

Catalisadores Pd/Al₂O₃ promovidos com La: preparação, caracterização e propriedades catalíticas nas reações de reforma do CH₄.

Wellington H. Cassinelli¹ (PQ), José Maria C. Bueno² (PQ), Clelia M. P. Marques¹ (PQ)*.

*clelia@ufscar.br

^{1,2} Departamentos de Química e Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

Palavras Chave: Catalisadores de Pd, Suportes (x)La₂O₃-Al₂O₃, Reações de reforma, Espécies interfaciais.

Introdução

Assim como a reação de reforma a vapor do CH₄ (SRM), a reforma autotérmica do CH₄ (ATR) tem sido utilizada para produção de gás de síntese, uma vez que se pode obter uma mistura de H₂/CO = 2, desejável para a síntese de Fischer-Tropsch. Além de uma alta dispersão da fase ativa, os catalisadores devem apresentar uma alta estabilidade a elevadas temperaturas, principalmente em relação à sinterização das partículas e à formação de espécies carbonáceas (C*). Em trabalhos anteriores [1, 2], demonstrou-se que a alta atividade e estabilidade dos metais Pt, Pd suportado em CeO₂ foi atribuída a: estabilidade térmica do suporte, formação de uma interface M-CeO_x (M = Pt, Pd) e remoção de C*. Neste trabalho, estudou-se o efeito do conteúdo de La na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH₄.

Resultados e Discussão

Os catalisadores Pd(x)LaAl foram preparados pelo método de impregnação úmida dos suportes (x)LaAl. Na Tabela 1, observa-se que a presença do La nos catalisadores Pd promoveu uma diminuição nos valores de E_{aap} e um aumento do TOF e consumo de CH₄ na SRM. A maior atividade se deve a formação de espécies interfaciais do tipo Pd⁰*Pd^{δ+}-O-La. Estas espécies favorecem a formação de sítios de Pd⁰ de maior densidade eletrônica, mais ativos para a clivagem da ligação C-H e também são susceptíveis de serem oxidadas pela H₂O e CO₂, promovendo a transferência de O* para a superfície do metal, a qual atua na oxidação do C*. Este fato faz com que as etapas determinantes do processo sejam mais equilibradas, promovendo uma maior acessibilidade do CH₄ ao Pd. A natureza do suporte tem uma alta influência nas propriedades dos catalisadores de Pd na ATR. A amostra de Pd/Al (Fig. 1) apresentou uma alta desativação, devido ao acentuado crescimento dos cristalitos de Pd. Para as amostras contendo La, a formação de espécies interfaciais Pd⁰*Pd^{δ+}-O-La promoveu uma maior atividade e estabilidade na ATR. Todavia, verificou-se a formação de C* para a amostra de Pd/12LaAl. A formação de espécies interfaciais promove um aumento tanto na velocidade de ativação do CH₄,

quanto na remoção das espécies de C*. No entanto, a taxa de ativação do CH₄ e formação de C* devem ser superiores a taxa de difusão ou remoção deste C*. Este fato, somado ao tamanho de partícula adequado a ATR, resultam num maior acúmulo e crescimento de C* na forma de filamentos.

Tabela 1. Energia de ativação aparente (E_{aap}), frequência de reação (TOF) e velocidade de consumo (r_{CH₄}) do CH₄ na reação de reforma a vapor do CH₄ a 510 °C.

Catalisadores	E _{aap} (kJ/mol)	TOF (s ⁻¹)	r _{CH₄} (moléc./g.s)
Pd/Al	94,1	0,9	2,2
Pd/1LaAl	90,7	1,3	3,2
Pd/6LaAl	84,9	1,8	4,3
Pd/12LaAl	74,8	2,6	5,5

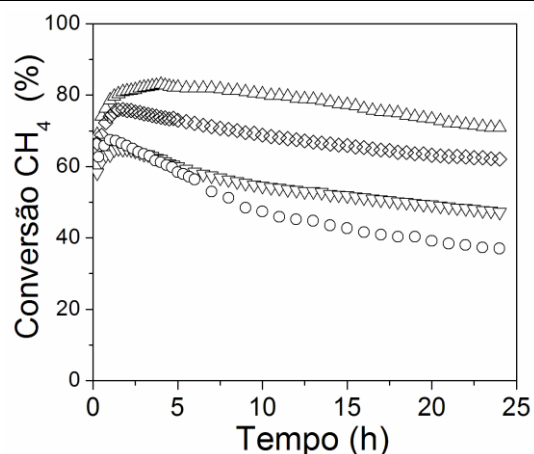


Figura 1. Conversão de CH₄ a 800 °C por 24 h na ATR para os catalisadores: (○) Pd/Al; (◇) Pd/6LaAl; (△) Pd/12LaAl e (▽) Pd/20LaAl.

Conclusões

A formação de espécies interfaciais do tipo Pd⁰*Pd^{δ+}-O-La promoveu um aumento na atividade e estabilidade dos catalisadores de Pd/(x)LaAl nas reações de reforma a vapor e autotérmica do CH₄.

¹ Feio, L.S.; Hori, C.E.; Noronha, F.B.; Cassinelli, W.H.; Marques, C.M.P. e Bueno, J.M.C. *Appl. Catal. A*. **2006**, 316, 107.

² Ferreira, A.P.; Zanchet, D.; Araújo, J.C.S.; Souza-Aguiar, E.F.; Noronha, F.B. e Bueno, J.M.C. *J. Catal.* **2009**, 263, 335.