

Avaliação de sistemas catalíticos à base de CuO/CeO₂ na reação de oxidação preferencial do CO em presença de H₂

(Evaluation of catalytic systems based on CuO/CeO₂ in the reaction of preferential oxidation of CO:H₂ production under H₂)

L. S. Neiva¹, M. A. Bonifácio², H. M. C. Andrade³, L. Gama²

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri - UFCA, Av. Ten. Raimundo Rocha s/n, Cidade Universitária, Juazeiro do Norte, CE, Brasil 63040-360

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil

³Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia - UFBA, Campus de Ondina, Salvador, BA, Brasil
laedna@cariri.ufc.br

Resumo

A oxidação preferencial do CO (PROX) é o método mais adequado para a purificação de fluxos gasosos ricos em H₂. Catalisadores de CuO/CeO₂ têm sido desenvolvidos e apresentados na literatura como uma alternativa bastante promissora para a reação de oxidação preferencial do CO – PROX-CO. O objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores a base de CuO/CeO₂ por meio do método de síntese Pechini, caracterizar e analisar as suas estruturas e avaliar a performance catalítica destes materiais aplicados na reação de PROX-CO. Foram desenvolvidas duas amostras de catalisadores a base CuO/CeO₂, uma contendo 0,1 mol e outra contendo 0,5 mol de CuO. De acordo com os resultados, ambas as amostras sintetizadas mostraram-se aptas a serem utilizadas em processos de conversão de CO para CO₂. No entanto, a amostra que continha 0,1 mol de CuO exibiu atividade catalítica mais expressiva do que a amostra que continha 0,5 mol da mesma espécie ativa.

Palavras-chave: catalisadores, CuO/CeO₂, método Pechini, produção de H₂.

Abstract

The preferential CO oxidation (PROX) is the most suitable for the purification of gas streams rich in H₂ method. Catalysts CuO/CeO₂ have been developed and presented in the literature as a promising alternative for the reaction preferential oxidation of CO – CO-PROX. The objective of this work is to synthesize catalysts based on CuO/CeO₂ via Pechini synthesis method, characterize and analyze their structures and evaluate the catalytic performance of these materials used in CO-PROX reaction. Two samples of catalysts were developed based on CuO/CeO₂, containing 0.1 mol and one containing 0.5 mole of CuO. Both synthesized samples proved suitable for use in processes of conversion of CO to CO₂. However, the sample containing 0.1 mol CuO was catalytically more active than the sample containing 0.5 mol of the same active species.

Keywords: catalyst, CuO/CeO₂, Pechini's method, H₂ production.

INTRODUÇÃO

A produção de H₂, quer seja para alimentar células a combustível, quer seja para outras aplicações, é em geral feita por um processo que envolve várias etapas; normalmente, iniciado pela reforma catalítica de hidrocarbonetos, seguido pelo processo de deslocamento com vapor de água (WGSR). A fração gasosa obtida por essa sequência de etapas é constituída por um fluxo que apresenta uma concentração relativamente alta de CO, fato que impossibilita a utilização desse fluxo gasoso rico em H₂ para alimentar células a combustível, pois a concentração de CO na fração é suficiente para contaminar o ânodo de Pt dessas células [1, 2]. No entanto, a reação catalítica de oxidação preferencial (ou seletiva), também conhecida por PROX-CO ou SELOX, que pode ser empregada para processar uma carga gasosa

rica em H₂ proveniente da reforma do metano, tem sido reconhecida como um processo simples, prático e de baixo custo para se alcançar um fluxo gasoso de H₂ que apresente concentrações aceitáveis de CO (< 100 ppm) para quase todas as aplicações que demanda este insumo [3, 4].

A grande disponibilidade de cobre associada ao seu baixo custo comparado ao de metais nobres, tem tornado esse elemento um forte concorrente para atuar na reação catalítica de oxidação preferencial do CO. Além disso, estudos têm revelado que o cobre tem se mostrado altamente resistente a envenenamentos provocados por dióxido de carbono, vapor d'água e compostos sulfurados também conhecidos por mercaptanas [5, 6].

