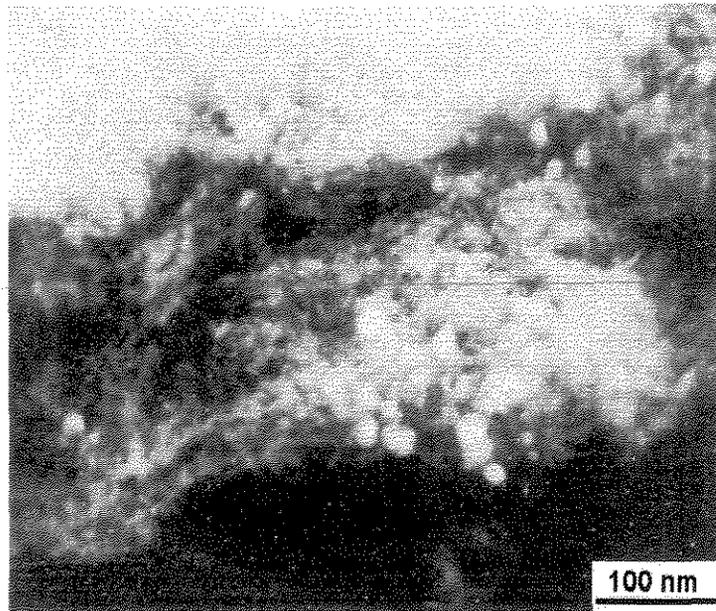


Figura 2.6 - continuação

Alguns cristalitos de Pd (manchas brancas) apresentam uma forma quase esférica, enquanto alguns tem formas irregulares (Figura 2.6).

A distribuição dos cristalitos de Pd, Figura 2.7, foi feita pela contagem de aproximadamente 300 cristalitos, sendo consideradas apenas as manchas brancas mais bem definidas.

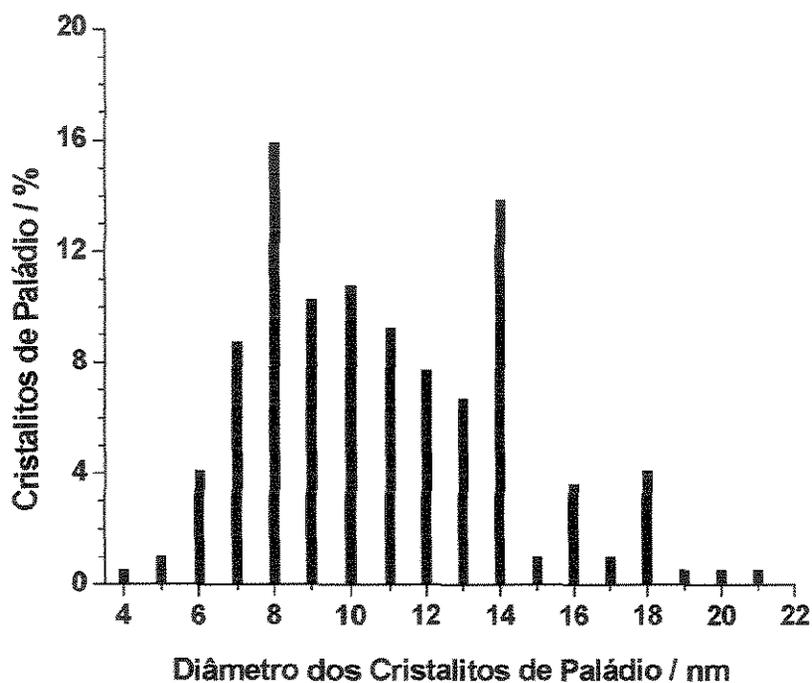


Figura 2.7: Distribuição dos cristalitos de Pd sobre o catalisador de 4,00% Pd/ γ -Al₂O₃.

O tamanho médio dos cristalitos de Pd foi calculado através da equação

$$d_{TEM} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2},$$

onde n_i é o número de cristalitos com diâmetro d_i . Para 4,00% Pd/ γ -Al₂O₃, o valor de d_{TEM} é de 12,90 nm, sendo esse muito próximo do calculado por quimissorção de gases, ca 12 nm. Portanto, a boa concordância entre os valores do tamanho médio dos cristalitos de Pd indica que os métodos utilizados neste trabalho foram aplicados adequadamente na determinação dos cristalitos de Pd.

Para os materiais suportados em ZrO₂, os resultados de TEM não foram suficientes para fazer a distribuição do tamanho dos cristalitos de Pd. Esse fato ocorreu devido a dificuldade na identificação dos cristalitos de Pd, que foram examinados por EDX. A dificuldade na observação dos cristalitos de Pd suportados na ZrO₂ pode ser creditada à cristalinidade do metal e do suporte, baixo contraste de difração, e a pequena diferença entre os números atômicos do Pd e Zr, baixo contraste de número atômico. Contudo, pode-se observar, na Figura 2.8, que os cristalitos de Pd tem uma forma praticamente esférica, sendo esses cristalitos fixados a ZrO₂ de forma diferente do Pd sobre γ -Al₂O₃, sugerindo uma maior interação entre o Pd e a alumina.

2.4 Conclusões

As principais conclusões obtidas neste capítulo foram: (i) a eliminação de quase todo H adsorvido pode ser feita em 573 K, diferentemente do abordado na literatura, que sugere 673 K; (ii) para catalisadores de Pd suportados em alumina, o tamanho médio dos

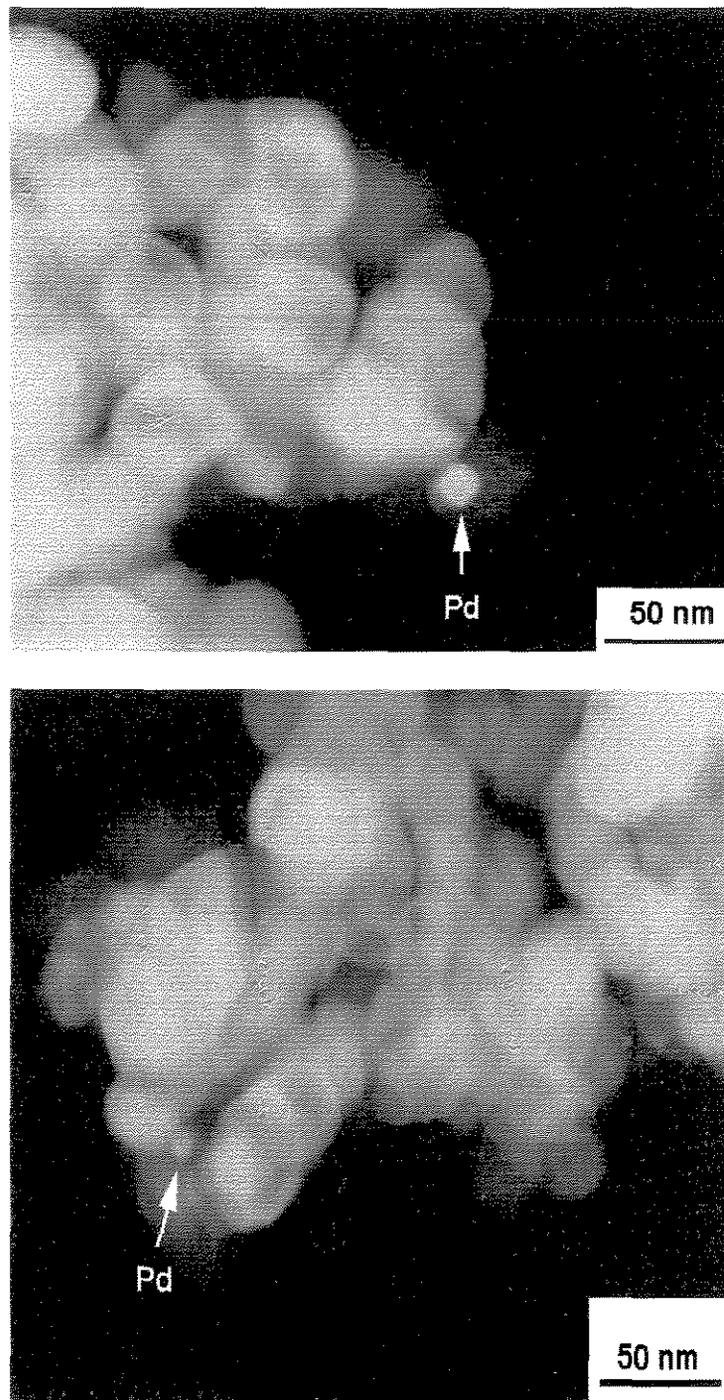


Figura 2.8: Microfotografias de TEM do catalisador de 2,50% Pd/ZrO₂.

cristalitos de Pd pode ser calculado a 373 K por quimissorção de H₂, O₂ e por titulação do O adsorvido com H₂; (iii) para catalisadores de Pd/ZrO₂, apenas a quimissorção de O₂ e a titulação podem ser empregadas na estimativa do tamanho médio dos cristalitos de Pd a 373 K; (iv) a estimativa do tamanho de cristais, em catalisadores suportados, baseada em medidas de adsorção, deve ser feita por no mínimo duas técnicas diferentes; (v) a oxidação total do Pd ocorre em torno de 773 K, com formação de PdO, podendo ser utilizada para calcular a FA de Pd; (vi) a estequiometria de adsorção, $\frac{Pd}{O} = 1$ e $\frac{Pd}{O} = 1$, foi confirmada pela concordância entre os resultados da titulação e da oxidação, além dos resultados de XRD e TEM.

Referências Bibliográficas

- [1] BOUDART, M., DJEGA-MARIADASSOU, G., *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1984.
- [2] SCHOLTEN, J. J. F., PLJPERS, A. P., HUSTINGS, A. M. L., Surface characterization of supported and nonsupported hydrogenation catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. **27**, n. 1, p. 151-206, 1985.
- [3] JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z., LOMOT, D., PIELASZEK, J., SOBCZAK, J. W., Pd-Au/SiO₂ Characterization and catalytic activity, *J. Catal.*, v. **151**, p. 67-76, 1995.
- [4] MOSS, R. L., POPE, D., DAVIS, B. J., Structure, activity of supported metal-catalysts: preparation, dispersion, and activity of palladium-silver on silica catalysts, *J. Catal.*, v. **61**, p. 57-65, 1980.
- [5] ADURIZ, H. R., BODNARLUK, P., COQ, B., FIGUERAS, F., Alumina supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors: preparation and characterization, *J. Catal.*, v. **119**, p. 97-107, 1989.

- [6] SANDERS, J. V., *Catal. Sci. Technol.* **7**, 51, (1985).
- [7] BAIRD, T., *Catalysis*, **v. 5**, p. 172, 1982.
- [8] HOWIE, A., *Characterization of catalysts*, J. M. Thomas and R. M. Lambert editors, Wiley, New York, 1980.
- [9] THOMAS, J. M., *Proc. Int. Congr. Catal. 8th*, **v. 1**, p. 31, 1984.
- [10] MARTIN, G. A., Metallic particle-size determination in heterogeneous catalysis, *Rev. Phys. Appl.*, **v. 16**, p. 181, 1981.
- [11] RICHARDSON, J. T., TWIGG, M. V., A simple method for determining the size of nickel oxide crystallites in catalysis, *J. Catal.*, **v. 188**, p. 226-229, 1999.
- [12] ABEN, P. C., Palladium areas in supported catalysts: determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption, *J. Catal.*, **v. 10**, p. 224-229, 1968.
- [13] O'REAR, D. J., LOFFLER, D. G., BOUDART, M., Stoichiometry of the titration by dihydrogen of oxygen adsorbed on platinum, *J. Catal.*, **v. 121**, p. 131-140, 1990.
- [14] SCHOLTEN, J. J. F., MONTFOORT, A. VAN, The determination of the free-metal surface area of palladium catalysts, *J. Catal.*, **v. 1**, p. 85-92, 1962.
- [15] BAIKER, A., *International Chemical Engineering*, **v. 25**, p. 16, 1985.
- [16] BENSON, J. E., HWANG, H. S., BOUDART, M., Hydrogen oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas, *J. Catal.*, **v. 30**, p. 146-153, 1973.

- [17] BENSON, J. E., BOUDART, M., Hydrogen oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas, *J. Catal.*, v. 4, p. 704-710, 1965.
- [18] GALLEZOT, P., State, catalytic properties of platinum, and palladium in faujasite-type zeolites, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 20, n. 1, p. 121-154, 1979.
- [19] GALLEZOT, P., *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, p. 221, 1984.
- [20] SERMON, P. A., Characterization of palladium blacks: novel hydrogen pretreatment and surface-area determination of palladium, *J. Catal.*, v. 24, p. 460-466, 1972.
- [21] SERMON, P. A., Characterization of palladium blacks: comparison of various methods for estimating surface-area or particle-size, *J. Catal.*, v. 24, p. 467-471, 1972.
- [22] GOETZ, J., VOLPE, M. A., SICA, A. M., GIGOLA, C. E., TOUROUDE, R., Low loaded palladium on alpha-alumina catalysts characterization by chemisorption, electron microscopy, and photoelectron-spectroscopy, *J. Catal.*, v. 153, p. 86-93, 1995.
- [23] ZOU, W., GONZALEZ, R. D., *Appl. Catal. A.*, v. 126, p. 351, 1995.
- [24] PRELAZZI, G., CERBONI, M., LEOFANTI, G., Comparison of H₂ adsorption, O₂ adsorption, H₂ titration, and O₂ titration on supported palladium catalysts, *J. Catal.*, v. 181, p. 73-79, 1999.
- [25] BOUDART, M., HWANG, H. S., Solubility of hydrogen in small particles of palladium, *J. Catal.*, v. 39, p. 44-52, 1975.

- [26] CHEN, J. J., RUCKENSTEIN, E., Sintering of palladium on alumina model catalyst in a hydrogen atmosphere, *J. Catal.*, v. **69**, p. 254-273, 1981.
- [27] MAFFUCCI, I., IENGO, P., DI SERIO, M., SANTACESARIA, E., A rapid method for the evaluation of the dispersion of palladium in supported catalysts, *J. Catal.*, v. **172**, p. 485-487, 1997.
- [28] ANDERSON, J. R., *Structure of metallic catalysts*, Academic Press Inc., New York, 1975.
- [29] LAM, Y. L., BOUDART, M., Oxidation of small palladium particles, *J. Catal.*, v. **47**, p. 393-398, 1977.
- [30] BORESKOV, G. K., *Fundamentals in gas-solid interactions*, Academic Press, New York, 1967.
- [31] SHMIDT, V.S., SHOROKHOV, N.A., VASHMAN, A.A., SAMSONOV, V.E., The palladium complex $[Pd(NO_3)_2(OH_2)_2]$, *Russ. J. Inorg. Chem.*, v. **27**, n. 5, p. 703-705, 1982.
- [32] VOGEL, A. I., *A text book of quantitative inorganic analysis*, Longman Group Limited London, 1961.
- [33] EMMET, P. H., BRUNAUER, S., TELLER, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, v. **60**, p. 309, 1938.
- [34] CULLITY, B. D., *Elements of x-ray diffraction*, Addison Wesley, New York, 1967.

- [35] LECLERCQ, G., BOUDART, M., Catalytic hydrogenation of cyclohexene: the effect of sulfur on supported platinum, *J. Catal.*, v. **71**, p. 127-135, 1981.
- [36] MARCEAU, E., CHE, M., SAINT-JUST, J., TATIBOUET, J. M., Influence of chlorine ions in Pt/Al₂O₃ catalysts for methane total oxidation, *Catal. Today*, v. **29**, p. 415-419, 1996.
- [37] AKHTAR, M., TOMPKINS, F. C., Effect of presorption on platinum films on catalytic oxidation of hydrogen and area determinations by carbon monoxide/oxygen titration, *Trans. Farad. Soc.*, v. **67**, p. 2461-2468, 1971.
- [38] RENNARD, R. J., KOKES, R. J., hydrogenation of ethylene and propylene over palladium hydride, *J. Phys. Chem.*, v. **70**, p. 2543, 1966.
- [39] KRISHNANKUTTY, N., VANNICE, M. A., The effect of pretreatment on Pd/C catalysts: adsorption and absorption properties, *J. Catal.*, v. **155**, p. 312-326, 1995.
- [40] FORNASIERO, P., DI MONTE, R., RANGA RAO, G., KASPAR, J., MERIANI, S., TROVARELLI, A., GRAZIANI, M., Rh loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties, *J. Catal.*, v. **151**, p. 168-177, 1995.
- [41] LEON Y LEON, C. A., VANNICE, M. A., Adsorption, Cu/SiO₂ catalytic properties of Pd/SiO₂, carbon monoxide Pd-Cu/SiO₂ systems: I. Hydrogen, oxygen adsorption on Pd/SiO₂, and Cu/SiO₂, *Appl. Catal.*, v. **69**, p. 269-290, 1991.

