

# A INFLUÊNCIA DO TEOR DE Pt E La NO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO DO SISTEMA Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.

J. C. S. de ARAÚJO<sup>1\*</sup>, L. S. F. FEIO<sup>2</sup>, J. M. C. BUENO<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia - DETEC, São Mateus-ES, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Salvador – Ba, Brasil.

<sup>3</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos – SP, Brasil.

\*E-mail para contato: cassiasantiago@gmail.com

**RESUMO** – O efeito promotor do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de diferentes teores de Pt no processo de desativação do sistema yPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi investigado durante a oxidação parcial do metano (POX). Os suportes xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram sintetizados pelo método sol-gel, com *x* assumindo valores de 0 e 12 % m/m. Os catalisadores foram obtidos por impregnação úmida, variando-se o teor de Pt (*y*) entre 0,5 1,0 e 2,0% m/m. Ensaio realizados durante 24 h revelaram que o catalisador 0,5Pt/12La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior atividade e menor desativação ao longo do tempo. Este efeito foi associado à presença de espécies superficiais [LaPt<sub>x</sub>O]Pt<sup>0</sup>, evidenciadas nos espectros de DRIFT de CO-adsorvido. De acordo com o mecanismo proposto neste trabalho, tais espécies seriam responsáveis pela remoção do coque e pelo aumento da acessibilidade do CH<sub>4</sub> aos sítios de Pt. Por outro lado, os espectros de XPS na região do carbono revelaram aumento na concentração de coque com aumento do teor de platina. Assim, concluiu-se que o mecanismo de limpeza superficial ocorre apenas em condições bastante específicas, tais como elevada dispersão metálica.

## 1. INTRODUÇÃO

Estudos relacionados à utilização de hidrocarbonetos leves na produção de gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>) vêm recebendo considerável atenção nos últimos anos (Tamošiūnas *et al.*, 2012). O interesse estratégico nesses estudos destina-se, preferencialmente, à utilização da referida mistura na produção de combustíveis “limpos” mediante o processo GTL (*Gas-To-Liquids*). A tecnologia GTL engloba três etapas: (i) a produção do gás de síntese, (ii) a síntese de *Fischer-Tropsch* e (iii) a purificação dos produtos de reação (Bakkerud, 2005). A primeira fase corresponde mais de 50% dos custos de investimento de uma planta de GTL. Em geral, para viabilizar o uso deste processo, exige-se que a produção do gás de síntese alcance escalas superiores às das aplicações usuais, com custos inferiores. Logo, a otimização energética entre a produção e a conversão da mistura H<sub>2</sub> e CO é um grande desafio para as empresas que vem estudando esta tecnologia (Bakkerud, 2005).

O metano é a matéria-prima em que se baseia a etapa de produção do gás de síntese. A conversão do  $\text{CH}_4$  na mistura  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  pode ocorrer mediante processos de reforma a vapor (SMR), reforma com  $\text{CO}_2$ , reforma autotérmica (ATR) e oxidação parcial (POX). Dentre estes processos, a POX tem se destacado do ponto de vista técnico e econômico. Devido à natureza exotérmica de suas reações, a POX requer menor quantidade de energia (Wilhelm, 2001). Por outro lado, a combinação de alta temperatura e presença de oxigênio resulta em uma maior susceptibilidade à deposição de carbono e à sinterização do suporte e da fase ativa.

Diferentes estratégias têm sido adotadas com fins de minimizar os processos de desativação tão indesejáveis, destacando-se: (i) a adição de promotores eletrônicos como Ag, Au, K e (ii) a adição de promotores estruturais como  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  (Barrera *et al.*, 2004). Estudos recentes (Feio *et al.*, 2007; Araujo *et al.*, 2008) têm demonstrado que catalisadores de Pd e Pt(M) suportados em óxidos mistos de  $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentam melhor desempenho na SRM e POX, à medida que o teor de Ce e La aumenta. Tal efeito foi atribuído ao aumento da acessibilidade do  $\text{CH}_4$  aos sítios ativos, devido à estocagem de  $\text{O}_2$  e à remoção do carbono adsorvido por espécies  $\text{LaMO}_x$ , respectivamente. Além disso, foi observado que o teor ótimo de adição dos óxidos de terras raras foi de 12% (m/m).