Catalisadores de CuO/CeO₂ têm sido desenvolvidos e apresentados na literatura como uma alternativa bastante promissora para a reação de oxidação preferencial do CO

- PROX, tendo em vista os seus excelentes atrativos: baixo custo e elevada seletividade de oxidação do CO [7]. Dentre os catalisadores a base de metais não nobres, o catalisador de cobre suportado em CeO_2 tem sido apontado como o melhor candidato para a reação de oxidação preferencial do CO, pois podem operar dentro da faixa de temperatura 100-200 °C (valores considerados baixos para esse tipo de reação catalítica) com considerável seletividade [7, 8]. Sistemas catalíticos a base de CuO/CeO_2 podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese de materiais cerâmicos constituídos por óxidos metálicos [5-8]. O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, tem sido intensamente usado para a síntese de óxidos metálicos contendo cátions de elementos distintos. Este método é baseado na quelação ou complexação de cátions por meio de um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico [9]. Diversos precursores podem ser usados como fonte de cátions; no entanto, os nitratos metálicos são os mais comuns [10].

O objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores à base de CuO/CeO_2 por meio do método Pechini, submeter os catalisadores a análise estrutural, bem como a uma avaliação do desempenho catalítico na reação de oxidação preferencial do CO-PROX.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No procedimento de síntese destes catalisadores cerâmicos foram empregados os seguintes reagentes: ácido cítrico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$], nitrato de cério [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], nitrato de cobre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] e etilenoglicol [$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$], todos de elevada pureza, Aldrich. A quantidade mássica empregada de cada reagente foi previamente determinada por meio de cálculos estequiométricos para obtenção da fase desejada - $x\text{CuO/CeO}_2$ ou $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$. O valor x do elemento dopante cobre foi assumido 0,1 mol para a primeira amostra e 0,5 mol para a segunda. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi 3:1 moles. Nesse caso, os cátions metálicos Ce^{3+} e Cu^{2+} foram fornecidos pelos nitratos de cério e de cobre, respectivamente. Após a completa adição dos reagentes, etilenoglicol foi adicionado à mistura em uma proporção de 40%, em percentual mássico, em relação ao ácido cítrico (valor determinado por cálculos estequiométricos). Em seguida, para possibilitar a ocorrência das reações de esterificação e poliesterificação para a formação de uma resina polimérica, a mistura de reagentes foi aquecida em placa aquecedora pré-aquecida a 120 °C. A resina formada foi pirolisada a 400 °C por 8 h para eliminar o excesso de matéria orgânica oriunda do etilenoglicol e, em seguida, calcinada a 700 °C por 3 h. O objetivo desta etapa é promover a eliminação da concentração remanescente de matéria orgânica e, principalmente, promover a formação da fase desejada (CuO/CeO_2). O produto desta etapa de calcinação é o catalisador desejado, à base de CuO/CeO_2 , na forma de pó cerâmico. Foram sintetizadas por meio desta metodologia duas amostras de catalisadores à base de CuO/CeO_2 , A1, com 0,1 mol de CuO, e A2, com 0,5 mol de CuO.

Não foi necessária a realização de uma etapa de impregnação da fase ativa sobre um substrato ou suporte catalítico, etapa comumente presente em processos de desenvolvimento de catalisadores, uma vez que o sistema catalítico CuO/CeO_2 foi sintetizado por completo por meio do método de síntese.