- [42] CONRAD, H., ERTL, G., KUPPERS, J., LATTA, E. E., Interaction of NO and O₂ with Pd(111) surfaces. II, *Surf. Sci.*, v. **65**, p. 245-260, 1977.
- [43] HICKS, R. F., YEN, QI-JIE, BELL, A. T., Effects of metal-support interactions on the chemisorption of H₂, CO on Pd/SiO₂, and Pd/La₂O₃, *J. Catal.*, v. **89**, p. 498-510, 1984.
- [44] RIECK, J. S., BELL, A. T., Studies of the interactions of H₂, CO with Pd/TiO₂, and TiO₂ promoted Pd/SiO₂, *J. Catal.*, v. **99**, p. 262-277, 1986.
- [45] CHANG, T. C., CHEN, J. J., YEH, C. T., Temperature programmed reduction and temperature-resolved sorption studies of strong metal-support interaction in supported palladium catalysts, *J. Catal.*, v. **96**, p. 51-57, 1985.
- [46] OGATA, K., OBUCHI, A., MIZUNO, K., OHI, A., OHUCHI, H., *J. Catal.*, v. **144**, p. 452, 1993.
- [47] JACOBS, J. W. M., SCHRYVERS, D., A high-resolution electron-microscopy study of photodeposited Pd particles on TiO₂ and their oxidation in air, *J. Catal.*, v. **103**, p. 436, 1987.
- [48] FLEISCH, T., HICKS, R., BELL, A., An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃, *J. Catal.*, v. **87**, p. 398-413, 1984.
- [49] LEE, Y., INOUE, Y., YASUMORI, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. **54**, p. 3711, 1981.
- [50] LIESKE, H., VOLTER, J., Pd redispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃, *J. Phys. Chem.*, v. **89**, p. 1841-1842, 1985.

- [51] CHEN, G., CHOU, W. T., YEH, C. T., The sorption of hydrogen on palladium in a flow system, *Appl. Catal.*, v. **8**, p. 389-397, 1983.
- [52] LIN, T. B., CHOU, T. C., Selective hydrogenation of isoprene on eggshell and uniform palladium profile catalysts, *Appl. Catal.*, v. **108**, p. 7-19, 1994.
- [53] BRENNAN, D., HAYWARD, D. O., TRAPNELL, B. M. W., The calorimetric determination of the heats of adsorption of oxygen on evaporated metal films, *Proc. Roy. Soc.*, **A256**, p. 81-105, 1960.
- [54] BUJANOVA, N. B., IBRAGIMOVA, J. B., KARNAUCHOV, A. P., KAROLEVA, I. G., *Kinet. Katal.*, v. **5**, p. 1292, 1972.
- [55] SUGIYAMA, M., *Denzaiken Giho*, v. **11**, p. 27, 1993.
- [56] SHIMADA, E., YAMASHITA, H., MATSUMOTO, S., IKUMA, Y., ICHIMURA, H., The oxidation kinetics of spherically shaped palladium powder, *J. Mater. Sci.*, v. **34**, p. 4011-4015, 1999.
- [57] CHEN, J. J., RUCKENSTEIN, E., Role of interfacial phenomena in the behavior of alumina-supported palladium crystallites in oxygen, *J. Phys. Chem.*, v. **85**, p. 1606-1612, 1981.
- [58] PARYJCZAK, T., JOZWIAK, W. K., GORALSKI, J., gas chromatography of the palladium-oxygen system over a wide temperature range, *J. Chromatogr.*, v. **155**, p. 9-17, 1978.

- [59] HO, YUNG-SHEN, WANG, CHEN-BIN, YEH, CHUIN-TIH, Calorimetric study on interaction of dioxygen with alumina supported palladium, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. **112**, p. 287-294, 1996.
- [60] SU, S. C., CARSTENS, J. N., BELL, A. T., A study Of the dynamics of Pd oxidation, PdO reduction by H₂, and CH₄, *J. Catal.*, v. **176**, p. 125-135, 1998.
- [61] KIM, K. S., GOSSMANN, A. F., WINOGRAD, N., X ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode, *Anal. Chem.*, v. **46**, n. 2, p. 197-200, 1974.
- [62] OTTO, K., HAACK, L. P., DEVRIES, J. E, Identification of two types of oxidized palladium on γ -alumina by x-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Catal. B: Environmental*, v. **1**, p. 1-12, 1992.

Capítulo 3

Cinética da Oxidação Total do Metano

Neste capítulo, apresentaremos um estudo detalhado sobre a oxidação total do metano catalisada por paládio suportado em alumina ou zirconia. Três tópicos principais serão abordados: a dependência da taxa de reação sobre o tamanho dos cristalitos de Pd, a inibição causada pela água e dióxido de carbono à taxa de reação. Este estudo enfatizará os aspectos gerais da oxidação total do CH_4 sobre Pd, realizada em temperaturas inferiores a 600 K.

3.1 Introdução

A relação entre a estrutura de um catalisador e a taxa de reação por sítio catalítico (taxa de giro, TOR) tem sido estudada desde 1930. Os primeiros estudos sobre esse assunto foram realizados por Kobosev e colaboradores [1–3] e Boreskov *et al.* [4,5]. Ko-

bosev e colaboradores [1–3] estudaram o comportamento de catalisadores em diferentes reações (oxidação do SO_2 , hidrogenação do benzeno, síntese da amônia e oligomerização do acetileno) e propuseram a quantidade de átomos ativos para essas reações. Borekov *et al.* [4, 5] observaram uma variação na taxa de oxidação do SO_2 e H_2 de pelo menos uma ordem de magnitude quando a área superficial da Pt foi variada em quatro ordens de magnitude.

Estudando reações catalisadas por metais suportados, Boudart e colaboradores [6–8] observaram que, para certas reações, a taxa de reação por área superficial do metal era insensível à variação do tamanho médio dos cristalitos do metal. Tais reações foram chamadas de insensíveis à estrutura do catalisador. Ao contrário, para algumas reações, os autores verificaram que a taxa de reação por área superficial do metal variava com a alteração do tamanho médio dos cristalitos do metal. Essas reações foram denominadas de sensíveis à estrutura do catalisador.

As possíveis explicações para o comportamento de reações sensíveis e insensíveis à estrutura do catalisador tem sido abordadas em vários artigos [6, 9–12]. Este trabalho não entrará em detalhes sobre esse assunto, mas abordará informações específicas sobre a oxidação total do CH_4 . Contudo, de forma geral, a sensibilidade à estrutura do catalisador está relacionada ao número de átomos superficiais do sítio catalítico e à sua disposição. Quanto maior o número de átomos no sítio catalítico, necessários para a adsorção das espécies na etapa determinante, maior a sensibilidade da taxa de reação à estrutura do catalisador [9].

Na oxidação do CH_4 , a questão da sensibilidade à estrutura, discutida na literatura, apresenta algumas divergências. Por exemplo, Cullis e Willatt [13] verificaram que a

reação independe do tamanho dos cristalitos do Pd; Baldwin e Burch [14] observaram uma variação na TOR de 2 ordens de magnitude, sobre uma série de catalisadores, mas nenhuma relação entre o tamanho dos cristalitos de Pd e a TOR; Hicks *et al.* [15,16] verificaram que a TOR é maior para grandes partículas de Pd; Garbowski *et al.* [17], através de análises de microscopia eletrônica de transmissão, concluíram que a reação é sensível à estrutura do Pd; e Ribeiro *et al.* [18] observaram que, usando partículas de Pd na faixa de 1 à 10 nm, preparadas com diferentes precursores metálicos e suportes, não há variação significativa na taxa de reação. Mais recentemente, Fujimoto *et al.* [19,20], estudando a combustão do CH₄ sobre cristalitos de Pd, entre 4 e 10 nm, suportados em ZrO₂ ou Al₂O₃, concluíram que essa reação é sensível à estrutura do Pd.

Fujimoto *et al.* [19,20] consideraram duas possibilidades para explicar seus resultados sobre a sensibilidade da oxidação total do CH₄ à estrutura do Pd. A primeira considera que pequenos cristalitos de Pd estão fortemente ligados ao oxigênio e com isso diminuem a estabilidade e a densidade superficial de vacâncias de oxigênio. Outra possibilidade é que o PdO_x formado seja um óxido irregular ou tenha grãos com tamanhos ou estrutura determinada apenas pelo mecanismo de oxidação. A primeira consideração foi a mais discutida pelos autores e coerente com o mecanismo de reação proposto pelos mesmos.

Como apresentado anteriormente, alguns estudos indicam que a oxidação total do CH₄ é sensível à estrutura do Pd e outros mostram exatamente o contrário. Contudo, a taxa de oxidação do Pd parece ser afetada pelo tamanho dos cristalitos do Pd [13,15,21,22]. Os resultados deste trabalho também indicam essa influência, como foi discutido no capítulo anterior (ver seção 2.3.4, p. 40). Além disso, efeitos do tamanho dos cristalitos

de Pd sobre a energia de ligação entre o oxigênio e o Pd foram sugeridos por Chou e Vannice [23] após observarem que a energia de ligação entre o oxigênio quimissorvido sobre o Pd aumentou de 210 para 335 kJ mol⁻¹ após variação do diâmetro dos cristalitos de 4 para 2 nm.

As diferenças apresentadas sobre a dependência da TOR com o tamanho dos cristalitos de Pd podem ser atribuídas a diversos fatores, tais como o tratamento térmico dado ao catalisador; a interação entre Pd e O₂, Pd e o suporte ou a mudança entre as fases PdO e Pd. Por exemplo, em ar, a pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 1052 K, a fase termodinamicamente estável é o PdO, enquanto Pd metálico é estável acima de 1052 K [24]. Diferenças na TOR foram atribuídas a aglomerados de PdO_x com estrutura superficial que varia sensivelmente com o tipo de suporte e tamanho dos aglomerados [15–17, 25].

Mudanças morfológicas de Pd suportado tem sido observadas em alguns trabalhos [22, 26–29] e são utilizadas em vários trabalhos para explicar o comportamento transiente na oxidação catalítica do CH₄ e outros hidrocarbonetos.

Chen e Ruckenstein [28, 29] estudaram catalisadores de Pd (3 à 35 nm) suportados em filmes de alumina após a exposição desses ao oxigênio, nas temperaturas de 623, 773, 1023 e 1193 K, usando-se TEM, sendo analisada a mesma região do Pd em cada temperatura. Após oxidação com O₂ a 623 K, grandes cristalitos de Pd (≥ 15 nm) tornaram-se porosos; por outro lado, pequenos cristalitos de Pd apresentaram um comportamento mais drástico, visto que os cristalitos de Pd se espalharam sobre o suporte e suas formas se tornaram irregulares. Então, ficou evidenciado que o tamanho dos cristalitos do Pd tem influência na oxidação dos mesmos, sendo esse efeito menos pronunciado

em altas temperaturas. Espalhamento do Pd sobre o suporte, cavidades, coalescência e fragmentações foram observadas a 773 K e 1023 K. Na temperatura de 1193 K, que é 50 K acima da temperatura de decomposição do PdO, ocorreu a sinterização do Pd e formou-se cristalitos facetados.

Em outro trabalho, Chen e Ruckenstein [26] estudaram o comportamento dos cristalitos do Pd, usando-se TEM, após serem reduzidos com H₂ nas temperaturas de 923, 998 e 1023 K. Sinterização dos cristalitos do Pd foi observada em todas as temperaturas, sendo um fenômeno complexo que pode ocorrer através de vários mecanismos, tais como migração dos cristalitos do Pd e coalescência. Outros trabalhos [30, 31] também observaram modificações morfológicas do catalisador, quando o mesmo foi tratado em O₂ ou mistura de CH₄/O₂/N₂. Os estudos foram realizados em temperaturas próximas a de decomposição do PdO. Rodriguez *et al.* [31] também observaram que PdO é estável até 1175 K, quando suportado em zirconia.

Quando a temperatura da oxidação total do CH₄ excede a de decomposição do PdO, ocorre uma desativação do catalisador, a qual pode ser atribuída a formação de Pd metálico [32–37].

Além dos fatores físico-químicos que podem afetar a TOR e levar a diversas contradições, outros fatores podem impossibilitar comparações entre a taxa de reação obtida de diferentes trabalhos. Por exemplo, alguns trabalhos não diferenciam taxa de reação inicial e taxa de reação medida no estado estacionário. Essa não diferenciação pode ser devida à demora¹ no estabelecimento do estado estacionário da reação, chegando em alguns casos a mais de 50 h [18]. Além disso, as taxas devem ser com-

¹Essa demora, que é o aumento da taxa de reação com o tempo, será tratada no capítulo 4.

paradas em isoconversões de reagentes ou produtos, mas muitas vezes os autores não mencionam as conversões obtidas. A comparação entre taxas de reação foi estudada por Ribeiro *et al.* [38] e os critérios discutidos pelos autores serão utilizados neste trabalho.

Outro fator importante na oxidação total do CH_4 é a inibição da taxa de reação causada pelos produtos, H_2O e CO_2 . Ribeiro *et al.*[18] observaram que a ordem de reação é -1 em relação a H_2O , ordem zero em baixas concentrações de CO_2 e -2 em altas concentrações. A inibição pela H_2O também foi observada por Cullis *et al.*[39,40]. Recentemente, Burch *et al.*[41], Fujimoto *et al.* [19,42] e van Giezen *et al.*[43] também observaram o efeito da H_2O e CO_2 sobre a taxa de oxidação total do CH_4 .

Assim, não há unanimidade quanto à sensibilidade à estrutura do catalisador na reação de oxidação total do CH_4 sobre Pd. Portanto, o objetivo geral deste trabalho é estudar a cinética da oxidação total do CH_4 e a sua relação com o tamanho dos cristalitos de Pd. Os objetivos específicos serão determinar a dependência da taxa de reação sobre o tamanho dos cristalitos de Pd, isto é, se a reação é sensível ou insensível à estrutura do catalisador; determinar a expressão da taxa de oxidação do CH_4 e as condições de reação em que a H_2O e o CO_2 inibem a taxa de reação.

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 Preparação dos Catalisadores

A preparação e caracterização dos catalisadores frescos já foram apresentadas no capítulo 2 (ver Tabela 2.5 na pág. 36). Com o objetivo de avaliar a superfície do Pd após a oxidação total do CH_4 , a FA de Pd, para todos os catalisadores, foi medida

através da titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio.

3.2.2 Sistema Reacional

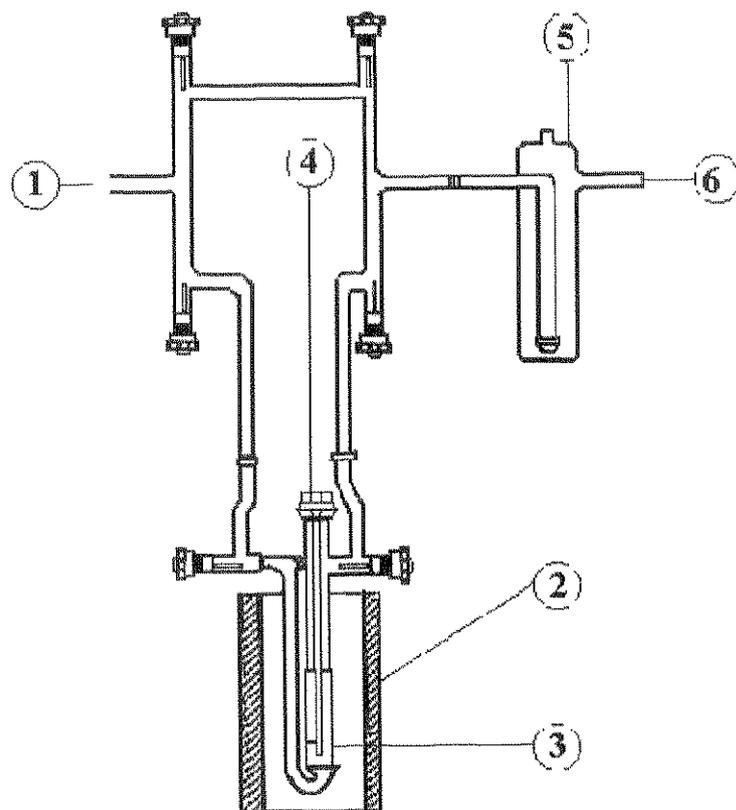
As medidas cinéticas foram realizadas em um sistema reacional como o ilustrado na Figura 3.1. Esse foi construído em vidro borossilicato e consiste de um saturador e condensador colocados em série, seguido por um reator e uma trapa para a retenção de água. O reator, em vidro borossilicado, consiste basicamente de um tubo em U, com torneiras de teflon e um poço para inserção de termopar, ficando este a cerca de 3,00 mm de distância da amostra.

A seleção dos gases enviados ao sistema reacional foi feita através de um controlador mássico de vazão, modelo 247, fabricado por MKS Instruments. Os gases efluentes do reator foram enviados a uma válvula de seis vias, onde alíquotas eram enviadas periodicamente para análise em um cromatógrafo a gás (HP 6890), equipado com dois detectores, condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), colocados em série. A temperatura no TCD foi de 453 K, enquanto usou-se 498 K no FID. A vazão de Hélio (White Martins, 99,99999%) usada no TCD foi de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. No FID, as vazões dos gases utilizados foram de $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de ar sintético (White Martins) e $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de hidrogênio (White Martins, 99,9999%).