No entanto, a literatura diverge em relação à melhora do desempenho catalítico com a incorporação de promotores estruturais. Wei e Iglesia (2004) mostraram que a atividade não depende da natureza do suporte. A quebra da ligação C-H depende exclusivamente do tipo de metal, não sendo influenciada pela presença de co-reagente ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ), mas apenas pela dispersão metálica. Assim, com fins de esclarecer estas controvérsias, o presente trabalho tem como objetivo elucidar o impacto da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e de diferentes teores de Pt no desempenho de catalítico do sistema  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , durante a oxidação parcial do metano. Tendo-se em vista que tanto a dispersão metálica quanto a presença do promotor estrutural podem influenciar na estabilidade dos catalisadores, para facilitar o estudo foram escolhidos dois suportes, a alumina e alumina modificada com 12% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  m/m.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntese dos materiais

A síntese do óxido misto  $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , denominado de 12LA, foi realizada misturando-se 103,5 mmol de tri-sec-butoxido de alumínio (Merk, 99%) em 3,25 mol de etanol absoluto, a 100 °C, sob refluxo e agitação constante. A essa mistura foi adicionado 26,5 mL de solução de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  contendo 4,2 mmol de La (III). Após 1 h, foram acrescentados 25 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  (0,109 mol.L<sup>-1</sup>) e o sistema foi mantido sob refluxo e agitação por mais 14 h. O processo de secagem foi realizado nas condições ambientes (ar e T=25 °C). O suporte misto 12LA foi obtido por meio do tratamento em fluxo de ar a 950 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> por 6 h. O procedimento de síntese da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) foi semelhante ao da amostra promovida, excluindo-se a etapa de adição da solução de nitrato de lantânio.

Os catalisadores Pt suportados foram preparados por impregnação úmida dos respectivos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) e 12LA com uma solução de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Degussa) em etanol. As amostras

foram secas a 100 °C por 12 h e calcinadas sob fluxo de ar sintético a 350 °C por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após impregnação, os catalisadores foram denominados yPxLA onde y representa o teor de Pt podendo assumir valores de 0,5, 1,0 e 2,0% m/m.

## 2.2. Caracterização

A área específica ( $A_{\text{BET}}$ ), o volume de poros ( $V_p$ ) e o diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) foram determinados a -196 °C e pressão de 1 atm (10% de  $\text{N}_2/\text{He}$ ) no Quantachrome NOVA modelo 1200.

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos no difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, com  $2\theta$  variando de 5 a 85°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição 3 s.

A espectroscopia de reflectância difusa na região do Uv-Vis (DRS) foi realizada na região de 200 a 800 nm utilizando um espectrômetro Varian modelo Cary 5. O MgO foi utilizado como padrão.

A redução à temperatura programada (TPR) foi realizada no Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705. Os catalisadores foram aquecidos a 1000 °C sob fluxo de 5% de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (50 mL.min<sup>-1</sup>).

Os DRIFTS de CO-adsorvido foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus, por meio de pulsos de CO (10 Torr) e aquisição de 5 minutos após cada pulso de CO.

Os experimentos de espectroscopia eletrônica de raios-X (XPS) foram realizados em um espectrofotômetro VG Scientific ESCALAB II, utilizando uma fonte Al K $\alpha$  (1486,6 eV). A análise computacional dos espectros utilizou a energia do C 1s (284,6 eV) como referência.

