

CATALISADORES Pd-Cu e Pt-Cu SUPORTADOS EM CÉRIA PARA A PROX-CO

J. C. ALMEIDA¹, E. M. ASSAF² e J. M. ASSAF¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PPGEQ - UFSCar

² Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos – USP
E-mail para contato: janetec4@gmail.com

RESUMO – Catalisadores $_{0,5}\text{Pd}_{3,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$ e $_{0,5}\text{Pt}_{3,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$ foram preparados por co-precipitação e caracterizados via Redução a Temperatura Programada, Determinação de Área Superficial pelo método B.E.T. e Difração de Raios X. As amostras foram submetidas a testes catalíticos em meio reacional de oxidação preferencial do CO. Os resultados deste trabalho sugerem que o catalisador $_{0,5}\text{Pt}_{3,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$ apresenta conversão de CO e seletividade decrescentes até temperaturas em torno de 200°C, enquanto acima dessa as curvas de conversão e seletividade tornam-se crescentes, sugerindo a ocorrência simultânea da reação *shift*. Este catalisador foi o que apresentou um melhor desempenho, com uma conversão de CO máxima de 47% a 100°C, embora tenha apresentado uma maior quantidade de carbono acumulado em sua superfície após a reação.

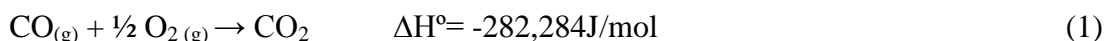
1. INTRODUÇÃO

Uma célula a combustível pode ser definida como um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente energia química em energia elétrica (com certa liberação de calor) uma vez fornecido o combustível e o oxidante. Como oxidante, normalmente se utiliza o oxigênio. Combustíveis fósseis (gasolina, gás natural), hidrogênio, etc., podem ser utilizados como combustível. Devido à sua alta reatividade, o hidrogênio é considerado hoje em dia, a escolha mais apropriada. Vale destacar que o hidrogênio pode ser produzido via reforma de diferentes compostos ou ainda por eletrólise da água (usando energia vinda de fontes renováveis como sol, o vento e a água). Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. A célula a combustível do tipo membrana eletrolítica polimérica ou, também denominada, membrana trocadora de prótons (PEMFC) é uma das mais promissoras para aplicações que envolvam mobilidade, como em veículos e eletrônicos portáteis. Devido a isso, é grande o número de pesquisas que abordam o assunto. Elas são de alta potência e oferecem a vantagem de apresentar volume reduzido e baixo peso, comparadas às outras configurações de células. (YANG, 2011; KIM & HONG, 2010; SUN *et al*, 2004)

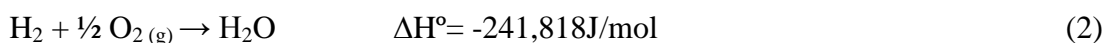
Como é de conhecimento amplo, a mistura gasosa que contém H_2 , antes de ser empregado nas células a combustível do tipo membrana polimérica, deve ser submetida a um processo de purificação visando reduzir a concentração de CO, sempre presente quando este hidrogênio é obtido de reações de reforma de hidrocarbonetos ou alcoóis, a valores menores que 50 ppm, tendo por objetivo evitar o envenenamento dos eletrocatalisadores presentes na célula (PARK *et al*, 2008).

Com o objetivo de conduzir a purificação das correntes de H₂, algumas tecnologias têm sido desenvolvidas ou melhoradas. Dentre os diferentes procedimentos utilizados vale destacar o processo de conversão do monóxido de carbono através da reação de deslocamento gás-água (reação de *shift* - WGS), seguida da oxidação preferencial (PROX) ou reação de metanação. Além deste procedimento, existe ainda o uso das membranas separadoras de hidrogênio. As seguintes reações podem ocorrer durante a reação PROX (LIU, 2004; PARK *et al*, 2008; ILIEVVA *et al*, 2009; MACIEL & ASSAF, 2010):

Reação desejada:



Reação Indesejada:



Termodinamicamente, a oxidação do CO é mais favorável que a oxidação do H₂ ($\Delta G^\circ_{298K} = -245 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G^\circ_{298K} = -229 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente).