A separação do CH_4 e CO_2 foi realizada por uma coluna cromatográfica (Carboxen 1000, 4,6 m por 0,32 cm), mantida a 423 K. A vazão na coluna cromatográfica foi de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de Hélio. A H_2O proveniente da reação foi retida em uma trapa por meio de condensação, sendo a trapa mantida abaixo de 268 K. A temperatura reacional foi controlada por um forno tubular, acoplado a um programador de temperatura (EDGCON

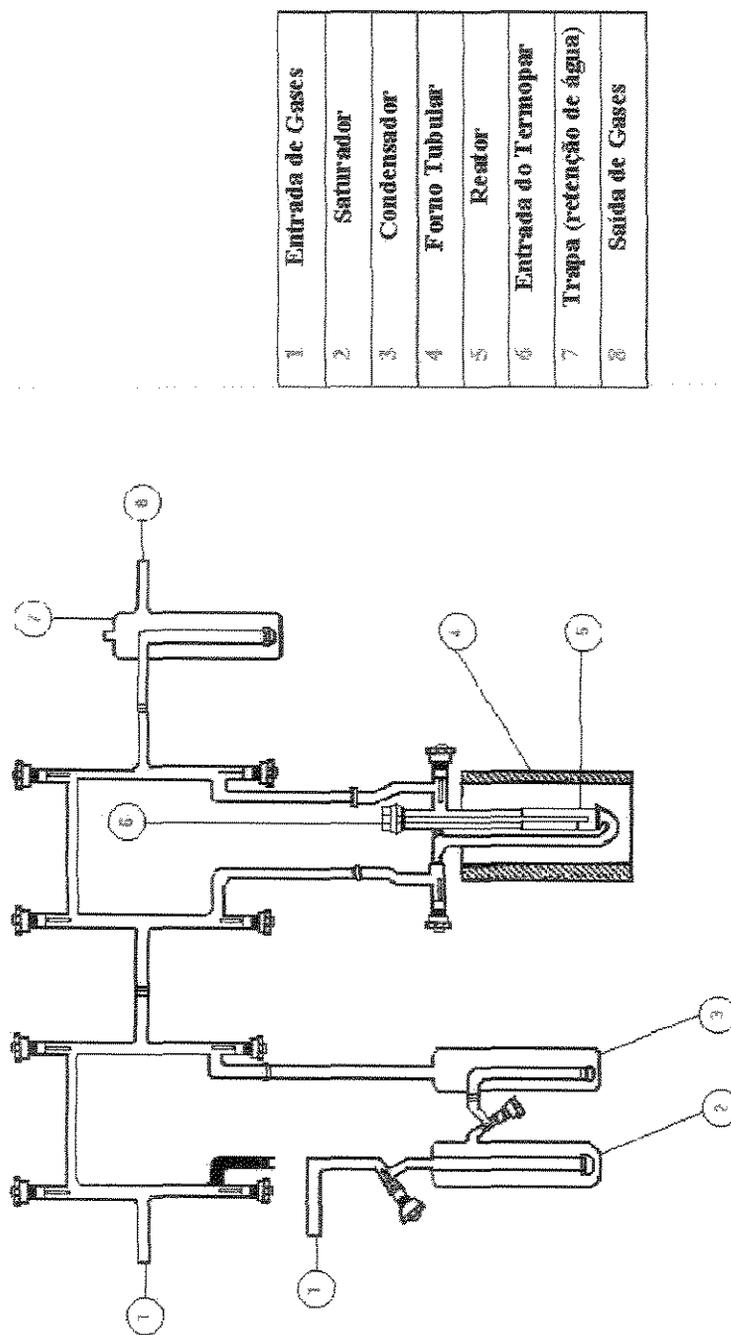
5P, de EDG Equipamentos), com taxas de aquecimento entre 1 e 30 K min⁻¹.

Para a medida do efeito da H₂O e CO₂ sobre a taxa de reação, o sistema reacional foi parcialmente modificado (Figura 3.2). Uma entrada de gás foi adicionada ao saturador (2). Com isso, a concentração de vapor de água foi obtida pela variação da vazão desse gás, que em geral foi o N₂ comercial.



1	Entrada de Gases
2	Forno Tubular
3	Reator
4	Entrada do Termopar
5	Trapa (retenção de água)
6	Saída de Gases

Figura 3.1: Sistema reacional utilizado para estudar a cinética da oxidação total do CH_4 .



1	Entrada de Gases
2	Saturador
3	Condensador
4	Forno Tubular
5	Resistor
6	Entrada do Termopar
7	Trapa (retenção de água)
8	Saída de Gases

Figura 3.2: Sistema reacional utilizado para verificar os efeitos da H_2O e CO_2 sobre a taxa de reação.

3.2.3 Medidas Cinéticas

A taxa de oxidação total do metano, medida no sistema reacional mostrado na Figura 3.1, é definida como a razão entre o número de mols de metano consumidos na unidade de tempo e a massa do catalisador, ou ainda, pode ser definida como a razão entre o número de mols de metano consumidos na unidade de tempo e o número de sítios ativos presentes no catalisador, TOR (ver Apêndice 1). Os sítios ativos foram estimados a partir das medidas de titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio.

Para as medidas cinéticas, entre 20 e 100 mg da amostra foram misturados com o suporte, de maneira que a massa total permanecesse constante em 200 mg. A mistura foi feita para evitar os problemas de transferência de calor e massa [44], que serão discutidos posteriormente. A massa foi colocada no reator e este acoplado ao sistema reacional. O sistema foi totalmente purgado e, o catalisador, tratado com N_2 a temperatura ambiente por 1 h e aquecido, em seguida, até 598 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , onde permaneceu por 30 minutos. Após a estabilização da mistura reacional (2,0% CH_4 /ar Sintético), a mesma foi enviada ao reator e a primeira análise feita após 5 min de reação. A reação foi acompanhada por pelo menos 24 h e análises foram realizadas a cada 30 minutos.

A oxidação total do metano foi realizada inicialmente a 598 K e, após as 24 h de reação, a temperatura reacional foi variada de 550 à 600 K para o cálculo da energia de ativação. A vazão volumétrica da mistura reagente (2,0% CH_4 /ar Sintético) foi de aproximadamente 90 ou $180\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Finalmente, a ordem de reação em relação ao CH_4 e CO_2 foi calculada variando-se a concentração de um dos componentes e mantendo-se as demais constantes.

3.2.4 Medida da *FA* de Pd após a oxidação total do CH₄

A precisão da análise de titulação depende da quantidade de amostra utilizada, sendo que a massa depende do teor metálico do catalisador. Para os materiais utilizados neste trabalho, 500 mg foi a menor quantidade de amostra utilizada nas análises de titulação. Com isso, as condições reacionais da oxidação total do CH₄ foram mais drásticas do que aquelas empregadas na obtenção da taxa de reação e energia de ativação. Por exemplo, para um massa de 50 mg, a vazão correspondente de 2,0% CH₄/ar sintético era de 90 cm³ min⁻¹; contudo, usando-se 500 mg de amostra, a vazão seria de 900 cm³ min⁻¹, a qual excedia o limite do controlador de vazão. Portanto, a vazão de 230 cm³ min⁻¹ de uma mistura de 2,0% CH₄/ar sintético foi utilizada na oxidação total do CH₄ para amostras de 500 à 1000 mg, dependendo do teor metálico. Essa reação foi realizada a 598 K por 24 h, de acordo com o procedimento descrito para os catalisadores usados para medir a taxa de reação.

Terminada a reação, a temperatura foi diminuída até a temperatura ambiente e, em seguida, o catalisador foi pesado e transferido para o equipamento de quimissorção, onde a análise foi realizada. O tratamento térmico utilizado foi o mesmo aplicado aos catalisadores frescos, ou seja, redução a 573 K por 2 h e evacuação nesta temperatura por 2 h, diminuição da temperatura até 373 K e evacuação por 0,5 h. A análise foi realizada com O₂, e, em seguida, a amostra foi evacuada por 0,5 h e analisada com H₂. Foram obtidas duas isotermas e o cálculo de *d* foi feito de acordo com a equação $d = \frac{112}{FA_T}$, conforme discutido no capítulo 2.

3.2.5 Transferência de Calor e Massa

Vários testes foram realizados para determinar em qual regime as taxas de reação seriam medidas. Inicialmente, três faixas de tamanho das partículas do catalisador (0,59 – 0,297 mm, 0,297 – 0,149 mm e 0,149 – 0,074 mm) foram utilizadas. A reação foi realizada a 598 K por 24 h e, em seguida, a 550 e 573 K por mais 5 h cada. A vazão da mistura reacional (2,00% CH₄/ar sintético) foi de 90 cm³ min⁻¹. No final das 34 h de reação, a temperatura foi variada entre 550 e 698 K para o cálculo da energia de ativação. Para finalizar o estudo sobre os problemas difusionais, o fluxo reacional foi variado entre 90 e 180 cm³min⁻¹ e a taxa de reação calculada.

3.2.6 Efeito da H₂O e do CO₂ sobre a taxa de reação

Inicialmente, a reação foi realizada a 598 K por cerca de 24 h para eliminar o período transiente. Após atingir o estado estacionário, a temperatura foi diminuída até 550 K. Em seguida, H₂O e CO₂ foram adicionadas ao fluxo reacional e a reação foi conduzida por aproximadamente 10 h.

O efeito da H₂O sobre a taxa de reação foi determinado através da variação da concentração de H₂O no meio reacional, mantendo-se a concentração de CO₂, em pequeno excesso, constante.

O efeito do CO₂ foi determinado pela variação da concentração de CO₂ e excesso de H₂O, a qual foi mantida constante.

Em todas as reações, o fluxo da mistura reacional (2,0% CH₄/ar sintético, CO₂ e H₂O), permaneceu constante, em 90 ou 180 cm³min⁻¹.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Transferência de Calor e Massa

Os possíveis efeitos causados por transferência de calor e massa foram analisados com os catalisadores 006 (1,40% Pd/ZrO₂) e 001 (2,05% Pd/γ-Al₂O₃) nas temperaturas de 598, 550 e 573 K. A Figura 3.3 mostra os resultados da taxa de reação em função dos diferentes tamanhos das partículas dos catalisadores 001 e 006.

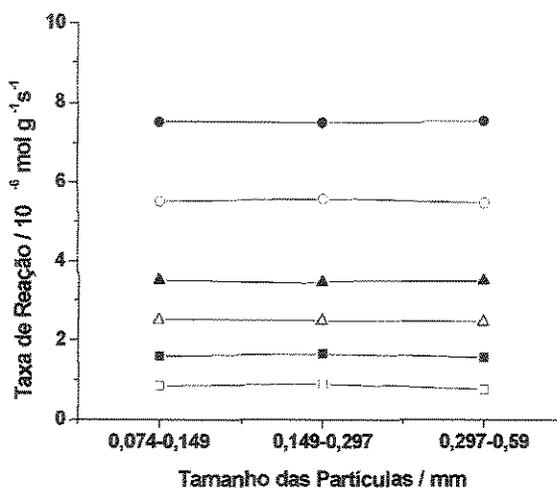


Figura 3.3: Variação da taxa de oxidação do CH₄ em função do tamanho das partículas dos catalisadores 006 (1,40% Pd/ZrO₂, símbolos cheios) e 001 (2,05% Pd/γ-Al₂O₃, símbolos vazios): ● ○ 598 K, ▲ △ 573 K, ■ □ 550 K.

Para ambos os catalisadores, a taxa de oxidação total do CH₄ permanece praticamente constante quando o tamanho das partículas das amostras de Pd são variadas em quatro vezes (Figura 3.3). Esses resultados sugerem que as medidas cinéticas não

foram afetadas por problemas difusionais internos. Portanto, as partículas entre 0,149 e 0,297 mm foram escolhidas para as demais análises.

A energia de ativação aparente foi calculada para os catalisadores 001 e 006 com o objetivo de verificar possíveis efeitos causados por difusão e com isso obter a melhor faixa de temperatura a ser empregada neste trabalho (Figura 3.4). Para ambos os catalisadores, acima de 640 K, a energia de ativação aparente é praticamente igual à metade do valor obtido em temperaturas abaixo de 640 K (Figura 3.4). Esse fato indica que, abaixo de 640 K, o regime de trabalho é o cinético e acima de 640 K existe difusão, sendo esses fenômenos bem conhecidos e discutidos na literatura [44]. Portanto, a faixa de temperatura utilizada nos experimentos realizados neste trabalho foi aquela onde tem-se o regime cinético, ou seja, entre 550 e 640 K. No entanto, 598 K foi a temperatura máxima empregada neste trabalho.

As limitações difusionais externas também foram analisadas através da variação do fluxo reacional, sendo testados os catalisadores 001 e 006 (Figura 3.5). Para ambos os catalisadores e nas duas temperaturas utilizadas neste estudo, pode-se observar que a conversão diminui linearmente com o aumento do fluxo da mistura reacional, para uma mesma massa de catalisador. Isso sugere que não há efeitos difusionais externos presentes nas medidas cinéticas. No entanto, apenas a variação do fluxo reacional não é suficiente para verificar a ausência de difusão externa, pois neste caso o tempo de contato também é variado. Para contornar esse problema, um novo teste foi realizado com o catalisador contendo 1,40% Pd/ZrO₂ na temperatura de 550 K (Figura 3.6). Esse teste consistiu na medida da conversão de CH₄ em função da razão entre a massa do catalisador e o fluxo reacional, a qual é proporcional ao tempo espacial. Os fluxos

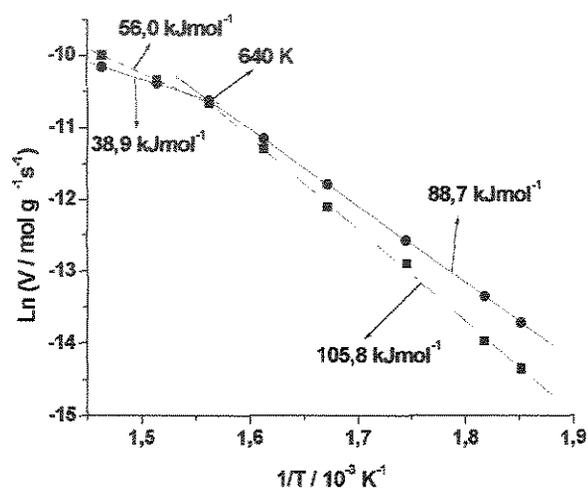


Figura 3.4: Determinação da energia de ativação aparente para os catalisadores de (●) 1,40% Pd/ZrO₂ e (■) 2,05% Pd/ γ -Al₂O₃.

utilizados foram de 90, 122 e 180 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Pode-se observar na Figura 3.6 que a razão entre a massa do catalisador e o fluxo reacional permanece constante, indicando que estas medidas não foram afetadas por resistências ao transporte de massa da mistura reacional até a superfície do catalisador. Testes realizados com as amostras 001, nas temperaturas de 550 e 598 K, e 006 na temperatura de 598 K, indicaram resultados similares aos apresentados para a amostra 006, testada a 550 K...

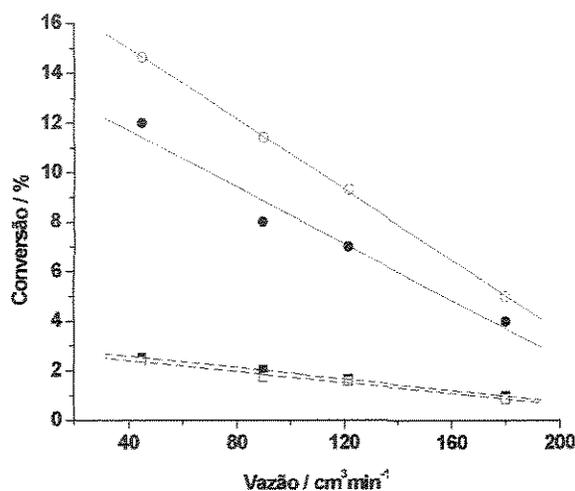


Figura 3.5: Conversão de CH₄ em função da vazão da mistura reacional para os catalisadores de 1,40% Pd/ZrO₂ (símbolos cheios) e 2,05% Pd/γ-Al₂O₃ (símbolos vazios): ● ○ 598 K, ■ □ 550 K.

Baseado nos estudos apresentados anteriormente sobre difusão, pode-se concluir que, nas condições experimentais adotadas neste trabalho, não há interferências difusionais internas e externas ou essas são tão pequenas que podem ser desprezadas. Portanto, todas as medidas da taxa de reação foram realizadas entre 550 e 598 K, com tamanho

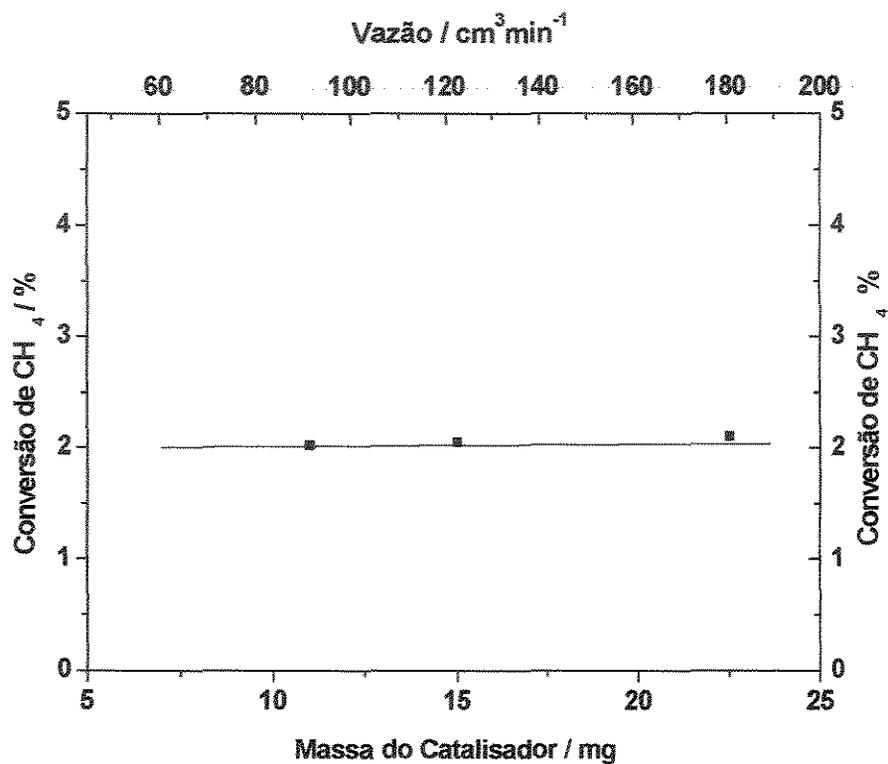


Figura 3.6: Efeito da razão entre a massa do catalisador de 1,40% Pd/ ZrO_2 e o fluxo reacional sobre a conversão total do CH_4 , medida a 550 K.

das partículas do catalisador entre 0,149 e 0,297 mm e vazão da mistura reacional entre 90 e 180 cm³min⁻¹.