## 2.3. Avaliação do Desempenho Catalítico

Os ensaios de estabilidade na POX foram realizados com 40 mg de catalisador diluído em 72 mg de SiC. O pré-tratamento da amostra foi realizado a 150 °C sob fluxo de  $\text{N}_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 30 min. Na sequência, o catalisador foi reduzido a 650 °C sob fluxo de  $\text{H}_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 2 h e, após redução, mantido a 800 °C sob fluxo de  $\text{N}_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>). A mistura reacional  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2$  com razões molares de 2:1:0,9 foi introduzida no reator com vazão total de 130 mL.min<sup>-1</sup> e velocidade espacial (WHSV) de 180 h<sup>-1</sup>. O catalisador foi mantido nesta condição por 24 h.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Caracterização Textural

Os dados de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_p$ ) e diâmetro de poros ( $D_p$ ) dos catalisadores yPxLA estão sumarizados na Tabela 1.

As amostras suportadas em alumina (A) apresentaram um aumento de 7,75 % na área específica quando o teor de Pt aumentou de 0,5 para 2,0 % m/m. Em contrapartida, não foram observadas mudanças significativas entre os valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $D_p$  das amostras suportadas em  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Tabela 1 – Propriedades texturais dos catalisadores promovidos com diferentes teores de La e Pt

Catalisadores	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m/m)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
0,5PA	-	116	0,23	8,1
0,5P12LA	11,9	105	0,17	6,4
1,0PA	-	118	0,24	8,2
1,0P12LA	11,8	99	0,16	7,2
2,0PA	-	129	0,27	8,3
2,0P12LA	11,9	105	0,17	6,5

A diminuição dos valores de S<sub>BET</sub>, V<sub>p</sub> e D<sub>p</sub> dos catalisadores promovidos quando comparados aos não-promovidos pode ser atribuído ao bloqueio dos poros da alumina por cristalitos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Barrera *et al.*, 2001).

### 3.2. Caracterização Estruturais e Superficiais

Os difratogramas dos catalisadores  $\gamma$ PxLA estão apresentados na Figura 1A.

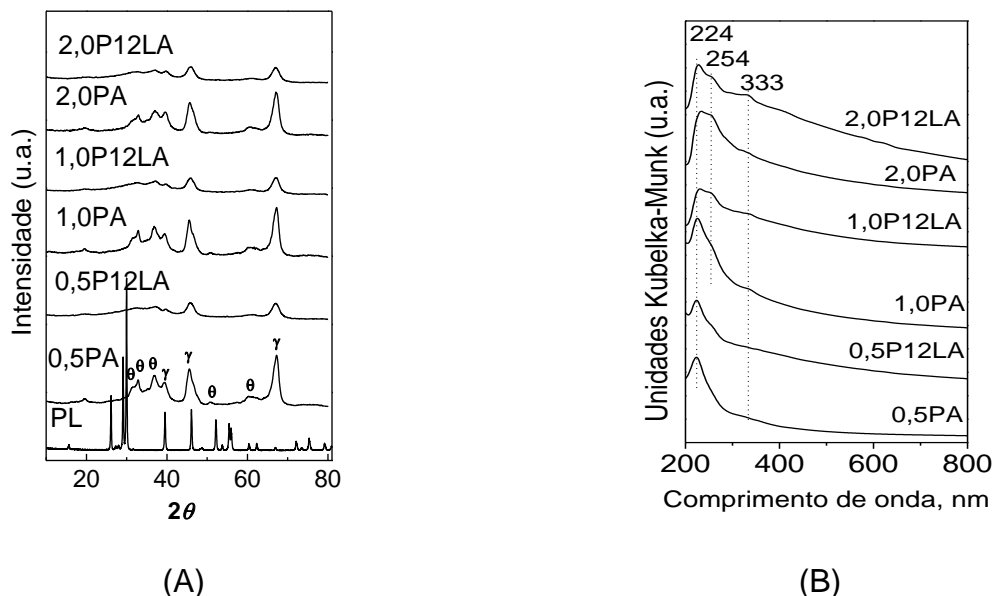


Figura 1 – (A) Difratogramas de raios-X e (B) Espectros de DRS na região do UV-vis dos catalisadores  $\gamma$ Pt/xLA calcinados a 350°C.