O catalisador para a reação deve levar, como descreve Park, Morreti *et al* (2008 a, b) Marciel & Assaf (2010), e Kowalik *et al*. (2012), a uma elevada conversão do monóxido de carbono e, ao mesmo tempo, apresentar baixa seletividade à oxidação do hidrogênio. Na realidade, o catalisador deveria evitar a oxidação do H₂ e ser ativo a temperaturas baixas, definidas pelas temperaturas de trabalho das unidades de processamento de combustíveis (até 250-300°C). Deve também resistir à desativação pela presença do CO₂ e H₂O presentes nos gases de alimentação. São vários os sistemas estudados para a reação de PROX-CO. O metal ativo tanto pode ser de transição, como Cu, Cr, Ni, Zn, ou algum metal nobre (RATNASAMY, 2004; PARK, 2008; MORRETI, 2008; KOWALIK, 2012).

Esse trabalho tem como objetivos sintetizar e caracterizar catalisadores de platina/cobre e paládio/cobre suportados em céria, para aplicação na reação de oxidação preferencial do CO ideal (sem adição de H₂O e CO₂), bem como estudar a influência dos teores dos metais na atividade e seletividade da reação de PROX-CO.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para a síntese dos catalisadores, utilizou-se o método de co-precipitação, com hidróxido de sódio como agente precipitante. Soluções aquosas equimolares 0,5 M de nitrato de cobre tri-hidratado, nitrato de cério hexa-hidratado e os sais do metal foram preparadas e aquecidas a 50°C. Adicionou-se simultaneamente as soluções dos sais precursores à solução 1M de NaOH, com agitação contínua e aquecimento a 50°C. O precipitado foi envelhecido por 2 h; Em seguida, realizou-se filtração a vácuo e sucessivas lavagens com água deionizada a fim de remover íons remanescentes, secagem em estufa a 60°C por 12 h e calcinação a 500°C com rampa de aquecimento de 1°C.min⁻¹ por um período de 4 horas. Os sólidos obtidos serão denominados Pd -CuO/CeO₂ e Pt -CuO/CeO₂.

Na caracterização dos compostos formados, utilizou-se ensaios de DRX dos sólidos pelo método do pó, em equipamento Rigaku Multiflex-2KW, com radiação CuK α e velocidade de varredura de 2° min⁻¹ (10-90°). As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método BET (modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller), utilizando

dados experimentais de adsorção física de nitrogênio obtidos em um equipamento Quantachrome Nova modelo 1200. As análises de redução à temperatura programada foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem II RS232 Status Chemisorption Analyzer, equipado com detector de condutividade térmica, vazão volumétrica da mistura 5% H₂/N₂ de 30 mL min⁻¹ e temperatura de análise variando da ambiente até 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A atividade catalítica foi avaliada usando-se um reator de leito fixo, sob pressão atmosférica. Os sólidos foram ativados *in situ*, com fluxo de 30 mL min⁻¹ de hidrogênio a 300 °C, durante 2h. A temperatura reacional variou de 100 a 300 °C. Os ensaios catalíticos foram realizados com alimentação de monóxido de carbono (4%), ar sintético (2%), hidrogênio (em excesso) e nitrogênio. Os efluentes foram analisados em cromatógrafo para análise de gases Varian 450-GC, equipado com dois detectores de condutividade térmica.

As quantidades de CO e de O₂ convertidas em produtos foram calculadas pela Equação 3:

$$X_i(\%) = \frac{(n_{iI} - n_{fI})}{n_{iI}} \times 100 \quad (3)$$

onde X_i é a conversão do componente i, n_{iI} o número de mols inicial do componente i e n_{fI} é o número de mols final do componente i.

A seletividade para formação de CO₂ foi calculada pela Equação 4:

$$S_{O_2CO_2}(\%) = \frac{(n_{iCO} - n_{fCO})}{0,5 \times (n_{iO_2} - n_{fO_2})} \times 100 \quad (4)$$

onde S_{O₂,CO₂}(%) é a seletividade do oxigênio para a oxidação do CO a CO₂; n_{iCO} o número de mols inicial de CO; n_{fCO} o número de mols final de CO; n_{iO₂} o número de mols inicial de oxigênio e n_{fO₂} o número de mols final de oxigênio.