3.3.2 Relação entre TOR e tamanho dos cristalitos de Paládio

A Figura 3.7 mostra uma reação conduzida a 598 K, por mais de 24 h, sobre o catalisador de 1,40% Pd/ZrO₂. Nas primeiras 10 h, a taxa de reação aumenta linearmente e, em seguida, atinge o estado estacionário e nele permanece pelas demais horas. O aumento da taxa de reação, cerca de quatro vezes o valor inicial, no decorrer da oxidação total do CH₄ tem sido bastante estudado e é comumente chamado de período de ativação do catalisador. Esse fenômeno será discutido em maiores detalhes no capítulo 4. Para os outros catalisadores, o comportamento foi similar ao apresentado para a amostra 006, com pequenas diferenças entre o início e o término do período de ativação.

A taxa de reação foi calculada após o período de ativação, ou seja, no estado estacionário. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros cinéticos da oxidação total do CH₄ obtidos para todos os catalisadores, Pd/ZrO₂ e Pd/ γ -Al₂O₃, testados neste trabalho.

Para Pd suportado em zirconia, a energia de ativação varia entre 80 e 90 kJ mol⁻¹, enquanto para Pd suportado em alumina, a energia de ativação encontra-se na faixa de 90 à 110 kJ mol⁻¹. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Ribeiro *et al.* [18], que encontraram valores entre 75 e 90 kJ mol⁻¹ para catalisadores de Pd/ZrO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/Si-Al₂O₃. No entanto, Fujimoto *et al.* [20] encontraram uma energia de ativação de aproximadamente 185 kJ mol⁻¹ para catalisadores de Pd/ZrO₂, mas não explicaram o por que desse elevado valor; além disso, eles observaram uma variação na TOR, medida a 553 K, de $3,0 \times 10^{-2}$ para 18×10^{-2} s⁻¹ quando o tamanho dos cristalitos

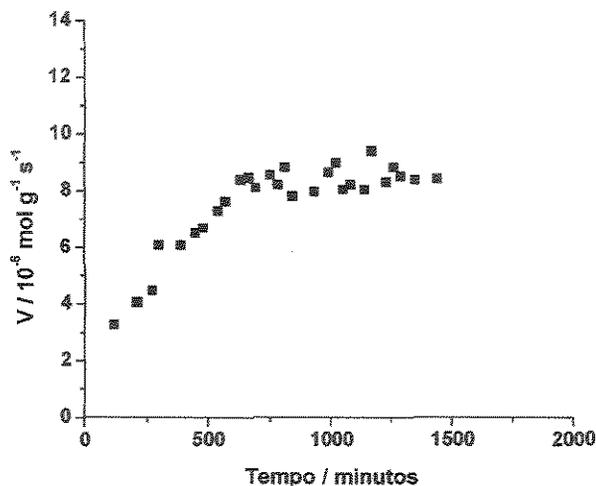


Figura 3.7: Oxidação total do CH_4 sobre 1,40% Pd/ ZrO_2 , medida a 598 K.

de Pd foi variado de 3 para 9 nm, concluindo que a oxidação total do CH_4 é sensível à estrutura do Pd.

Os valores da TOR, medidos a 550 K para a oxidação total do CH_4 , variam entre $1,17 \times 10^{-2}$ e $7,15 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Tabela 3.1). No entanto, para Pd/ ZrO_2 a TOR varia entre $5,0 \times 10^{-2}$ e $7,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto para Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a TOR permanece praticamente constante, e os seus valores giram em torno de $1,35 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Esses resultados sugerem uma influência do suporte sobre a TOR, sendo essa maior do que a influência do tamanho dos cristalitos de Pd. No entanto, a análise individual dos dois grupos (Figura 3.8), indica que a TOR varia muito pouco com o tamanho dos cristalitos de Pd, sendo esse fato indicativo de reações insensíveis à estrutura do catalisador.

Os menores valores da TOR apresentados para Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podem ser devidos ao

Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos da oxidação total do CH₄ sobre Pd/ZrO₂ e Pd/ γ -Al₂O₃.

Código	Catalisador	d ^a	X ^b	V ^c	TOR ^d	E ^e
001	2,05% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	3,36 (3,22) ^f	1,75	0,86	1,33	106
002	1,50% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	2,49 (2,60)	1,03	1,02	1,61	96
003	1,10% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	2,26 (2,20)	0,89	0,65	1,27	110
004	4,00% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	11,68 (11,50)	0,75	0,42	1,17	101
005	2,50% Pd/ZrO ₂	10,38 (10,40)	1,93	1,78	7,02	81
006	1,40% Pd/ZrO ₂	5,60 (5,60)	2,02	1,58	6,00	89
007	0,84% Pd/ZrO ₂	3,47 (3,50)	1,76	1,72	6,74	86
008	0,43% Pd/ZrO ₂	2,07 (2,00)	1,33	1,56	7,15	86
009	0,52% Pd/ZrO ₂	4,71 (4,80)	3,00	0,63	5,38	89

^aTamanho médio dos cristalitos de Pd determinado por titulação, em nm

^bConversão de CH₄ em %, medida a 550 K.

^cTaxa de reação / 10⁻⁶ mol g⁻¹s⁻¹, medida a 550 K.

^dTaxa de Giro / 10⁻² s⁻¹, medida a 550 K.

^eEnergia de Ativação / kJmol⁻¹.

^fDeterminado por titulação, após a oxidação total do CH₄.

elevado teor de cloro (ver Tabela 2.2, pág. 21) presente nesses catalisadores. A inibição causada pelo cloro pode ser devida à adsorção desse em sítios ativos que seriam utilizados para a dissociação do CH₄ ou a atração de elétrons dos cristalitos metálicos através de um efeito indutivo [45–47]. De fato, o efeito inibidor do cloro foi observado na oxidação total do CH₄ catalisada por Pd [13, 48, 49] e Pt [50].

Valores da TOR encontrados na literatura, para a oxidação total do CH₄ catalisada por Pd, são mostrados na Tabela 3.2. Alguns dados foram recalculados para as condições utilizadas neste trabalho, ou seja, 550 K. Quando os trabalhos não men-

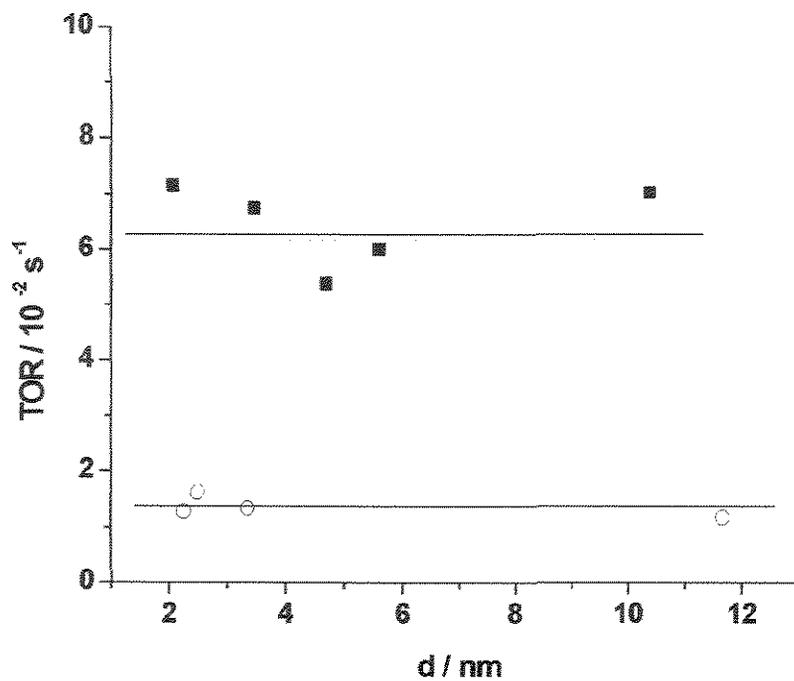


Figura 3.8: Variação da TOR com o tamanho médio dos cristalitos de Pd: (○) Pd/ γ -Al₂O₃ e (■) Pd/ZrO₂.

cionavam as ordens de reação em relação aos reagentes, assumiu-se uma ordem de reação em relação ao CH₄ igual a 1, enquanto a taxa de reação foi considerada independente da pressão de O₂, ou seja, ordem de reação igual a zero.

Tabela 3.2: Dados da literatura para a oxidação total do CH₄ sobre catalisadores de Pd.

Catalisador		TOR / s ⁻¹	Cristalitos / nm	E _A ^a / kJ mol ⁻¹	Referência
Teor Metálico	Suportes				
0,038	Al ₂ O ₃	7×10 ⁻³ - 1×10 ⁻¹	1,4 - 5,6	71 - 84	Yao [51]
0,2 - 0,5	Al ₂ O ₃	1×10 ⁻⁴ - 2×10 ⁻²	1 - 30	110 - 125	Hicks <i>et al.</i> [15,16]
-	-	3×10 ⁻³	3	-	Oh <i>et al.</i> [52]
1,95	γ + δ-Al ₂ O ₃	3×10 ⁻²	16	-	Briot e Primet [25]
0,88 - 5,00	γ, δ-Al ₂ O ₃ e SiO ₂	1×10 ⁻⁴ - 2×10 ⁻²	2 - 80	80 - 160	Baldwin e Burch [21,53]
0,77 - 10,00	γ-Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e Si-Al ₂ O ₃	2×10 ⁻² - 8×10 ⁻²	2 - 110	75 - 90	Ribeiro <i>et al.</i> [18]
0,86 - 5,00	γ-Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	3×10 ⁻² - 18×10 ⁻²	3 - 9	185	Fujimoto <i>et al.</i> [20]
-	Folha de Pd	59×10 ⁻²	-	125	Monteiro <i>et al.</i> [54]
-	Negro de Pd	5×10 ⁻²	-	135	
0,5 - 4,0	γ-Al ₂ O ₃ e ZrO ₂	1,17×10 ⁻² - 7,15×10 ⁻²	2 - 12	80 - 110	este trabalho

^aEnergia de Ativação Aparente

Os valores da TOR obtidos neste trabalho estão entre os maiores valores encontrados na literatura (Tabela 3.2). Para os catalisadores suportados em alumina, os valores da TOR são próximos ou maiores do que os apresentados na literatura. Os valores da TOR para os catalisadores suportados em zirconia são cerca de 5 vezes maiores do que os suportados em alumina. Esses fatos sugerem que há um efeito, o qual é maior do que uma provável influência causada pelo tamanho dos cristalitos de Pd, sobre a taxa de reação.

Como já discutido anteriormente, parece haver um efeito entre o Pd e o suporte que minimiza o próprio efeito do tamanho dos cristalitos de Pd, se esse existir. Uma análise mais detalhada da Tabela 3.1 mostra que, para as amostras 001 e 007, que tem tamanhos de cristalitos similares, o valor da TOR para a amostra 007 (0,84% Pd/ZrO₂) é cerca de 5 vezes maior do que para a amostra 001 (2,05% Pd/ γ -Al₂O₃). Ao contrário, para as amostras 002 e 003, que tem valores de d próximos e são suportadas em alumina, os valores da TOR são próximos. Essas comparações são válidas, visto que a mesma foi realizada em conversões muito próximas, excluindo assim os possíveis efeitos de inibição causados pela H₂O e CO₂. Além disso, uma provável influência de transferência de calor e massa poderia explicar os menores valores da TOR para Pd/ γ -Al₂O₃, visto que a alumina é mais porosa e tem um área superficial muito maior do que a zirconia. Contudo, o estudo detalhado dos efeitos difusionais indica que os resultados obtidos neste trabalho não foram afetados por transferência de calor ou massa. Portanto, esses fatos sugerem uma interação entre o Pd, PdO ou ambos e o suporte.

A interação metal-suporte foi observada por Rodriguez *et al.* [31] ao estudar a oxidação do Pd suportado em Al₂O₃, SiO₂ ou ZrO₂ por microscopia eletrônica. Os

autores observaram que a zirconia estabiliza a formação de PdO até 1170 K, enquanto o PdO se disproportiona entre 1020 e 1070 K sobre a alumina e sílica. Farrauto *et al.* [32] também observaram uma interação entre o Pd e o suporte. De acordo com Muller *et al.* [55], a influência do tamanho dos cristalitos de Pd sobre a atividade catalítica é devida a uma forte interação da fase contendo o Pd (PdO, Pd) com a zirconia. Esse efeito torna-se mais evidente com o decréscimo do tamanho dos cristalitos de Pd.

Analisando os resultados da Tabela 3.2, observa-se que o valor da TOR para folha de Pd, que pode ser considerado isento de interação metal-suporte, é 3 vezes maior do que o maior valor citado para Pd suportado. Para negro de Pd, o valor da TOR está também entre os maiores da literatura. Além disso, Hicks *et al.* [15,16] observaram que a TOR é maior em catalisadores com grandes cristalitos de Pd. Entretanto, para o mesmo suporte, os resultados da Tabela 3.1 não mostram a mesma tendência encontrada no trabalho de Hicks *et al.* [15,16]. Porém, o tamanho dos cristalitos de Pd deste trabalho varia entre 2 e 12 nm, enquanto no trabalho de Hicks *et al.* os cristalitos variaram entre 1 e 30 nm. Portanto, uma interação metal-suporte pode explicar os diferentes resultados encontrados na literatura (Tabela 3.2) e os deste trabalho.

Apesar da dificuldade em confirmar ou afirmar que os valores da TOR foram afetados por possíveis interações metal-suporte, pode-se observar nas microfotografias dos catalisadores 004 (4,00% Pd/ γ -Al₂O₃) e 005 (2,50% Pd/ZrO₂) que a aderência dos cristalitos de Pd é diferente para esses catalisadores, indicando que a aderência do Pd depende do suporte. Além disso, observa-se que os cristalitos de Pd (manchas brancas) tem uma forma quase esférica (ver Fig. 2.6, p. 45); para Pd suportado em ZrO₂, os cristalitos de Pd são praticamente esféricos, sendo o Pd fixado pelas bordas a ZrO₂

(ver Fig. 2.8, p. 49). Como a aderência do Pd depende do tipo de suporte, então, a interface entre o Pd e o suporte também dependerá. Logo, a interação metal-suporte será função da força de adesão do Pd com o suporte. Estes resultados sugerem uma força de adesão maior para o sistema Pd-alumina, indicando, portanto, uma interação Pd-alumina maior do que Pd-zirconia.

Outro fator que pode explicar os menores valores da TOR obtidos para os catalisadores suportados em alumina é a formação de uma espécie de PdO diferente daquela formada sobre a zirconia. Essa espécie seria menos reativa do que a formada sobre a zirconia. De fato, alguns trabalhos [56, 57] sugerem que o PdO cristalino é mais reativo do que o PdO amorfo. Além disso, o tratamento do catalisador com O_2 ou CH_4 /ar sintético em temperaturas superiores a 623 K pode transformar parte do PdO em uma fina camada de PdO sobre o suporte [18, 22, 28]. De acordo com Ribeiro *et al.* [18], a fina camada formada sobre o suporte, após tratamento do catalisador em ar sintético a 773 ou 973 K, não é ativa na oxidação total do CH_4 . Apesar das medidas da taxa de reação deste trabalho terem sido realizadas entre 550 e 600 K, a formação de uma fina camada de PdO sobre o suporte não pode ser descartada, visto que os catalisadores foram calcinados em ar estático a 773 K por 24 ou 10 h, dependendo do suporte.

Um fato interessante que ocorre na oxidação total do CH_4 é que nas condições utilizadas neste trabalho, a fase termodinamicamente estável é o PdO. No entanto, todos os cálculos da TOR apresentados neste trabalho e na literatura são baseados nos valores dos sítios ativos, que são geralmente medidos pela adsorção do H_2 , CO ou O_2 sobre Pd metálico. Em outras palavras, o que se mede por adsorção seletiva de gases é a área do Pd metálico e não a área do PdO.

No processo de oxidação do Pd, a incorporação do oxigênio na estrutura do Pd pode estar associada com uma variação no volume da estrutura e conseqüente formação de porosidade ou rugosidade. Conseqüentemente, a área superficial do PdO pode ser maior do que a do Pd metálico. De fato, Monteiro *et al.* [54] observaram um aumento de aproximadamente duas vezes na área superficial de uma folha de Pd após exposição dessa ao oxigênio. Os autores mediram a área superficial do PdO através da troca do O^{16} do óxido com o O^{18} da fase gasosa.