As amostras suportadas em alumina exibem picos de difração em  $2\theta = 19,8; 32,9; 37,4; 39,5; 45,5; 46,4; 60,7$  e  $67,1^\circ$  característicos da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma cúbica (ASTM 46-1131).

A Figura 1B apresenta os espectros de DRS dos catalisadores  $\gamma$ PxLA. Todas as amostras exibem bandas de absorção em 224 e 333 nm, atribuídas à transferência de carga (TC) do O ou Cl<sup>-</sup> →

Pt e às transições d-d da platina, respectivamente (Lopez *et al.*, 1991). Além disso, observa-se que o aumento do teor de Pt favorece o aparecimento de uma banda de TC em 254 nm, relacionada à espécies  $[Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s$  com fraca interação com a superfície da alumina (Lopez *et al.*, 1991). Por outro lado, a adição de La é evidenciada pelo aumento de intensidade da banda em torno de 333 nm. Segundo Rakai *et al.* (1992), a presença de bandas de transição d-d mais intensas dão indicio de alta concentração de espécies  $PtO_2$  superficiais com maior número de coordenação.

Os perfis de redução dos catalisadores  $\gamma PxLA$  estão apresentados na Figura 2.

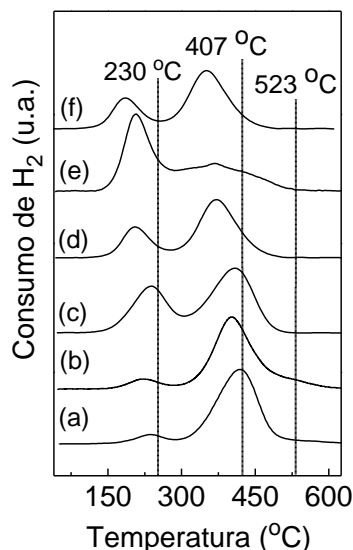


Figura 2 - Perfil de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores  $\gamma PxLA$  calcinados a 350 °C: (a) 0,5PA, (b) 0,5P12LA, (c) 1,0PA, (d) 1,0P12LA, (e) 2,0PA, (f) 2,0P12LA.

A amostra 0,5PA apresenta um pico principal a 407 °C e outro de menor intensidade a 230 °C, atribuídos à redução de espécies  $[PtO_xCl_y]_s$  e  $[Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s$ , respectivamente (Navarro *et al.*, 2005). Os perfis de redução apresentados na Figura 2(a,c,e) revelam que à medida que o teor de Pt aumenta, potencializa-se a formação de espécies com baixa interação com o suporte. Estes resultados corroboram com os espectros de DRS (Figura 1B), que evidenciam o aparecimento de uma banda em 254 nm, característica de espécies  $[Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s$  com fraca interação com a alumina. Efeitos similares são observados na amostra promovida com La, que exhibe picos de redução em torno de 225 e 400 °C e um ombro a 523 °C (0,5P12LA). O aumento do teor de Pt promove: (i) o aumento da intensidade do pico a 230 °C, (ii) o deslocamento dos picos de redução para menor temperatura e (iii) a supressão do pico a 523 °C. Sabendo-se que reduções em torno de 523 °C são características da presença de um óxido não estequiométrico de  $La_2O_3$  (Barrera *et al.*, 2001), estes resultados corroboram com a elevada intensidade da banda de absorção em 333 nm (Figura 1B), indicando a presença de espécies  $[PtO_xCl_y]_s$  com fraca interação com o suporte.

Os espectros de CO adsorvido dos catalisadores  $\gamma PxLA$  estão apresentados na Figura 3.