Para verificar uma possível formação de carbono depositado na superfície catalítica, foram realizados ensaios de TPO (Oxidação a temperatura programada) dos catalisadores após o teste catalítico. Para isso, aqueceu-se a amostra a uma taxa de 10°C/min até 900°C em fluxo de 5% O₂ em He. Foram analisados os sinais de CO e CO₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de difração de raios-x é de grande importância para a caracterização de óxidos mistos, pois a técnica permite verificar o fenômeno de segregação de fases e comprovar a obtenção (ou não) de uma solução sólida. A Figura 1 apresenta o resultado dos DRX dos catalisadores. Observa-se uma estrutura cristalina bem definida, formada por células monoclínicas e cúbicas que são pouco afetadas pela presença platina ou de paládio.

O pico de maior intensidade do suporte identifica a céria na forma de cerianita (111) e com estrutura cúbica de face centrada, não aparecendo picos característicos do CuO nestas amostras; isto é indicativo de que o metal está finamente disperso no suporte ou ainda que sua estrutura seja de baixa cristalinidade. Não foram encontrados picos referentes aos metais platina e paládio, indicando que estes podem estar presentes como uma fase nanocristalina devido ao baixo teor presente nos catalisadores. Os picos característicos conferem com os obtidos no banco de dados dos arquivos JCPDS – International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994). Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que o tamanho médio das partículas cristalinas é muito pequeno, não sendo detectadas pelo equipamento, ou que a mistura metálica desorganiza a estrutura cristalina do material, resultados observados na Tabela 1. Esses dados concordam com os apresentados na literatura para suportes similares contendo platina ou paládio.

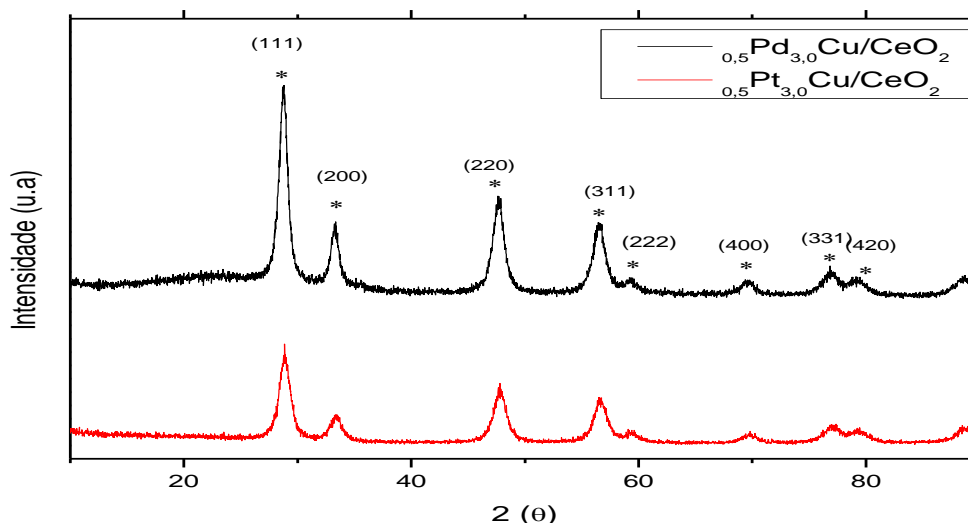


Figura 1 - Difratoograma dos catalisadores (*CeO₂)

As áreas específicas das amostras obtidas pelo método BET encontram-se na Tabela 1. Esta análise textural mostra uma considerável diferença entre os catalisadores. Observa-se claramente um aumento na área superficial do composto contendo platina em comparação ao paládio (GOLUNSKI *et al.* 2005; POZDNYAKOVA, *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Análise da área superficial e tamanho do cristalito

Catalisador	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho do Cristalito (nm)
Pd _{0,5} Cu _{3,0} /CeO ₂	44	11
Pt _{0,5} Cu _{3,0} /CeO ₂	112	9

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de TPR-H₂. Podem ser identificados picos característicos de redução dos óxidos de cobre (entre 84-132°C) e de cério (entre 802-819°C). A redução de Cu²⁺ a Cu⁰ é caracterizada pelo aparecimento de dois picos, o primeiro (α) a TR ≈ 84,7°C e o de maior temperatura (β) a TR ≈ 132,6°C, que se referem, respectivamente, a espécies de cobre com tamanho de partícula pequeno, e a partículas de

CuO ligadas fortemente ao suporte céria, isso para o catalisador de paládio. Não foi observado no catalisador contendo platina esse comportamento. Quando se adiciona a paládio, o perfil de redução apresenta três picos, sendo que o primeiro pico é suficiente para garantir a redução parcial do óxido, já que o H_2 consumido é maior do que o necessário para reduzir a paládio. O aparecimento de dois picos do TPR- H_2 para o CuO só acontece se algumas condições forem satisfeitas, como baixa distribuição de tamanho de partículas, alta concentração de H_2 , entre outras.