A TOR mostrada na Tabela 3.2 foi também calculada com base na área do PdO, sendo obtido o valor de $22 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Logo, pode-se concluir que os valores da TOR baseados na área superficial do Pd metálico são superestimados, que no limite podem atingir o dobro do valor real. No entanto, como todos os valores da TOR, baseados na área do Pd metálico, carregam o mesmo "erro", logo, as discussões baseadas nesses valores ou em suas tendências não são afetadas. Portanto, as discussões sobre a dependência da TOR em função do tamanho dos cristalitos de Pd são coerentes, visto que todas as comparações foram efetuadas com base na área superficial do Pd metálico e os critérios de isoconversões foram seguidos [38].

Para verificar se houve alguma modificação na estrutura do catalisador após a oxidação total do CH_4 , o tamanho médio dos cristalitos de Pd foi calculado para todos os catalisadores após a reação (Tab. 3.1). Os resultados foram praticamente os mesmos antes e após a reação, indicando que não há modificação da superfície do catalisador durante a oxidação total do CH_4 ou há uma modificação que não é sensível à técnica utilizada. Outros autores [18,20] também não encontraram variação na área superficial do Pd, medida por adsorção de gases, após a oxidação total do CH_4 realizada a 550 K.

Diante das discussões anteriores, pode-se sugerir a existência de uma interação entre o Pd e a alumina. Além disso, os resultados indicam que a TOR independe do tamanho dos cristalitos de Pd, principalmente quando analisados os dois grupos de catalisadores, suportados em alumina ou zirconia (Fig. 3.8). Portanto, pode-se concluir que a reação de oxidação total do metano é insensível à estrutura do Pd.

3.3.3 Efeito da H₂O e do CO₂

Os resultados sobre a ordem de reação em relação aos reagentes e produtos, obtidos com o catalisador 006 (1,40% Pd/ZrO₂), são mostrados na Figura 3.9.

A ordem de reação em relação ao CH₄ é igual a 1, ou seja, a taxa de reação aumenta linearmente com o acréscimo da pressão parcial de CH₄ (Figura 3.9-A). Observou-se também que a taxa de reação independe da pressão parcial de O₂, ou seja, a ordem de reação em relação a esse reagente é zero.

A taxa de reação diminui linearmente com o aumento da fração molar de H₂O. Nesse caso, a ordem de reação é aproximadamente -1 , sugerindo que a H₂O compete pelos mesmos sítios ativos que o metano. Uma provável explicação é a reação da água com a superfície do PdO e, conseqüente, formação de Pd(OH)₂, o qual pode bloquear o acesso do CH₄ à superfície do PdO. A inibição causada pela H₂O também foi observada em outros trabalhos [18, 20, 39–41, 58], sendo a mesma atribuída a formação de Pd(OH)₂.

A formação de Pd(OH)₂ foi observada por Card *et al.* [59] ao estudar a decomposição do Pd(OH)₂/C por análise termogravimétrica, TGA. Os autores observaram que o Pd(OH)₂ se decompõe para PdO em torno de 520 K.

Neste trabalho, 550 K foi a menor temperatura utilizada na oxidação total do CH₄;

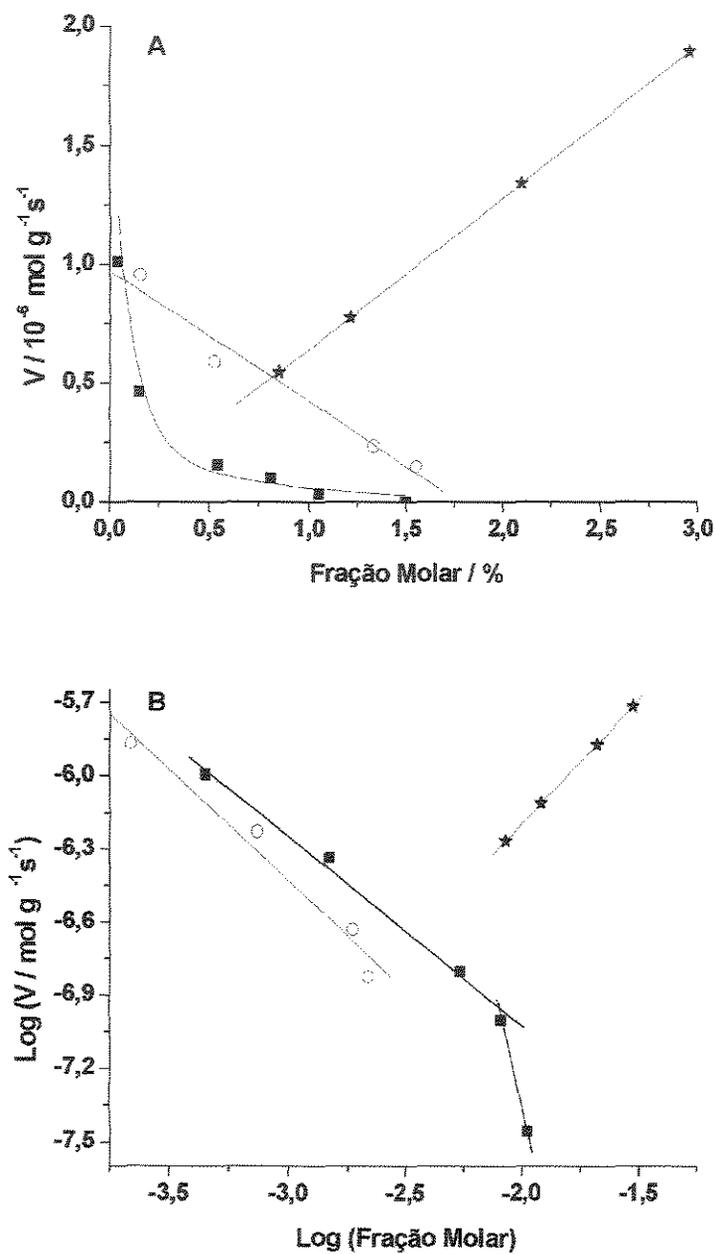


Figura 3.9: Dependência da pressão parcial de (\star) CH₄, (\circ) H₂O e (\blacksquare) CO₂ sobre a taxa de reação.

portanto, 30 K maior do que a temperatura de decomposição do $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Então, como explicar o efeito inibidor da H_2O através da formação do hidróxido de Pd? O que pode ocorrer é uma estabilização do hidróxido quando o mesmo está suportado sobre um óxido, como por exemplo a zirconia ou alumina, conseqüentemente, aumentando a temperatura de decomposição do $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Fato semelhante pode ser observado no trabalho de Rodriguez *et al.* [31], que observou um aumento de cerca de 30 K na temperatura de decomposição do PdO , quando o mesmo estava suportado em zirconia. Portanto, a formação de $\text{Pd}(\text{OH})_2$ no decorrer da oxidação total do CH_4 , realizada a 550 K, pode ser a explicação para o efeito inibidor da H_2O sobre a taxa de reação.

Os efeitos dos suportes (Al_2O_3 e ZrO_2) e da presença de H_2O sobre a atividade catalítica da oxidação total do CH_4 sobre cristalitos de Pd, reduzidos ou oxidados, foram investigados por Ciuparu e Pfefferle [58]. Eles observaram que, para Pd no estado oxidado, o efeito inibidor da H_2O é forte em baixas temperaturas (< 773 K) e independente do suporte utilizado. Conseqüentemente, dois caminhos reacionais foram propostos: um para baixas temperaturas, em que a etapa determinante é a dessorção da H_2O , sendo a ordem de reação em relação à H_2O igual a -1 ; em altas temperaturas, a ativação do CH_4 passa a ser a etapa determinante e a ordem de reação em relação a H_2O cai para zero.

Estudando a combustão do CH_4 catalisada por Pd, Burch *et al.* [41] fizeram observações semelhantes às encontradas por Ciuparu e Pfefferle [58], sendo constatado que os efeitos inibidores da H_2O e do CO_2 são grandes em baixas temperaturas e diminuem com o aumento da mesma. Além disso, Burch *et al.* [41] verificaram que o efeito inibidor da H_2O torna-se desprezível próximo a 723 K; foi constatado que o efeito do

CO_2 é significativo apenas em alimentações sem a adição de H_2O ao fluxo reacional. Ao contrário, a presença de H_2O no fluxo reacional elimina o efeito inibidor do CO_2 . Com isso, Burch *et al.* [41] concluíram que os efeitos da H_2O e CO_2 são interdependentes, ou seja, estes produtos atuam sobre os mesmos sítios catalíticos e a H_2O pode substituir o CO_2 da superfície.

O efeito inibidor causado pela H_2O à taxa de oxidação total do CH_4 , encontrado neste trabalho, está de acordo com vários trabalhos da literatura [18, 20, 41, 58], como pode ser visto na discussão anterior. Contudo, as explicações para as causas desse efeito ainda são meras especulações, visto que evidências experimentais não foram obtidas para corroborar as teorias sobre tal efeito.

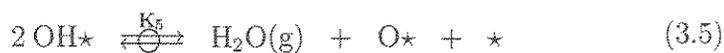
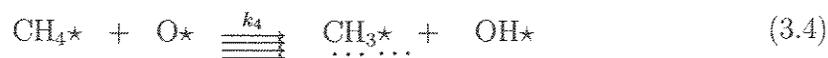
O efeito inibidor do CO_2 sobre a taxa de oxidação total do CH_4 é mais complexo do que o da H_2O . A Figura 3.9 mostra que a taxa de reação depende da fração molar de CO_2 . Abaixo de 0,54%, a ordem de reação em relação ao CO_2 é de $-0,7$, e acima de 0,54%, a ordem passa para $-2,1$. Esse efeito também foi observado por Ribeiro *et al.* [18] e Fujimoto *et al.*[20], exceto para frações molares menores que 0,50%, onde o autor não verificou influência do CO_2 na taxa de oxidação do CH_4 .

Os trabalhos sobre a influência do CO_2 na taxa de reação só apresentam a ordem de reação e como essa foi calculada; no entanto, explicações sobre as causas dessa inibição são praticamente inexistentes. Uma explicação possível para a inibição do CO_2 é a formação de carbonatos na superfície do catalisador e, conseqüente, bloqueio dos sítios ativos do catalisador.

Alguns mecanismos sobre a oxidação total do CH_4 podem ajudar a entender o processo de inibição causado pela H_2O e CO_2 . Em geral, os mecanismos são baseados

no modelo de oxidação e redução proposto por Mars e van Krevelen [60]. A seguir, o mecanismo proposto por Fujimoto *et al.* [20] para a oxidação total do CH₄ sobre Pd é descrito em detalhes e, posteriormente, será comparado com os resultados deste trabalho.

Inicialmente, átomos de carbono na fase gasosa ou CH₄ fisissorvido interagem com sítios de Pd (*) sobre a superfície do PdO (etapa 3.3). Então, átomos de hidrogênio são eliminados do CH₄ adsorvido por espécies de PdO, formando grupos hidroxilados (Pd-OH). O conjunto de etapas 3.4 é considerado como a etapa determinante e o OH* é o intermediário de reação mais abundante. A Figura 3.10 mostra detalhes da etapa 3.4.



Esquema 3.1: Seqüência de etapas elementares proposta por Fujimoto *et al.* [20] para a oxidação total do CH₄ sobre Pd.

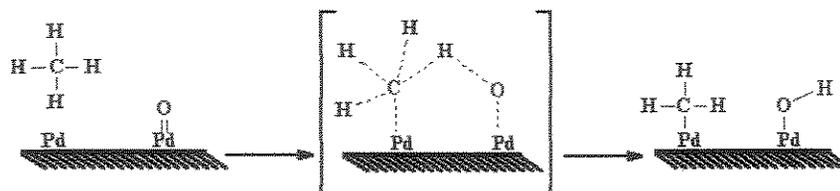


Figura 3.10: Proposta de Fujimoto *et al.* para a dissociação do CH_4 sobre um par de sítios, Pd-PdO.

Na etapa 3.4 ocorre uma eliminação progressiva de átomos de H e formação de carbono adsorvido, que reage com oxigênio adsorvido para formar CO_2 adsorvido, sendo que essas etapas são cineticamente irrelevantes. A H_2O é formada através da condensação de Pd-OH (etapa 3.5). Nesta etapa ocorre também a regeneração de vacâncias superficiais, \star . A dessorção de CO_2 leva à formação de vacâncias, \star , ou oxigênio adsorvido, $\text{O}\star$, de acordo com as etapas 3.6 e 3.7.

A inibição causada pela H_2O e CO_2 pode ser explicada através da seqüência de etapas elementares proposta por Fujimoto *et al.* [20] para a oxidação total do CH_4 (Esquema 3.1). Para as etapas de 3.5 à 3.7, a reação reversa é favorecida e, conseqüentemente, vacâncias (\star) e sítios superficiais ($\text{O}\star$), os quais são necessários para a ativação do CH_4 , são titulados pela H_2O e CO_2 .

Fujimoto *et al.* [20] aplicaram à aproximação de pseudo estado estacionário a seqüência de etapas elementares e obtiveram a seguinte equação da taxa de reação.

$$r = \frac{k_2 K_1 [\text{O}_2]}{3 \left[1 + K_3 [\text{CH}_4] + \frac{k_2 K_1 [\text{O}_2]}{3k_4 K_3 [\text{CH}_4]} + K_1 [\text{O}_2] + \left(\frac{k_2 K_1 [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]}{3k_4 K_3 K_6 [\text{CH}_4]} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{K_6} + \frac{k_2 K_1 [\text{O}_2]}{3k_4 K_3 K_7 [\text{CH}_4]} \right) [\text{CO}_2] \right]^2} \quad (3.8)$$

Considerando a espécie $\text{OH}\star$ como o intermediário de reação mais abundante, a equação

3.8 se reduz para

$$r = \frac{k_4 K_3 K_5 [\text{CH}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.9)$$

De acordo com Ribeiro *et al.* [18] e Fujimoto *et al.* [20], a taxa de reação só é inibida pelo CO_2 em concentrações superiores a 0,5%. Neste caso, CO_2^* ou CO_3^* tornam-se os intermediários de reação mais abundante e com isso a equação 3.8 se reduz para

$$r = \frac{k_2 K_1 [\text{O}_2]}{3 \left[\frac{1}{K_6} + \frac{k_2 K_1 [\text{O}_2]}{3 k_4 K_3 K_7 [\text{CH}_4]} \right]^2 [\text{CO}_2]^2} \quad (3.10)$$

De acordo com Fujimoto *et al.* [20], as equações 3.8, 3.9 e 3.10 descrevem seus resultados experimentais com precisão.

Para os resultados obtidos neste trabalho sobre Pd/ZrO₂, a equação da taxa para a oxidação total do CH₄ pode ser escrita como

$$r = \frac{k [\text{CH}_4]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_2]^{0,7}} \quad (3.11)$$

ou

$$r = \frac{k [\text{CH}_4]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_2]^{2,1}} \quad (3.12)$$

A equação 3.11 é válida para frações molares de CO_2 abaixo de 0,54% e a equação 3.12 é aplicada para frações molares de CO_2 maiores do que 0,54%.

Os resultados deste trabalho sobre os efeitos da H_2O e do CO_2 à taxa de reação estão de acordo com os apresentados por Fujimoto *et al.* [20] e Ribeiro *et al.* [18]. A única exceção é o efeito inibidor do CO_2 abaixo de 0,54%, que foi constatado neste trabalho e não observado nos trabalhos de Fujimoto *et al.* [20] e Ribeiro *et al.* [18]. Assim como

nesses dois trabalhos, os resultados cinéticos deste trabalho podem ser descritos pela seqüência de etapas elementares proposta por Fujimoto *et al.* [20].

Para Pd/ γ -Al₂O₃, a ordem de reação em relação a H₂O foi de 0,2 e -0,2 em relação ao CO₂. Uma ordem positiva em relação a H₂O é totalmente incomum, mas pode-se explicar esse fenômeno através da eliminação dos íons cloreto da superfície do catalisador pela reação desses com a H₂O adicionada ou formada na oxidação total do CH₄. De fato, a eliminação de íons cloreto foi observada por Simone *et al.* [48] e Marceau *et al.* [50], quando os mesmos estudaram a oxidação total do CH₄. Alguns estudos também indicam a eliminação total ou parcial de íons cloreto após tratamento do catalisador com gases úmidos, ou seja, com a adição de vapor de H₂O ao fluxo reacional. Portanto, pode-se concluir que os resultados cinéticos deste trabalho obtidos sobre Pd/ γ -Al₂O₃ foram afetados pelos íons cloreto presentes na superfície do catalisador. Com isso, a ordem de reação pode ser considerada uma ordem aparente e após a eliminação total do halogênio, a ordem deve se aproximar de -1.

Os resultados deste trabalho sugerem que os efeitos causados pela H₂O e CO₂ são interdependentes, ou seja, estes produtos atuam sobre os mesmos sítios catalíticos do catalisador e a H₂O pode substituir o CO₂ da superfície. A interdependência entre a H₂O e o CO₂ foi sugerida por Burch *et al.* [41] e pode ser observada na seqüência de etapas elementares proposta por Fujimoto *et al.* [20]. Portanto, pode-se concluir que a adição de vapor de H₂O ao fluxo reacional remove parte dos íons cloreto da superfície do catalisador e a taxa de reação tende a aumentar. Finalmente, os baixos valores da TOR obtidos para os catalisadores suportados em alumina podem estar relacionados aos elevados teores de íons cloreto presentes nesses materiais. Tal fato pode explicar

também a grande variação nos valores da TOR encontrados na literatura.

3.4 Conclusões

De acordo com os experimentos sobre transferência de calor e massa, pode-se concluir que as medidas cinéticas da oxidação total do metano foram realizadas em regime cinético.