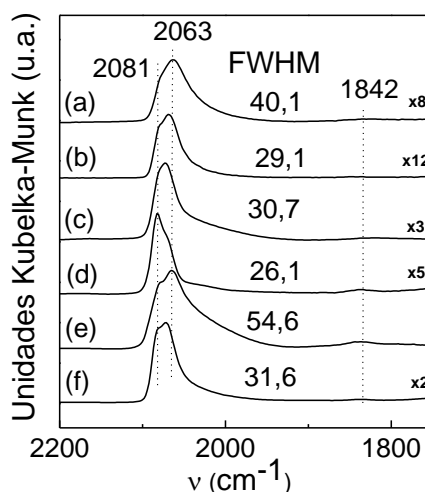


Figura 3 - Espectros DRIFTS de CO adsorvido a 25 °C sobre os catalisadores yPxA reduzidos a 650 °C: (a) 0,5PA; (b) 0,5P12LA; (c) 1,0PA; (d) 1,0P12LA; (e) 2,0PA e (f) 2,0P12LA.

A amostra 2,0PA apresenta uma banda intensa a 2063  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro bem mais resolvido a 2076  $\text{cm}^{-1}$ . No catalisador 1,0PA, a banda principal é deslocada para maior número de onda (2071  $\text{cm}^{-1}$ ) e o ombro é suprimido. Nas amostras promovidas com La, a banda a 2063  $\text{cm}^{-1}$  aparece deslocada 8  $\text{cm}^{-1}$  para região de maior número de onda. Além disso, há uma diminuição acentuada dos valores de FWHM (largura a meia altura). Duas interpretações podem ser dadas para a origem do deslocamento destas bandas: (i) quanto maior o número de coordenação dos átomos de Pt maior a frequência de vibração  $\nu(\text{CO})$  (Kappers e Mars, 1991) e (ii) as mudanças na frequência de vibração estão relacionadas à adsorção de CO em sítios com diferentes morfologias (Greenler *et al.*, 1985). As bandas em 2081, 2070 e 2063  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas à ligação do CO em sítios do tipo terraços (planos) e defeitos (degraus e cantos), respectivamente.

Como o objetivo deste estudo é entender até que ponto as espécies  $[\text{LaPt}_x\text{O}]\text{Pt}^0$  contribuem para o aumento da atividade catalítica duas questões devem ser esclarecidas: (i) A formação de  $[\text{LaPt}_x\text{O}]\text{Pt}^0$  depende da quantidade de Pt? (ii) O recobrimento da Pt por espécies  $\text{LaO}_x$  ocorre de forma semelhante em partícula de Pt pequenas e grandes? Correlacionando-se os espectros da Figura 3 com os resultados de TPR e DRS (Figura 1A,1B) fica claro que há uma diminuição significativa da interação Pt-La para elevadas cargas de Pt. As intensidades destas bandas dão indícios de um recobrimento menor que o observado na amostra 0,5P12LA. Assim, baseados em alguns trabalhos (Kappers e Mars, 1991; Greenler *et al.*, 1985), é razoável supor que as mudanças na morfologia das partículas de Pt no sistema yPxA dependem tanto da quantidade de Pt como do teor de La. De modo geral, o recobrimento das partículas de Pt por  $\text{La}_2\text{O}_3$  é desfavorecido com o aumento do tamanho das mesmas. Vale ressaltar que há um aumento pronunciado no número de sítios do tipo terraço e uma diminuição dos defeitos na superfície do catalisador à medida que o teor de Pt aumenta.

Os ensaios de oxidação parcial do metano a 800° C por 24 h estão apresentados na Figura 4A.