O pico de alta temperatura (acima de $800^\circ C$) é atribuído à redução da céria bulk. Nos dois catalisadores, há picos em $807^\circ C$ e $819^\circ C$, indicando a redução desta espécie (ANEGGI, 2006).

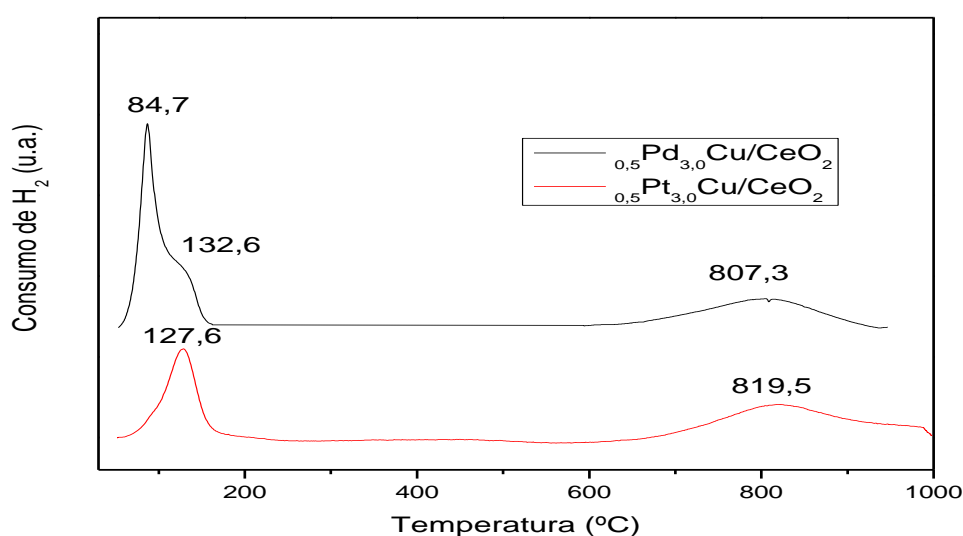


Figura 2 - Perfil de TPR- H_2

As Figuras 3 e 4 apresentam os gráficos de conversão de CO a CO_2 (XCO) e de seletividade de oxigênio em relação ao CO (SO_2, CO_2) referentes aos catalisadores $0,5Pd_{3,0}Cu/CeO_2$ e $0,5Pt_{3,0}Cu/CeO_2$.

No intervalo de temperaturas estudado, nota-se um decréscimo tanto na conversão de CO quanto na seletividade, porém a conversão de O_2 (não mostrada na figura) é sempre de 100% para todos os catalisadores. A curva decrescente de seletividade a CO_2 indica que a reação de formação de água passa a ocorrer de forma mais intensa com o aumento da temperatura. Este fato pode estar relacionado com o fato de a adsorção de CO ser alta entre 100 e $200^\circ C$, aliada à propriedade redox da céria, segundo a literatura.

O catalisador que apresentou maior aumento na conversão e na seletividade com o decréscimo da temperatura foi o de 0,5% Pt-3,0%Cu/ CeO_2 . Isto sugere que pode haver uma concentração ótima de cobre em relação à de platina que leve a uma maior conversão e seletividade.