Observou-se que a taxa de reação é fortemente inibida pela H_2O e pelo CO_2 . A conclusão é que esses gases competem pelos mesmos sítios ativos necessários para a adsorção dissociativa do CH_4 . O cloro residual sobre a superfície do catalisador também inibe a taxa de reação, sendo o halogênio removido pela reação desse com a H_2O . Foi sugerido que o íon cloreto pode ser um dos responsáveis pela grande variação nos valores da TOR apresentados neste trabalho e na literatura. Verificou-se também que a taxa de reação aumenta linearmente com a concentração de CH_4 e é independente da pressão parcial de O_2 .

A principal conclusão deste capítulo é de que a taxa de giro para a oxidação do metano independe do tamanho dos cristalitos de Pd, ou seja, a reação pode ser considerada insensível à estrutura do Pd.

Referências Bibliográficas

- [1] KOBOSEV, N. I., *Acta Physicochim. URSS*, v. 9, p. 1, 1938.
- [2] KOBOSEV, N. I., KLICHKO-GURWICH, L., *Acta Physicochim. URSS*, v. 10, p. 1, 1939.
- [3] KOBOSEV, N. I., *Usp. Khim.*, v. 25, p. 545, 1958.
- [4] BORESKOV, G. K., CHELASOVA, V. S., *Zh. Fiz. Khim.*, v. 30, p. 2560, 1956.
- [5] BORESKOV, G. K., SLINKO, M. G., CHELASOVA, V. S., *Zh. Fiz. Khim.*, v. 30, p. 2787, 1956.
- [6] BOUDART, M., *Adv. Catal.*, 20, p. 153, 1969.
- [7] BOUDART, M., ALDAG, A. W., BENSON, J. E., DOUGHARTY, N. A., HARKINS GIRVIN, C., On specific activity of platinum catalysts, *J. Catal.*, v. 6, p. 92, 1966.
- [8] BOUDART, M., ALDAG, A. W., PTAK, L. D. , BENSON, J. E., On selectivity of platinum catalysts, *J. Catal.*, v. 11, p. 35, 1968.

- [9] CHE, M., BENNETT, C. O., The influence of particle-size on the catalytic properties of supported metals, *Adv. Catal.*, v. **36**, p. 55-172, 1989.
- [10] VAN HARDEVELD, R., HARTOG, F., *Adv. Catal.*, v. **22**, p. 75, 1972.
- [11] BOND, G. C., The origins of particle-size effects in heterogeneous catalysis, *Surf. Sci.*, v. **156**, p. 966-981, 1985.
- [12] PONEC, V., Catalysis by alloys in hydrocarbon reactions, *Adv. Catal.*, v. **32**, p. 149-214, 1983.
- [13] CULLIS, C. F., WILLATT, B. M., Oxidation of methane over supported precious metal catalysts, *J. Catal.*, v. **83**, p. 267-285, 1983.
- [14] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Remarkable activity enhancement in the catalytic combustion of methane on supported palladium catalysts, *Catal. Lett.*, v. **6**, p. 131-138, 1990.
- [15] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina, *J. Catal.*, v. **122**, p. 295-306, 1990.
- [16] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium, *J. Catal.*, v. **122**, p. 280-294, 1990.
- [17] GARBOWSKI, E., FEUMI-JANTOU, C., MOUADDIB, N., PRIMET, M., Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts Evidence for reconstruction of particles, *Appl. Catal.*, v. **109**, p. 277-291, 1994.

- [18] RIBEIRO, F. H., CHOW, M., DALLA BETTA, R. A., Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts, *J. Catal.*, v. **146**, p. 537-544, 1994.
- [19] FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F. H., IGLESIA, E., AVALOS-BORJA, M., in *Preprints of the Division of Petroleum Chemistry, 213th National ACS Meeting*, (E. Iglesia, Eds.), vol. 42, p. 190-195, ACS, San Francisco, 1997.
- [20] FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F. H., AVALOS-BORJA, M., IGLESIA, E., Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures, *J. Catal.*, v. **179**, p. 431-442, 1998.
- [21] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: II. Support and possible morphological effects, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 359-381, 1990.
- [22] LIESKE, H., VÖLTER, J., Pd redispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃, *J. Phys. Chem.*, v. **89**, p. 1841-1842, 1985.
- [23] CHOU, P., VANNICE, M. A., Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium: Influence of crystallite size and support on O₂ adsorption, *J. Catal.*, v. **105**, p. 342-351, 1987.
- [24] MALLIKA, C., SREEDHARAN, O. M., GNANAMOORTHY, J. B., Determination of the standard free-energy of formation of PdO(S) from the solid oxide electrolyte EMF, *J. Less. Common Met.*, v. **95**, p. 213-220, 1983.

- [25] BRIOT, P., PRIMET, M., Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Effect of aging under reactants, *Appl. Catal.*, v. **68**, p. 301-314, 1991.
- [26] CHEN, J. J., RUCKENSTEIN, E., Sintering of palladium on alumina model catalyst in a hydrogen atmosphere, *J. Catal.*, v. **69**, p. 254-273, 1981.
- [27] RUCKENSTEIN, E., CHEN, J. J., Wetting phenomena during alternating heating in O₂ and H₂ of supported metal crystallites, *J. Coll. Interf. Sci.*, v. **86**, p. 1-11, 1982.
- [28] CHEN, J. J., RUCKENSTEIN, E., Role of interfacial phenomena in the behavior of alumina-supported palladium crystallites in oxygen, *J. Phys. Chem.*, v. **85**, p. 1606-1612, 1981.
- [29] CHEN, J. J., RUCKENSTEIN, E., Spreading and surface-tension gradient driven phenomena during heating of alumina-supported palladium crystallites in oxygen, *J. Catal.*, v. **70**, p. 233-236, 1981.
- [30] LYUBOVSKY, M., PFEFFERLE, L., DATYE, A., BRAVO, J., and NELSON, T., TEM Study of the Microstructural Modifications of an Alumina-Supported Palladium Combustion Catalyst, *J. Catal.*, v. **187**, p. 275-284, 1999.
- [31] RODRIGUEZ, N. M., OH, S. G., DALLA-BETTA, R. A., BAKER, R. T. K., In situ electron microscopy studies of palladium supported on Al₂O₃, SiO₂, and ZrO₂ in oxygen, *J. Catal.*, v. **157**, p. 676-686, 1995.

- [32] FARRAUTO, R. J., HOBSON, M. C., KENNELLY, T., WATERMAN, E. M., Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Appl. Catal. A: General*, v. **81**, p. 227-237, 1992.
- [33] MCCARTY, J. G., Kinetics of PdO combustion catalysis, *Catal. Today*, v. **26**, p. 283-293, 1995.
- [34] SEKIZAWA, K., MACHIDA, M., EGUCHI, K., ARAI, H., Catalytic properties of Pd-supported hexaaluminate catalysts for high-temperature catalytic combustion, *J. Catal.*, v. **142**, p. 655-663, 1993.
- [35] FARRAUTO, R. J., LAMPERT, J. K., HOBSON, M. C., WATERMAN, E. M., Thermal-Decomposition and reformation of PdO catalysts Support effects, *Appl. Catal.*, v. **6**, p. 263-270, 1995.
- [36] Cu-Mn MÜLLER, C. A., KOEPEL, R. A., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A., , Methane combustion over catalysts prepared by oxidation of ternary Pd(15)X(10)Zr(75) (X=Co, Cr and Ni) amorphous alloys, *Appl. Catal. A: General*, v. **145**, p. 335-349, 1996.
- [37] SALOMONSSON, P., JOHANSSON, S., KASEMO, B., , Methane oxidation over PdO_x On the mechanism for the hysteresis in activity and oxygen-content, *Catal. Letters*, v. **33**, p. 1-13, 1995.
- [38] RIBEIRO, F. H., VON WITTENAU, A. E. S., BARTHOLOMEV, C. H., SOMORJAI, G. A., Reproducibility of turnover rates in heterogeneous metal cataly-

- sis: compilation of data and guidelines for data analysis, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. **39**, n. 1-2, p. 49-76, 1997.
- [39] CULLIS, C. F., NEVELL, T. G., TRIMM, D. L., Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, v. **1**, p. 1406-1412, 1972.
- [40] CULLIS, C. F., NEVELL, T. G., Kinetics of catalytic-oxidation over palladium of some alkanes and cycloalkanes, *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. **349**, p. 523-534, 1976.
- [41] BURCH, R., URBANO, F. J., LOADER, P. K., Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity, *Appl. Catal. A: General*, v. **123**, p. 173-184, 1995.
- [42] FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F. H., BELL, A. T., IGLESIA, E., in *Preprints of the Division of Petroleum Chemistry, 211th ACS National Meeting*, (B. Warren and S. T. Oyama, Eds.), vol. 41, p. 110-113, ACS, New Orleans, 1996.
- [43] VAN GIEZEN, J. C., VAN DILLEN, A. J., GEUS, J. W., in *11th International Congress on Catalysis*, (J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia, and A. T. Bell, Eds.), Poster 263, Baltimore, USA, 1996.
- [44] SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw-Hill Book Company, 1980.
- [45] ZHOU, Y., WOOD, M. C., WINOGRAD, N., A time-of-flight SIMS study of the chemical nature of highly dispersed Pt on alumina, *J. Catal.*, v. **146**, p. 82-86, 1994.

- [46] GLOOR, A. P., PRINS, R., Chemisorption of Cl on Rh/SiO₂ determined by EXAFS, *J. Phys. Chem.*, v. **98**, p. 9865-9873, 1994.
- [47] STRAGUZZI, G. I., ADURIZ, H. R., GIGOLA, C. E., Redispersion of platinum on alumina support, *J. Catal.*, v. **66**, p. 171-183, 1980.
- [48] SIMONE, D. O., KENNELLY, T., BRUNGARD, N. L., FARRAUTO, R. J., Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation, *Appl. Catal.*, v. **70**, p. 87-100, 1991.
- [49] PERI, S. S., LUND, C. R. F., The role of chlorine in induction periods during oxidation of methane over Pd/SiO₂, *J. Catal.*, v. **152**, p. 410-414, 1995.
- [50] MARCEAU, E., CHE, M., SAINT-JUST, J., TATIBOUET, J. M., Influence of chlorine ions in Pt/Al₂O₃ catalysts for methane total oxidation, *Catal. Today*, v. **29**, p. 415-419, 1996.
- [51] YAO, Y. Y., Oxidation of alkanes over noble metal catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. **19**, p. 293-298, 1980.
- [52] OH, S. H., MITCHELL, P. J., SIEWERT, R. M., Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives, *J. Catal.*, v. **132**, p. 287-301, 1991.
- [53] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 337-358, 1990.

- [54] MONTEIRO, R. S., ZEMLYANOV, D., STOREY, J. M., RIBEIRO, F. H., Turnover rate and reaction orders for the complete oxidation of methane on a palladium foil in excess dioxygen, *J. Catal.*, v. **199**, p. 291-301, 2001.
- [55] MÜLLER, C. A., MACIEJEWSKI, M., KOEPPPEL, R. A., BAIKER, A., Combustion of methane over Palladium/Zirconia derived from a glassy Pd-Zr alloy: Effect of Pd particle size on catalytic behavior, *J. Catal.*, v. **166**, p. 36-43, 1997.
- [56] CARSTENS, J. N., SU, S. C., BELL, A. T., Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO₂ for the combustion of methane, *J. Catal.*, v. **176**, p. 136-142, 1998.
- [57] SU, S. C., CARSTENS, J. N., BELL, A. T., A study of the dynamics of Pd, PdO reduction by H₂, and CH₄, *J. Catal.*, v. **176**, p. 125-135, 1998.
- [58] CIUPARU, D., PFEFFERLE, L., Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v. **209**, p. 415-428, 2001.
- [59] CARD, R. J., SCHMITT, J. L., SIMPSON, J. M., Palladium-Carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity, *J. Catal.*, v. **79**, p. 13-20, 1983.
- [60] MARS, P., van KREVELEN, D. W., *Chem. Eng. Sci.*, v. **3**, p. 41, 1954.

Capítulo 4

O Período de Ativação na Oxidação Total do Metano

As possíveis causas relacionadas ao aumento da taxa de oxidação do CH_4 com o tempo, geralmente chamado de período de ativação do catalisador, serão apresentadas e discutidas neste capítulo.

4.1 Introdução

Há muitas divergências com relação à dependência da taxa de oxidação do CH_4 com o tamanho dos cristalitos do Pd. Muitas dessas divergências podem ser atribuídas ao comportamento do sistema Pd-suporte durante a reação. Em geral, na oxidação total do CH_4 , observa-se um aumento na taxa de reação com o transcorrer dessa até que a taxa permaneça constante com o tempo (estado estacionário), sendo esse aumento comumente chamado de período de ativação do catalisador. Com isso, a utilização da

taxa de reação inicial ou aquela obtida no estado estacionário pode levar a diferentes valores da TOR e conseqüentemente a diferentes conclusões sobre a relação entre a estrutura do catalisador e a TOR.

O período de ativação do catalisador tem sido observado em diversos trabalhos [1-8]. Reconstrução das partículas metálicas sob condições reacionais, consumo de oxigênio na oxidação inicial do Pd, remoção de espécies cloradas em catalisadores preparados com precursores clorados, entre outras, são as principais explicações apresentadas para o aumento da taxa de reação com o tempo.

Baldwin e Burch [1-3] observaram um aumento na taxa de reação durante muitas horas, para Pd/Al₂O₃ e Pd/SiO₂ oxidados ou reduzidos. Por exemplo, para Pd/Al₂O₃, a constante da taxa de reação aumentou cerca de 90 vezes após o catalisador ter sido submetido à mistura reacional, na temperatura de 678 K, durante 60 h. Esses autores utilizaram diversos tratamentos térmicos e a reação foi realizada entre 548 e 723 K, com uma mistura de 1,0% CH₄/ar sintético. A possível remoção de espécies cloradas nos catalisadores preparados com PdCl₂ não foi a causa do período de ativação. Catalisadores tratados com ar e H₂O não afetaram a atividade catalítica. Depósitos carbonáceos foram observados para todos os catalisadores. Para Pd/SiO₂, o período de ativação foi observado em um curto intervalo de tempo. O fenômeno de ativação do catalisador foi atribuído à reconstrução dos cristalitos de Pd sob condições reacionais.

Hicks *et al.* [4, 5] observaram que a oxidação total do CH₄ depende do tamanho dos cristalitos de Pd, ou seja, a reação é sensível à estrutura do catalisador. Por exemplo, para pequenos cristalitos de Pd, a TOR foi de 0,02 s⁻¹ e a energia de ativação de 113 kJ mol⁻¹; para grandes cristalitos de Pd, a TOR foi de 1,3 s⁻¹ e a energia de

ativação de 121 kJ mol^{-1} . Os valores da TOR foram obtidos a 608 K e a reação realizada com uma mistura contendo 6,67 kPa de CH_4 , 14,66 kPa de O_2 e 120 kPa de He. Os autores explicaram a variação nos valores da TOR através de diferenças na reatividade do oxigênio adsorvido sobre os cristalitos de Pd.

Marceau *et al.* [9] observaram que a taxa de oxidação total do CH_4 , medida a 723 K, sobre catalisadores de Pt preparados com precursores clorados, aumentou com o passar do tempo e atingiu o estado estacionário após 60 h de reação; no entanto, para catalisadores de Pt não clorados, a taxa de reação diminuiu com o tempo até atingir o estado estacionário. Marceau *et al.* [9] constataram que o cloro foi eliminado progressivamente durante a reação e observaram que a taxa de reação, medida no estado estacionário, foi praticamente a mesma para ambos os catalisadores. Os autores concluíram que o período de ativação é uma consequência da eliminação do cloro durante a reação.

Na oxidação total do CH_4 , realizada a 548 K, Peri e Lund [10] não observaram atividade catalítica de Pd/SiO₂, preparado com PdCl₂. Essa aparente inibição, chamada pelos autores de período de indução, variou de 20 à 120 min, dependendo do teor de cloro no catalisador. Esse período foi atribuído ao cloro residual, oriundo da preparação do catalisador, que foi removido no decorrer da reação. Após o período de indução, a conversão de O_2 para CO_2 aumentou com o decorrer da reação (período de ativação), mas esse fenômeno não foi atribuído à remoção do cloro, visto que mais de 50% do valor inicial de íons cloreto sobre o catalisador foi detectado no final da reação. Nesse estudo, os autores fizeram uma distinção entre período de indução, que é afetado pelo íon cloreto, e período de ativação, que não é afetado pela quantidade de cloro presente

no catalisador.

Briot e Primet [7] estudaram a oxidação do CH_4 sobre $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em temperaturas entre 473 e 773 K, usando-se uma mistura de CH_4 , O_2 e N_2 (1:4:95, v/v/v). A temperatura foi aumentada por etapas de 25 K e permaneceu 5 h em cada temperatura. Após redução do catalisador com H_2 a 773 K e início da reação em 473 K, os autores observaram que, abaixo de 663 K e acima de 773 K, a taxa de reação permaneceu constante durante as 5 h; entretanto, no intervalo entre 663 e 773 K, a taxa aumentou continuamente com o tempo. Após atingir 100% de conversão, a temperatura foi elevada para 873 K e a reação conduzida por mais 14 h. Em seguida, a reação foi novamente realizada e os autores observaram que a mesma iniciou-se a 473 K e atingiu 100% de conversão em torno de 750 K, sendo também observado um aumento na taxa de reação com o tempo, mas no intervalo de 613 à 673 K. Após tratamento do catalisador a 873 K, com uma mistura de O_2/N_2 , a taxa de reação foi similar a do catalisador tratado com a mistura reacional e não houve aumento da taxa com o tempo. Os autores concluíram que o período de ativação está associado ao aumento do tamanho dos cristalitos de Pd, mas a reestruturação da superfície sob as condições reacionais também deve ser considerada. Além disso, para temperaturas de reação maiores que 673 K, a variação na taxa de reação com o tempo pode ser associada à lenta oxidação do Pd da estrutura.