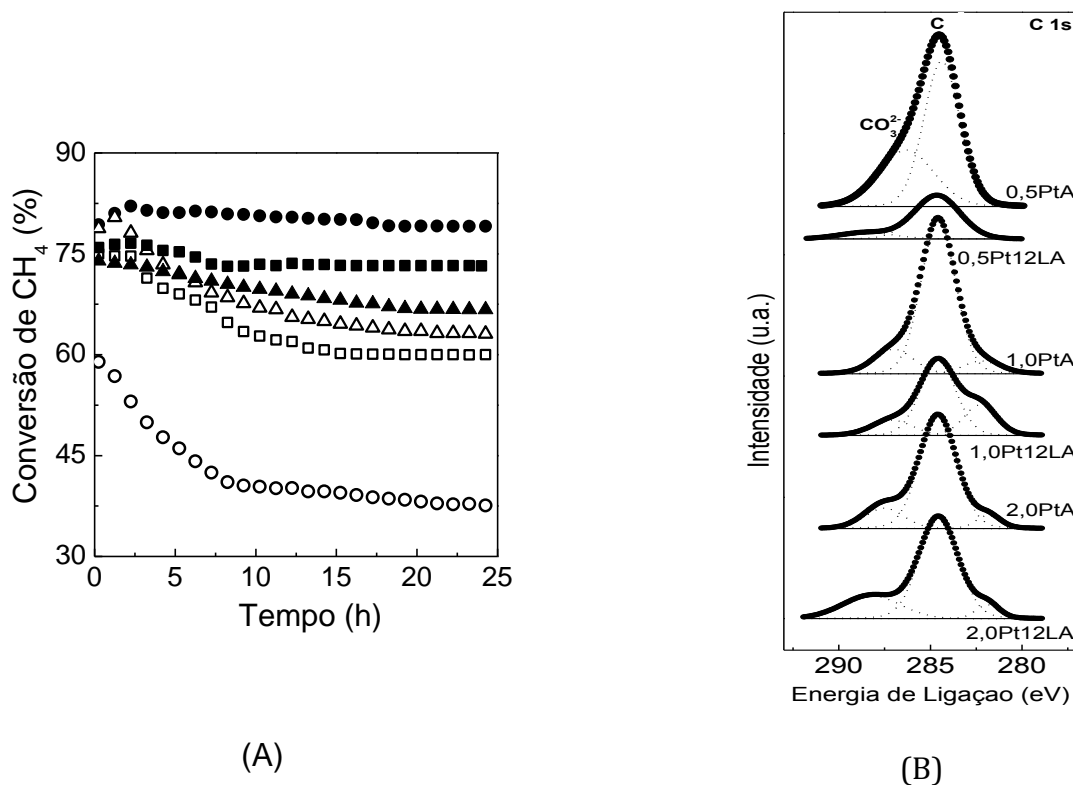


Figura 4 – (A) Conversão de CH<sub>4</sub> na POX em função do tempo de reação para os catalisadores  $\gamma$ PxLA calcinados a 350 °C: (○) 0,5PA; (●) 0,5P12LA; (□) 1,0PA; (■) 1,0P12LA; (△) 2,0PA; (▲) 2,0P12LA e (B) Espectros de XPS na região do C 1s para os catalisadores  $\gamma$ PxLA usados durante 24 horas na reação.

Uma vez que a desativação na POX pode ocorrer via deposição de carbono e sinterização das partículas de Pt (Wei e Iglesia, 2004; Ruiz *et al.*, 2006), para explicar os resultados é necessário dividir os catalisadores em dois grupos: (i) suportados em A, (ii) suportados em 12LA. A desativação dos catalisadores  $\gamma$ PA ocorre nas primeiras 10 horas de reação (Figura 4A), sendo diminuída à medida que o teor de Pt aumenta. Tal fato se deve ao aumento dos sítios de Pt expostos para a reação. Em contrapartida, os catalisadores  $\gamma$ P12LA apresentam desativação mais pronunciada à medida que o teor de Pt aumenta. As mudanças de morfologia nas partículas de Pt são cruciais para explicar a menor presença de coque, uma vez que a deposição de C\* ocorre preferencialmente nos sítios do tipo defeitos (degraus e cantos). Segundo dados de XPS (Figura 4B), a deposição de coque ocorre preferencialmente nos catalisadores dopados com altas cargas de Pt, quando há presença de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O estudo publicado por Araujo *et al.* (2008) revelou que o teor ótimo de La é 12% m/m e que as partículas de Pt presentes nesta amostra são menos susceptíveis a sinterização e deposição de coque. A explicação para tal desempenho foi devido ao ancoramento das partículas de Pt e a presença de espécies [LaPt<sub>x</sub>O]Pt<sup>0</sup> (Fleisch *et al.*, 1984). Logo, o conjunto de dados aqui analisados sugerem que o aumento do teor de Pt dificulta a interação entre Pt e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como consequência, o efeito de ancoramento da Pt e o processo de gaseificação do coque são comprometidos.