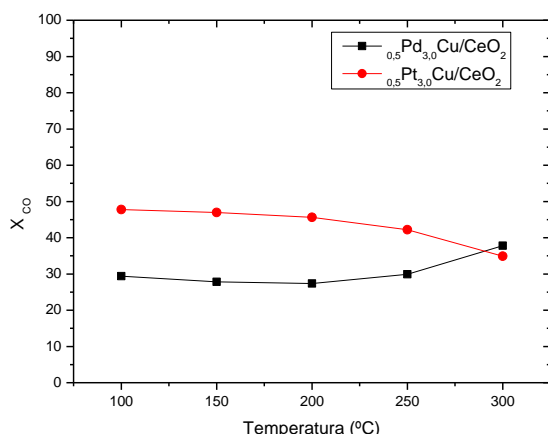


Figura 3- Conversão de CO a CO₂ para reação PROX-CO

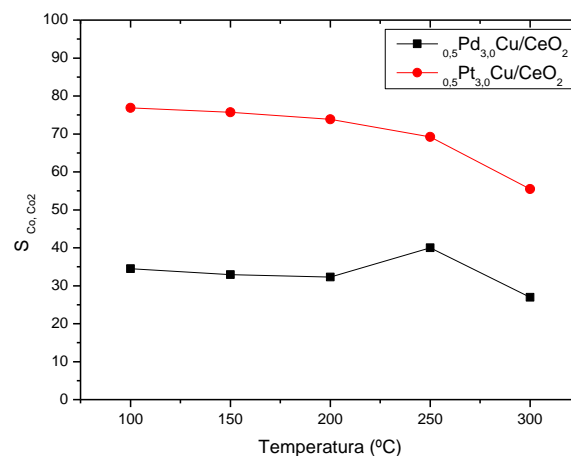


Figura 4 - Seletividade do O₂ em relação ao CO₂ para a reação PROX-CO

A grande dificuldade para a manutenção da estabilidade de um catalisador é a formação de coque sobre sua superfície e a sinterização dos metais de sua fase ativa, resultando em uma diminuição da atividade catalítica do mesmo (NI et al., 2007). A quantidade de coque formada pode ser determinada pela análise da variação de massa do catalisador usado, em equipamento de análise termogravimétrica, quando o ensaio é feito em atmosfera oxidante. Esses resultados são apresentados nas Figuras 5 e 6 para os catalisadores $_{0,5}Pd_{3,0}Cu/CeO_2$ e $_{0,5}Pt_{3,0}Cu/CeO_2$, respectivamente.

As curvas em preto, lidas à esquerda de cada gráfico, representam a variação da massa durante a análise. As curvas em cores representam a derivada desta em relação à temperatura, lidas no eixo à direita. Nas temperaturas inferiores a 200°C, a variação de massa pode ser atribuída à perda de líquidos retidos como a água e entre 600-800°C, podem estar relacionada à gaseificação de coque.

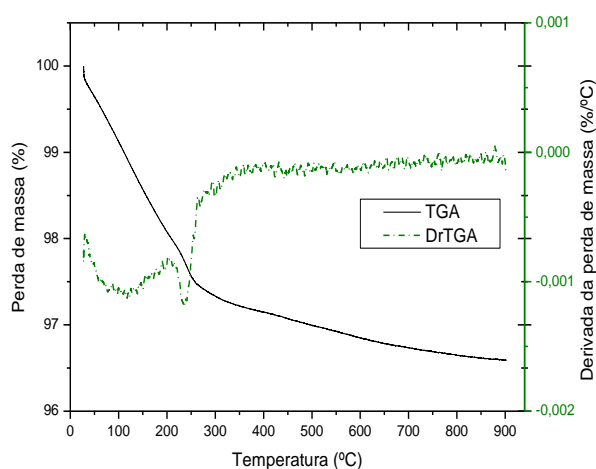


Figura 5- Perfil de ATG catalisador Pd-Cu/CeO₂

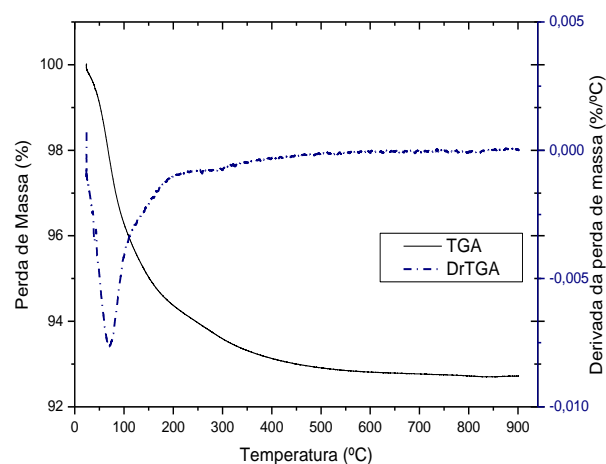


Figura 6 - Perfil de ATG do catalisador Pt-Cu/CeO₂

Através da Tabela 2, os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas possibilitaram observar que o catalisador $_{0,5}\text{Pd}_{3,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$ apresentou menor formação de carbono após a reação PROX-CO em 4 h de reação.