Garbowski *et al.* [11] observaram um aumento na taxa de reação com o tempo, para catalisadores de Pd e misturas ricas ou pobres em CH_4 . Os autores observaram que os planos (111) do Pd, presentes no catalisador fresco, foram transformados em Pd(200) após a oxidação total do CH_4 . O aumento na taxa de reação com o tempo foi atribuído à reestruturação dos cristalitos de Pd e conseqüente formação de uma fase mais ativa.

A reconstrução de cristalitos metálicos também foi sugerida em outros trabalhos [12–16] para explicar o aumento da taxa de reação com o tempo.

O período de ativação do catalisador também foi observado por Ribeiro *et al.* [6] na oxidação total do CH_4 , medida a 550 K. Tratamentos redutivos e oxidativos foram utilizados, mas nenhuma influência foi observada no período de ativação do catalisador. Com base em medidas da fração de átomos de Pd expostos, antes e após a oxidação do CH_4 , por titulação do oxigênio adsorvido com H_2 , os autores concluíram que o período de ativação não é causado pela redispersão do Pd durante a reação e atribuíram a variação na taxa de reação com o tempo a uma mudança morfológica ou reconstrução dos cristalitos de Pd em condições reacionais.

A oxidação total do CH_4 catalisada por paládio também foi estudada por Fujimoto *et al.* [8]. Os autores testaram catalisadores preparados por decomposição rápida e lenta do sal precursor contendo Pd, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. A decomposição rápida consistiu na elevação da temperatura, desde a ambiente até 773 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 24 h; já a decomposição lenta, foi realizada pelo aumento da temperatura, desde a ambiente até 523 K, numa taxa de $0,5 \text{ K min}^{-1}$, e desta até 773 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , onde permaneceu por 24 h. O período de ativação foi observado apenas para o catalisador preparado através da decomposição rápida. De acordo com Fujimoto *et al.* [8], a redução da amostra, preparada por decomposição lenta, a 773 K antes da reação restaura o período de ativação, o qual foi observado somente para a amostra preparada por decomposição rápida. Ao contrário, para a amostra preparada por decomposição rápida, o período de ativação foi eliminado após oxidação da amostra a 973 K. O período de ativação do catalisador foi atribuído

à presença de cristalitos de PdO_x deficientes em oxigênio, com fortes ligações Pd-O.

Carstens *et al.* [17] verificaram um aumento na taxa de oxidação do CH_4 , medida a 533 K sobre Pd/ ZrO_2 , com o tempo. Foi observado que a taxa de reação aumentava à medida que o número de monocamadas de PdO formado aumentava. O estado estacionário foi atingido após a formação de 7 monocamadas de PdO. Os autores concluíram que o aumento na taxa de oxidação do CH_4 com o tempo está relacionado com o grau de oxidação dos cristalitos de Pd. Fenômeno semelhante também foi observado por Burch e Urbano [18] ao estudarem a oxidação total do CH_4 a 573 K, sobre Pd/ Al_2O_3 .

Nesta introdução, pode-se perceber que o período de ativação varia conforme o tratamento dado ao catalisador e depende das condições reacionais utilizadas. Algumas explicações foram apresentadas para o fenômeno da ativação do catalisador. No entanto, ainda há muita especulação sobre o assunto e pouca concordância sobre as causas que provocam um aumento na taxa de reação com o tempo. Realmente, uma das poucas concordâncias é de que o período de ativação só ocorre em condições reacionais.

Como foi citado no capítulo anterior, um aumento na taxa de reação com o tempo foi observado para todos os catalisadores testados neste trabalho. Portanto, neste capítulo, as prováveis causas da ocorrência do período de ativação na oxidação total do CH_4 serão apresentadas e discutidas.

4.2 Métodos Experimentais

4.2.1 Preparação dos Catalisadores

A preparação dos catalisadores já foi descrita no capítulo 2 (ver seção 2.2.1, pág. 14).

Dois novos catalisadores foram preparados e testados neste trabalho. Inicialmente, um catalisador foi preparado por impregnação incipiente, usando-se PdCl_2 e ZrO_2 . O sólido impregnado foi seco em ar estático a 300 K por 24 h. Em seguida, o sólido foi dividido em duas porções de 1 g e cada uma delas submetidas a tratamentos térmicos, sendo esses iguais aos empregados por Fujimoto *et al.* [8]. O tratamento térmico aplicado à primeira porção do sólido (catalisador A) consistiu na elevação da temperatura, desde a ambiente até 773 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 24 h; para a segunda porção (catalisador B), a calcinação foi realizada pelo aumento da temperatura, desde a ambiente até 523 K, numa taxa de $0,5 \text{ K min}^{-1}$, e desta até 773 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , onde permaneceu por 24 h. Ambos os tratamentos foram realizados com fluxo de ar sintético, cerca de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.2.2 Medidas Cinéticas

Para avaliar o período de ativação, o catalisador 006 (1,40% Pd/ ZrO_2) foi testado diversas vezes. O catalisador foi tratado com N_2 à temperatura ambiente por 1 h e aquecido, em seguida, até 598 K, numa taxa de 10 K min^{-1} , onde permaneceu por 30 minutos. Após a estabilização da mistura reacional (2,0% CH_4 /ar Sintético), a mesma foi enviada ao reator e a primeira análise feita após 5 min de reação. A reação foi

realizada entre 550 e 620 K, e acompanhada por pelo menos 12 h. A análise dos produtos reacionais foi feita a cada 30 minutos por cromatografia gasosa.

Diversas reações foram realizadas e em algumas o catalisador foi submetido a tratamentos redutivos e oxidativos antes da reação. Os tratamentos térmicos foram feitos a 598 K e consistiram na passagem de H₂ puro ou ar sintético sobre o catalisador, durante 3 ou 10 h.

O catalisador 002 (1,52% Pd/ γ -Al₂O₃) foi testado a 598 K para avaliar a influência do íon cloreto, presente sobre o catalisador, na oxidação total do CH₄, em particular o período de ativação.

Com o objetivo de facilitar o entendimento das discussões deste trabalho, alguns detalhes adicionais da reação serão apresentados com os resultados e discussão.

4.2.3 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados após a oxidação total do CH₄ através da titulação do oxigênio adsorvido com H₂ (ver capítulo 3, pág. 70). Para o catalisador contendo 1,52% Pd/ γ -Al₂O₃, o teor de cloro foi medido por XRF após a reação.

4.3 Resultados e Discussão

A Figura 4.1 mostra a reação de oxidação total do CH₄ sobre 1,40% Pd/ZrO₂. A reação foi realizada, sobre o mesmo catalisador (mesma alíquota), a 550 K por 12 h, 598 K por 25 h e, novamente, a 550 K por mais de 60 h. Entre uma reação e outra, o sólido foi tratado com N₂, conforme descrição anterior. O período de ativação pode

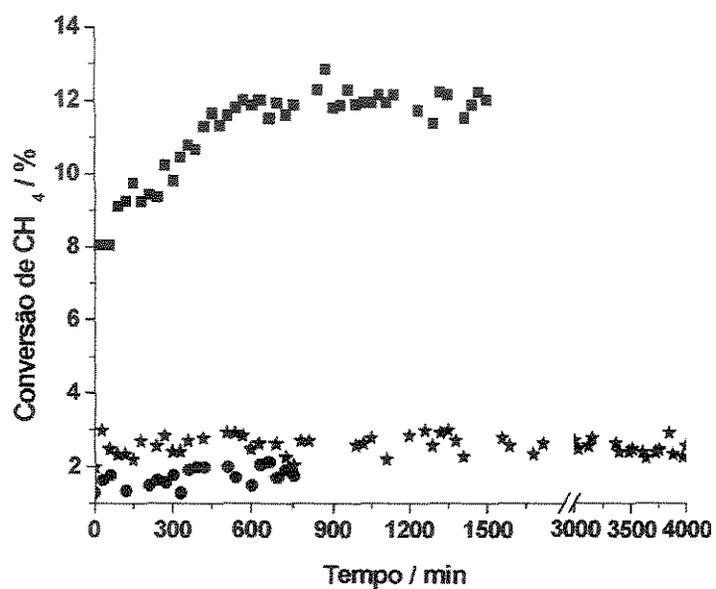


Figura 4.1: Oxidação total do CH₄ sobre 1,40% Pd/ZrO₂: ●, 550 K - 1ª reação; ■, 598 K - 2ª reação; ☆, 550 K - 3ª reação.

ser observado para todas as reações (Figura 4.1). Para a reação conduzida a 550 K (1^a reação), o período de ativação não é tão perceptível, visto que o aumento da taxa da reação com o tempo se confunde com o erro experimental, o qual pode ser atribuído à variação da temperatura durante a reação. A 598 K, o período de ativação é observado no decorrer da reação, com duração de aproximadamente 10 h (2^a reação). Na 3^a reação, não ocorre o período de ativação e a conversão varia entre 2 e 3%. Entre a 1^a e 3^a reações ocorre um aumento na conversão de aproximadamente 40%, sugerindo que a superfície do catalisador foi modificada durante a oxidação do CH₄ a 598 K. No entanto, a fração de átomos de Pd expostos, medidos antes e após a reação, foi a mesma, sugerindo que o aumento na taxa de oxidação total do CH₄ com o tempo não é devido à redispersão dos cristalitos de Pd.

Outros trabalhos [6–8] também não observaram variação na fração de átomos de Pd expostos, medidos após a oxidação total do CH₄. Uma provável explicação é a insensibilidade da adsorção de H₂ ou O₂ frente à variação da área superficial do Pd ou à modificação estrutural do catalisador ser provavelmente revertida durante o tratamento térmico utilizado na análise de adsorção. Portanto, com base nos resultados da fração de átomos de Pd expostos, conclui-se que o período de ativação do catalisador não pode ser atribuído à redispersão do Pd durante a reação.

Recentemente, uma variação na área superficial de folhas de Pd, medida após a oxidação total do CH₄, foi observada por Monteiro *et al.* [19]. Os autores observaram uma variação de aproximadamente 20 vezes na área superficial do PdO após a reação a 598 K com excesso de CH₄. Os autores utilizaram troca de isótopos para medir a área superficial do PdO. A aplicação dessa técnica a catalisadores suportados poderia

esclarecer se há uma variação na área superficial dos catalisadores após a oxidação total do CH_4 . No entanto, a troca de isótopos entre o oxigênio da fase gasosa e o suporte inviabilizaria o uso dessa técnica. Contudo, o trabalho de Monteiro *et al.* [19] mostrou que ocorre uma variação na estrutura do catalisador com o decorrer da oxidação total do CH_4 .

Para verificar a dependência do período de ativação com a temperatura, o catalisador de 1,40% Pd/ZrO₂ foi testado em quatro reações. Para cada reação, uma nova amostra do catalisador (mesma massa) foi utilizada e as temperaturas usadas foram 550, 577, 598 e 620 K. O tratamento térmico usado nas reações foi o seguinte: fluxo de N₂ a temperatura ambiente por 1 h, aumento da temperatura até 598 K, sob fluxo de N₂, onde permaneceu por 30 minutos. Em seguida, a temperatura do reator foi diminuída ou elevada até a temperatura de reação. A reação foi iniciada pela substituição do N₂ por uma mistura de 2,00% CH₄/ar sintético.

A Figura 4.2 mostra os resultados da conversão do CH₄ versus o tempo de reação, que foram obtidos sob quatro amostras diferentes do catalisador de 1,40% Pd/ZrO₂. A conversão de CH₄ aumenta durante as primeiras horas de reação e, em seguida, atinge o estado estacionário (Figura 4.2). Observa-se que o intervalo de tempo entre o início e o fim do período de ativação diminui com o aumento da temperatura de reação, indicando que a superfície do catalisador é modificada no decorrer da reação e essa modificação parece ser decorrente do aumento da concentração dos produtos reacionais ou dos intermediários de reação. Claro, aumentando a temperatura, a conversão e os produtos da reação também aumentam; conseqüentemente, a diminuição no período de ativação pode estar associada com a formação e dessorção desses produtos da superfície

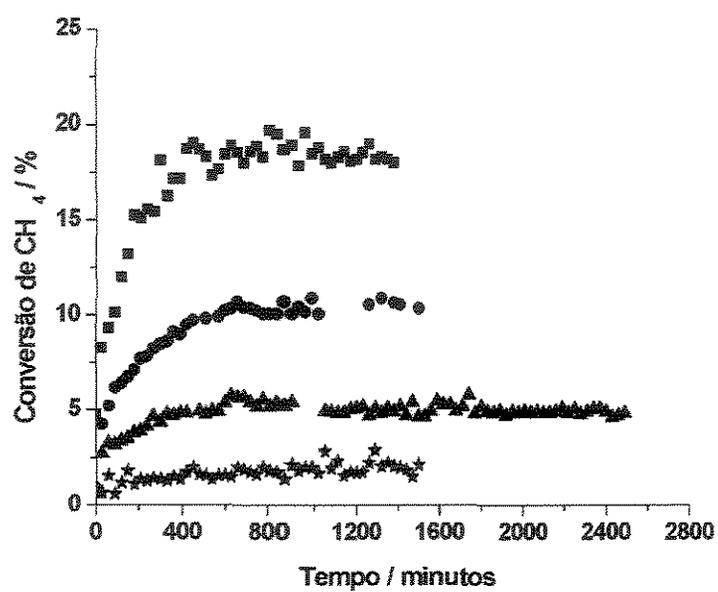


Figura 4.2: Oxidação total do CH₄ sobre 1,40% Pd/ZrO₂: ★ 550 K, ▲ 577 K, ● 598 K, ■ 620 K.

do catalisador. Ou ainda, a diminuição no período de ativação pode estar associada à oxidação de Pd metálico ou ao decréscimo de vacâncias de oxigênio, visto que o aumento da temperatura facilita a oxidação do Pd.

Para testar o efeito do tratamento térmico, dado ao catalisador, na oxidação total do CH_4 , duas reações foram realizadas a 598 K por mais de 40 h. O tratamento consistiu na redução do catalisador com H_2 a 598 K por 10 h, e oxidação com ar sintético a 598 K por 10 h (Figura 4.3). A conversão de metano e o período de ativação independem do

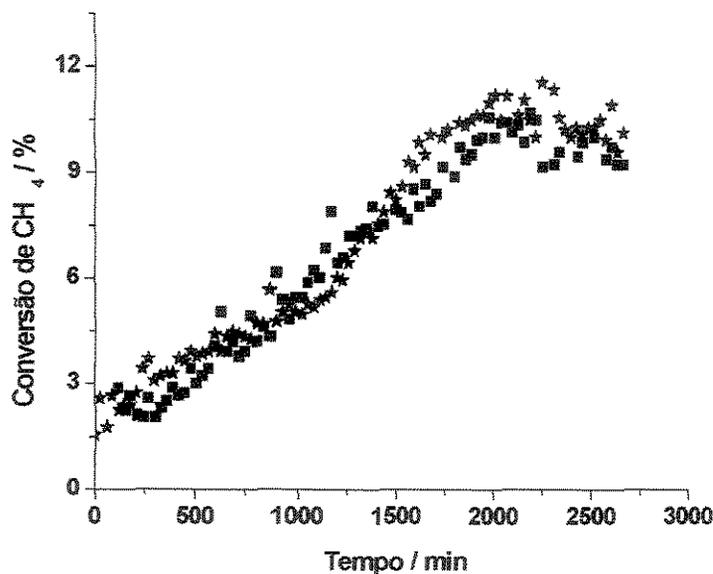


Figura 4.3: Efeito do tratamento térmico, redução ou oxidação de 1,40% Pd/ ZrO_2 , sobre a oxidação total do CH_4 a 598 K: ★ Tratamento com H_2 , ■ Tratamento com ar sintético.

tratamento térmico dado ao catalisador (Figura 4.3). No entanto, a duração do período

de ativação é muito maior quando o sólido é reduzido ou oxidado do que quando o sólido é tratado apenas com gás inerte. De acordo com o mecanismo de Mars and van Krevelen [20], a oxidação e redução da superfície do catalisador ocorrem simultaneamente e de acordo com o trabalho de Fujimoto *et al.* [8], a oxidação total do CH_4 ocorre através da adsorção dissociativa do CH_4 sobre um par de sítios ativos, que são formados por vacâncias de oxigênio sobre a superfície do PdO (ver Figura 3.10, pág. 91). Portanto, os resultados cinéticos obtidos neste trabalho são coerentes com um mecanismo de oxidação-redução, visto que partindo-se de um catalisador parcialmente oxidado ou totalmente reduzido, atinge-se o estado estacionário ao mesmo tempo.