## 4. CONCLUSÕES

Os dados de XPS demonstram que há um aumento da razão Pt/Al+La com o aumento do teor de Pt. Isto confirma a diminuição das espécies Pt-O-La na superfície do catalisador. Assim, admite-se que para inibir os processos de desativação de catalisadores de metais nobres, é necessário esclarecer todos os parâmetros que podem contribuir para tal fenômeno como: a quantidade de carga metálica e de promotor. O trabalho aqui apresentado mostrou que a presença das espécies  $[\text{LaPt}_x\text{O}]\text{Pt}^0$  na superfície do catalisador é fundamental e que a altas cargas de Pt inibe a sua formação.

## 5. AGRADECIMENTOS

A FAPES e ao CNPq pelo financiamento e apoio a pesquisa.

## 6. REFERÊNCIAS

- ARAUJO, J.C.S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C.E.; FIERRO, J.L.G.; BUENO, J.M.C. *Appl. Catal. B: Environ.* v.84, p. 552-562, 2008.
- BAKKERUD, P.K.; *Catal. Today*, v.106, p.30-33, 2005.
- BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCH, P.; LARA, V. H.; FUENTES, S. *Appl.Catal.B: Environ.*, v.34, p.97-111. 2001.
- BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; LARA, V. H.; BOSCH-GIRAL, P. *Catal. Commun.*, v.5, p.569-574. 2004.
- FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. *Appl. Catal. A: Gen.* v.316, p.107-116. 2007.
- FLEISCH, T. H.; HICKS, R. F.; BELL, A. T. J. *Catal.* v.87, n.2, p.398-413. 1984.
- GREENLER, R. G.; BURCH, K. D.; KRETZCHMAR, K.; KLAUSER, R.; BRADSHAW, A. M.; HAYDEN, B. E. *Surf. Sci.* v.152, p.338. 1985.
- KAPPERS, M. J.; MASS, J. H. V. D. *Catal. Lett.* v.10, p.365. 1991.
- LOPEZ, T.; VILLA, M.; COMEZ, R. *The J. Phys. Chem.* v.95, p.1690-1693. 1991.
- NAGAI, Y.; HIRABAYASHI, T.; DOHMAE, K.; TAKAGI, N.; MINAMI, T.; SHINJOH, H.; MATSUMOTO, S.; *J. Catal.* v.242, p.103-109. 2006.
- NAVARRO, R. M.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; ROSA, F.; FIERRO, J. L. G. *Appl. Catal. B: Environ.* v.55, p.229-241. 2005.
- RAKAI, A.; TESSIER, D.; BONZON-VERDURAZ, F. *New J.Chem.* v.16, p.869-875. 1992.
- RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* v.167, p.249-254. 2007.
- TAMOŠIŪNAS, C. A.; GRIGAITIENĖ, V.; VALATKEVIČIUS, P.; VALINČIUS, V. *Catal. Today*, v. 196, p. 81-85, 2012.
- WEI, J.; IGLESIA, E. *J. Catal.*, v.225, p.116-127. 2004.
- WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. *Fuel Process. Technol.* v.71, p.139-148, 2001.