Tabela 2 - Quantidade de carbono formado em massa (mg), após a reação PROX-CO, através da análise termogravimétrica.

Catalisador	Quantidade de C (mg)
$_{0,5}\text{Pd}_{1,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$	1,8
$_{0,5}\text{Pt}_{3,0}\text{Cu}/\text{CeO}_2$	3,5

4. CONCLUSÕES

Nas análises de DRX não foram observados picos de difração referentes aos metais Pd e Pt, sugerindo que estes podem estar altamente dispersos em partículas não detectáveis por DRX.

As análises de áreas BET mostraram que o catalisador PdCu/CeO₂ apresentou uma área menor em relação ao catalisador PtCu/CeO₂, o que pode ser devido ao recobrimento parcial da superfície da céria pelos óxidos dos metais. Nos ensaios de TPR, os picos de redução observados em temperaturas elevadas são devidos à redução da céria bulk, enquanto os de baixas temperaturas são devidos à céria superficial. Nos catalisadores PdCu/CeO₂ encontrou-se um pico referente à redução de Pd juntamente com a redução de parte da céria superficial (84,7-132,6°C). Para o catalisador com Pt, o pico de redução de CuO deslocou-se para temperatura mais alta, sugerindo que há uma forte interação metal/suporte. Os ensaios catalíticos mostraram que a conversão e a seletividade decrescem até temperaturas em torno de 200°C e acima dessa as curvas de conversão e seletividade tornam-se crescentes, sugerindo a ocorrência da reação *shift*. Dessa forma, o catalisador Pt.Cu/CeO₂ foi o que apresentou um melhor desempenho, com conversão máxima de 47% a 100°C, porém houve maior formação de coque nessa reação.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de doutorado e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- ANEGGI, E. *et al.* Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 408–412, P. 1096-1102, 2006.
- GOLUNSKI, S. E., HATCHER, H. A. RAJARAM, R. R. *Appl.Catal. B*: 5, 367-376. 2005.
- ILIEVAA, L.; PANTALEO, G.; IVANOVA, I.; ZANELLAC, R.; VENEZIA, A.M.; ANDREEVA, D. A comparative study of differently prepared rare earths-modified ceria-supported gold catalysts for preferential oxidation of CO. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 6505-6515, 2009.

- KIM, S.; HONG, I. Membrane performance comparison in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, p. 901-5, 2010.
- KOWALIK, P. PROCHNIAK, W. KONKOL, M. BOROWIECKI, T. *Appl. Catal., A*, 423–424: 15–20, 2012.
- LIU, X., GUO, P. XIE, PEI, S. QIAO, Y. FAN, M. K. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37: 6381–6388. 2012.
- LIU, Y; FUB, Q; STEPHANOPOULOS, M.F. Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 241–246, 2004.
- MACIEL. C.G.; ASSAF. J.M; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; JIMENEZ-LOPEZ, A.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; FRATTINI, R.; *Appl. Catal. A: General* 46 , 2008.
- NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p.3238-3247,2007.
- PARK E. D.; LEE D.; LEE H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catalysis Today* 139, p.280-290, 2008.
- POZDNYAKOVA. O., D. TESCHNER, D., WOOTSCH. A., KRÖHNERT. J., STEINHAEUER. B., SAUER. H. , TOTH, L., JENTOF, F. C., KNOP-GERICK. A., PAÁL. A.; SCHLÖGL. R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria supported catalysts PART I. Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions. *Journal of Catalysis*. 237, p. 1-16, 2006.
- POZDNYAKOVA. O.,D. TESCHNER, D., WOOTSCH. A., KRÖHNERT. J., STEINHAEUER. B., SAUER. H. , TOTH, L., JENTOF, F. C., KNOP-GERICK. A., PAÁL. A.; SCHLÖGL. R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria supported catalysts PART II. Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 237, p.17-28, 2006.
- RATNASAMY, P.; SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; MANIKANDAN, P.; SENTHIL KUMARAN, R.S.; SACHIN, M.; SHETTI, V.N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system. *Journal of Catalysis*, v. 221, p. 455–465, 2004.
- SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 1075 – 81, 2004.