O aumento no tempo do período de ativação pode ser explicado pelo estado inicial da superfície do catalisador; por exemplo, superfície oxidada para os catalisadores tratados com N_2 ; sólido (estrutura+superfície) parcialmente oxidado para os catalisadores tratados com ar sintético a 598 K; e sólido reduzido para os catalisadores tratados com H_2 a 598 K. De fato, Hicks *et al.* [4, 5] observaram diferenças na reatividade do oxigênio adsorvido sobre a variação dos cristalitos de Pd. Briot e Primet [7] sugeriram que, acima de 673 K, a variação na taxa de reação com o tempo pode estar associada à lenta oxidação do Pd da estrutura. Os resultados deste trabalho sobre a oxidação dos cristalitos de Pd sugerem que a oxidação do Pd depende do tamanho dos seus cristalitos e que a 598 K, parte da estrutura já está oxidada. Então, pode-se concluir que o aumento no período de ativação é decorrente do estado inicial da superfície do catalisador.

Ao final da reação, onde o sólido foi previamente tratado com ar sintético, o catalisador foi tratado com N_2 a temperatura ambiente por 1 h e a 598 K por 30 minutos e,

em seguida, reduzido com H_2 a 598 K por 3 h (Figura 4.4, reação 1). Após esta reação, a temperatura foi diminuída até a temperatura ambiente, onde o catalisador foi tratado com N_2 por 1 h e a 598 K por 30 minutos, sendo a reação conduzida a 598 K por 15 h (reação 2). Finalmente, a amostra foi tratada com N_2 a temperatura ambiente por 1 h e a 598 K por 30 minutos e reduzida com H_2 por 10 h, sendo a reação realizada a 598 K por 15 h (reação 3).

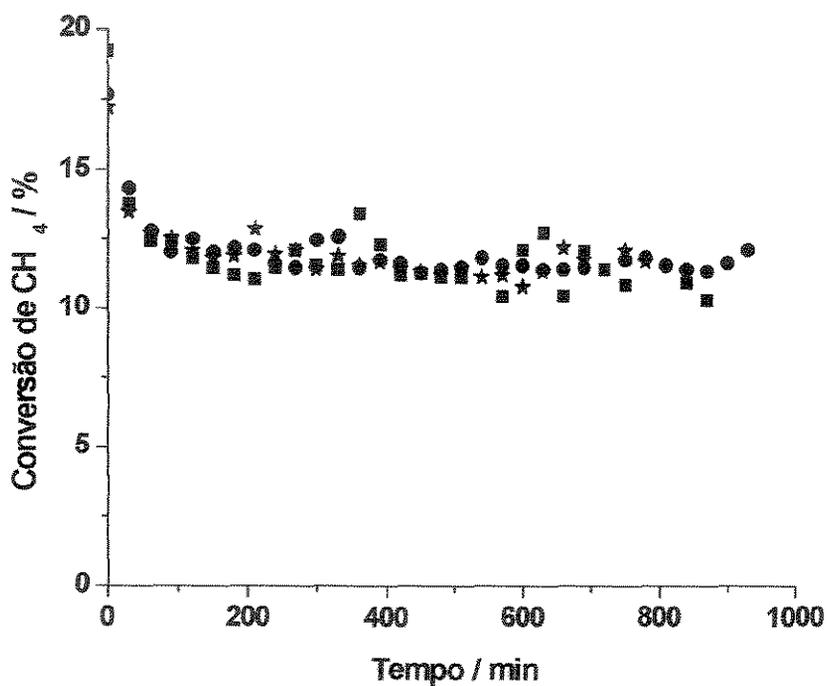


Figura 4.4: Efeito do tratamento térmico aplicado ao catalisador de 1,40% Pd/ ZrO_2 sobre a oxidação total do CH_4 conduzida a 598 K: ● Reação 1, ■ Reação 2, ★ Reação 3.

O período de ativação não ocorre nas reações 1, 2 e 3 (Figura 4.4). Além disso, todas

as reações mostram a mesma tendência, com uma desativação nas duas primeiras horas de reação e conversão de CH_4 constante após esse período, ou seja, o estado estacionário é atingido após duas horas de reação. Esses fatos sugerem que se a superfície do catalisador é modificada durante o período de ativação, a redução, com H_2 a 598 K, do catalisador usado não reverte tal modificação. Em outras palavras, a superfície do catalisador é modificada irreversivelmente durante o período de ativação.

Alguns autores [1–3, 6, 11] sugeriram que o período de ativação é causado pela reestruturação do catalisador e que tratamentos redutivos ou oxidativos de catalisadores frescos não têm efeito sobre o período de ativação. No entanto, tratamentos redutivos a 773 K restauram o período de ativação e a oxidação do catalisador a 973 K elimina esse período [8]. Portanto, pode-se concluir que o período de ativação observado neste trabalho pode ser atribuído a uma mudança, estrutural ou morfológica, na superfície do catalisador com o decorrer da reação. Além disso, para temperaturas abaixo de 598 K, o fenômeno do aumento da taxa de oxidação do CH_4 com o tempo pode ser considerado irreversível.

A adição de H_2O , CO_2 ou ambos à mistura reacional de 2,0% CH_4 /ar sintético também foi avaliada. A reação foi realizada a 598 K e a mesma foi encerrada após o final do período de ativação e estabilização no estado estacionário. O período de ativação do catalisador foi semelhante aos dos sólidos frescos e a taxa de reação no estado estacionário foi praticamente a mesma para todos os catalisadores. Esses resultados sugerem que o período de ativação não é causado diretamente pelos produtos da reação (H_2O e CO_2), como foi sugerido anteriormente; contudo, a formação desses produtos devem afetar o período de ativação. Isso também explicaria a diminuição do tempo

entre o início e o término do período de ativação com o aumento da temperatura, o qual foi observado para Pd/ZrO₂ testados em diferentes temperaturas (Figura 4.2). Claro que a reestruturação dos cristalitos de Pd não pode ser descartada.

Os catalisadores A e B foram testados a 550 e 598 K durante mais de 24 h. Para os catalisadores A e B, o período de ativação foi observado em ambas as temperaturas. Contudo, esse período foi mais nítido quando a reação foi conduzida a 598 K. Ao contrário do observado neste trabalho, Fujimoto *et al.* [8] não observaram aumento na taxa de reação com o tempo, para Pd/ZrO₂ tratado da mesma forma que o catalisador B; para os autores, o período de ativação está associado ao oxigênio adsorvido sobre espécies do tipo PdO_x, que se tornaram deficientes em oxigênio durante a decomposição do sal precursor. Uma possível explicação para as divergências encontradas entre os dois trabalhos é o tipo de precursor empregado na preparação dos catalisadores. Fujimoto *et al.* [8] usaram Pd(NH₃)₂(NO₂)₂ como precursor, e PdCl₂ foi o sal utilizado neste trabalho.

O efeito do íon cloreto, presente nos catalisadores suportados em alumina, sobre o período de ativação foi testado para o sólido contendo 1,52% Pd/ γ -Al₂O₃. A reação foi realizada a 598 K por 24 h com uma mistura de 2,0% CH₄/ar sintético. O período de ativação durou cerca de 10 h e ao final da reação, o catalisador foi caracterizado por XRF, sendo detectado cerca de 0,80% em massa de cloreto. Portanto, aproximadamente 20% dos íons cloreto foram eliminados do catalisador durante a oxidação total do CH₄. Esses resultados sugerem que o período de ativação não é provocado pela remoção de halogênios da superfície do catalisador. De fato, Peri e Lund [10] também verificaram que a remoção do cloro presente no catalisador não é a causa do período de ativação. Por

outro lado, Marceau *et al.* [9] concluíram que o período de ativação é uma consequência da eliminação do cloro durante a reação; entretanto, a reação foi realizada sobre Pt a 720 K. Finalmente, conclui-se que a eliminação de íons cloreto do catalisador, no decorrer da oxidação total do CH_4 a 598 K, não é a causa de um aumento na taxa de reação com o tempo.

Finalmente, com base nos resultados e discussão apresentados, pode-se concluir que o período de ativação do catalisador está relacionado ao estado inicial da superfície do catalisador e ao grau de oxidação dos cristalitos de Pd. Além disso, uma reestruturação da superfície do catalisador deve estar associada ao fenômeno de ativação, visto que esse período é um fenômeno irreversível. Portanto, o aumento na taxa de oxidação do CH_4 pode ser atribuído a esses dois fatores, grau de oxidação e reestruturação dos cristalitos de Pd.

4.4 Conclusões

No estado estacionário, os valores da conversão de CH_4 foram sempre os mesmos, independentemente do tratamento térmico, antes da reação, dado ao catalisador. No entanto, observou-se que o tempo entre o início e o término do período de ativação depende do tratamento aplicado ao catalisador. Portanto, conclui-se que o período de ativação depende do estado inicial da superfície do catalisador.

Foi observado que o período de ativação depende das concentrações dos intermediários de reação, sendo o tempo entre o início e término desse fenômeno menor à medida que a concentração dos intermediários aumenta. Além disso, a adição de

H₂O, CO₂ ou ambos não altera o período de ativação do catalisador. Portanto, pode-se concluir que esse fenômeno é intrínseco às condições reacionais.

Com base nas condições experimentais utilizadas neste trabalho foi sugerido que o período de ativação do catalisador é um fenômeno irreversível. Esse fenômeno não é devido à redispersão do Pd sobre o suporte, conforme foi observado pela titulação do catalisador após a reação. Conclui-se, então, que o período de ativação está relacionado ao grau de oxidação e a uma reestruturação dos cristalitos de Pd.

Referências Bibliográficas

- [1] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Remarkable activity enhancement in the catalytic combustion of methane on supported palladium catalysts, *Catal. Lett.*, v. **6**, p. 131-138, 1990.
- [2] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: I. Alumina supported catalysts, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 337-358, 1990.
- [3] BALDWIN, T. R., BURCH, R., Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: II. Support and possible morphological effects, *Appl. Catal.*, v. **66**, p. 359-381, 1990.
- [4] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina, *J. Catal.*, v. **122**, p. 295-306, 1990.
- [5] HICKS, R. F., QI, H., YOUNG, M. L., LEE, R. G., Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium, *J. Catal.*, v. **122**, p. 280-294, 1990.

- [6] RIBEIRO, F. H., CHOW, M., DALLA BETTA, R. A., Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts, *J. Catal.*, v. **146**, p. 537-544, 1994.
- [7] BRIOT, P., PRIMET, M., Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Effect of aging under reactants, *Appl. Catal.*, v. **68**, p. 301-314, 1991.
- [8] FUJIMOTO, K., RIBEIRO, F. H., AVALOS-BORJA, M., IGLESIA, E., Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures, *J. Catal.*, v. **179**, p. 431-442, 1998.
- [9] MARCEAU, E., CHE, M., SAINT-JUST, J., TATIBOUET, J. M., Influence of chlorine ions in Pt/Al₂O₃ catalysts for methane total oxidation, *Catal. Today*, v. **29**, p. 415-419, 1996.
- [10] PERI, S. S., LUND, C. R. F., The role of chlorine in induction periods during oxidation of methane over Pd/SiO₂, *J. Catal.*, v. **152**, p. 410-414, 1995.
- [11] GARBOWSKI, E., FEUMI-JANTOU, C., MOUADDIB, N., PRIMET, M., Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: Evidence for reconstruction of particles, *Appl. Catal. A: General*, v. **109**, p. 277-291, 1994.
- [12] BRIOT, P., AUROUX, A., JONES, D., PRIMET, M., Effect Of particle-size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina, *Appl. Catal.*, v. **59**, p. 141-152, 1990.

- [13] BRIOT, P., GALLEZOT, P., LECLERCQ, C., PRIMET, M., Nanodiffraction and HRTEM studies of platinum particles in combustion catalysts, *Microsc. microanal. microstruct.*, v. 1, p. 149-157, 1990.
- [14] ERTL, G., Self-Organization in reactions at surfaces, *Surf. Sci.*, v. 287, p. 1-11, 1993.
- [15] SCHMIDT, L. D., LUSS, D., Physical and chemical characterization of platinum-rhodium gauze catalysts, *J. Catal.*, v. 22, p. 269-279, 1971.
- [16] SOMORJAI, G. A., On the mechanism of sulfur poisoning of platinum catalysts, *J. Catal.*, v. 27, p. 453-456, 1972.
- [17] CARSTENS, J. N., SU, S. C., BELL, A. T., Factors affecting the catalytic of Pd/ZrO₂ for the combustion of methane, *J. Catal.*, v. 176, p. 136-142, 1998.
- [18] BURCH, R., URBANO, F. J., Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane, *Appl. Catal. A*, v. 124, p. 121-138, 1995.
- [19] MONTEIRO, R. S., ZEMLYANOV, D., STOREY, J. M., RIBEIRO, F. H., Surface area increase on Pd foils after oxidation in excess methane, *J. Catal.*, v. 201, p. 37-45, 2001.
- [20] MARS, P., van KREVELEN, D. W., *Chem. Eng. Sci.*, v. 3, p. 41, 1954.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

Para os catalisadores de paládio suportados em alumina, o tamanho médio dos cristalitos de paládio pode ser calculado a 373 K por quimissorção de hidrogênio, oxigênio e por titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio; já para catalisadores de paládio suportado em zirconia, apenas a quimissorção de oxigênio e a titulação podem ser empregadas na estimativa do tamanho médio dos cristalitos de paládio a 373 K.

Através dos experimentos sobre a oxidação dos cristalitos de paládio, observou-se que a oxidação da estrutura do paládio inicia-se acima de 373 K e a oxidação total do paládio ocorre em torno de 773 K, com formação de monóxido de paládio. A fração de átomos de paládio expostos foi calculada com base nos resultados da oxidação dos cristalitos de paládio e esses resultados foram semelhantes aos obtidos pela adsorção de hidrogênio, oxigênio e titulação. Portanto, conclui-se que a fração de átomos de paládio expostos pode ser estimada através da medida da quantidade de oxigênio adsorvido sobre paládio e a quantidade de oxigênio necessário para a oxidação total do paládio.

A estequiometria de adsorção, $\frac{Pd}{O} = 1$ e $\frac{Pd}{O} = 1$, foi confirmada pela concordância entre os resultados da titulação do oxigênio adsorvido com hidrogênio e da oxidação dos cristalitos de paládio, além dos resultados de difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão.

Finalmente, foi sugerido que a estimativa do tamanho médio de cristalitos, em catalisadores suportados, baseada em medidas de adsorção, deve ser feita por no mínimo duas técnicas diferentes.

De acordo com os experimentos sobre transferência de calor e massa, pode-se concluir que as medidas cinéticas da oxidação total do metano foram realizadas em regime cinético.

Através do estudo da cinética da oxidação total do metano, observou-se que a taxa de reação é fortemente inibida pela água e dióxido de carbono. A conclusão é de que esses gases competem pelos mesmos sítios ativos necessários para a adsorção dissociativa do metano. O cloro residual sobre a superfície do catalisador também inibe a taxa de reação, sendo o halogênio removido pela reação desse com a água. Foi sugerido que o íon cloreto é um dos responsáveis pela grande variação nos valores da TOR apresentados neste trabalho e na literatura.

A principal conclusão sobre a oxidação total do metano é de que a taxa de giro independe do tamanho dos cristalitos de Pd, ou seja, a reação pode ser considerada insensível à estrutura do Pd.

Baseado nos experimentos onde o catalisador foi tratado antes de iniciar a oxidação total do metano, foi possível concluir que o período de ativação depende do estado inicial da superfície do catalisador. Além disso, conclui-se que o aumento da taxa de

oxidação do CH_4 com o tempo é intrínseco às condições reacionais.

Foi sugerido que o período de ativação do catalisador, observado nas condições experimentais empregadas neste trabalho, é um fenômeno irreversível. Esse fenômeno não é devido à redispersão do Pd sobre o suporte, conforme foi observado pela titulação do catalisador após a reação. Conclui-se, então, que o período de ativação está relacionado ao grau de oxidação e a uma reestruturação dos cristalitos de Pd.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Para melhorar a performance do catalisador, pode-se estudar o efeito da H_2O e do CO_2 numa faixa de temperatura mais ampla. Outra possibilidade é estudar sistemas bimetalícos, tais como Pd-Sn, Pd-Au ou Pd-Pt.

O efeito do íon cloreto sobre a taxa de reação pode ser estudado. O ideal seria caracterizar o sólido por XPS.

O período de ativação também precisa ser estudado em temperaturas mais elevadas.

A combustão total do metano também pode ser estudada utilizando-se outros suportes, tais como alumina alfa, titania, ou misturas de óxidos, como por exemplo sílica-alumina.

Apêndice 1

A taxa de reação foi calculada considerando-se uma reator diferencial, de acordo com a equação

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{P V X}{R T W}$$

onde:

r_{CH_4} ... é a taxa de reação em $\text{mol g}_{\text{Catalisador}}^{-1} \text{s}^{-1}$

P ... a pressão atmosférica

V ... vazão de CH_4 na entrada do reator

X ... conversão de CH_4 no estado estacionário

R ... constante universal dos gases

W ... massa do catalisador

A taxa de giro (TOR) é definida como a razão entre o número de mols de metano consumidos na unidade de tempo (r_{CH_4}) e o número de sítios ativos presentes no catalisador (n), conforme a equação

$$\text{TOR} = \frac{r_{\text{CH}_4}}{n}$$

O número de sítios ativos pode ser calculado a partir da fração de átomos de Pd

expostos, FA_T , que foi medida por titulação do oxigênio adsorvido com H_2 , de acordo com a equação

$$n = FA_T Pd$$

onde Pd é a quantidade total de paládio no catalisador, em $\text{mol}_{Pd} \text{g}_{Catalisador}^{-1}$.

Finalmente, a TOR pode ser calculada como:

$$\text{TOR} = \frac{r_{CH_4}}{FA_T Pd}$$