As amostras de catalisadores A1 e A2 foram submetidas às seguintes caracterizações: análise estrutural por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu DRX 6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), sendo os dados coletados submetidos a um refinamento por meio do método de Rietveld, com o software Maud; análise química por meio da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) em um espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu, EDX-720; análise morfológica por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Phillips XL30 FEG; análise termogravimétrica em um analisador TA Instr. SDT 2960, em uma faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de N_2 ; teste catalítico especificamente na reação de oxidação preferencial do CO - PROX em um micro-reator de bancada de leito fixo. As condições do teste catalítico foram: vazão total do gás 100 mL.min⁻¹, composição da carga gasosa 70% H_2 , 1% O_2 , 1% CO e 28% He, faixa de temperatura entre 50 e 210 °C em intervalos de 40 °C. Foram utilizadas 100 mg de amostra do catalisador cerâmico, sendo introduzida no reator em U com funil de vidro e espátulas de laboratório. As condições do pré-tratamento das amostras foram: 300 °C por 1 h em atmosfera de He com fluxo de 30 mL min⁻¹. Os efluentes reacionais foram analisados em um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus 500, utilizando uma coluna capilar Carboxen (30 m x 0,32 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão apresentados na Fig. 1 os difratogramas de raios X referentes aos dados coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras A1 e A2 sintetizadas por meio do método Pechini.

Apenas a amostra A2 apresenta fases segregadas formadas por CuO sobre a estrutura do catalisador sintetizado. A amostra A1 mostra-se aparentemente monofásica, pois o seu difratograma de raios X apresenta apenas os picos referentes à fase da matriz hospedeira, CeO_2 . Isso é confirmado pela análise dos dados apresentados na Tabela I, que mostram os resultados da quantificação das fases e outras características estruturais determinadas pelo refinamento feito pelo método de Rietveld das amostras A1 e A2. Ambas amostras apresentam dois tipos de fases compostas pelo óxido de cério em suas estruturas, os dois tipos de fases de CeO_2 formadas são do sistema cristalino cúbico e diferem apenas quanto aos valores de tamanho de cristalito; a fase CeO_2 formada pelos cristalitos maiores possui um maior percentual mássico nas estruturas dessas duas amostras. Constatase o que já havia sido observado nos difratogramas dessas amostras apresentados na Fig. 1, ou seja, a presença da fase

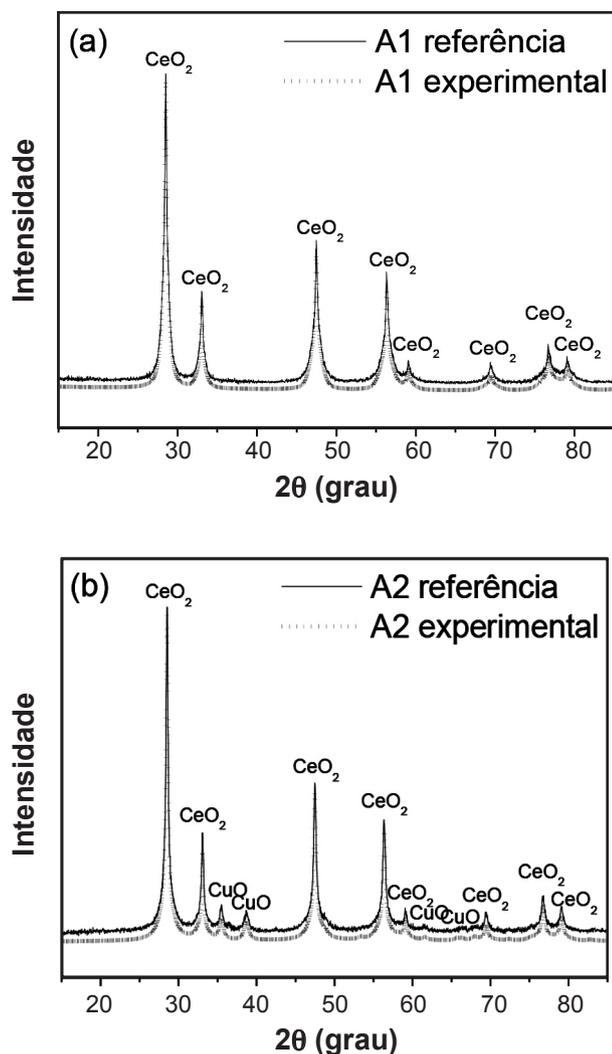


Figura 1: Difratogramas de raios X referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras A1 e A2.

[Figure 1: XRD patterns relating data collected before and after of the Rietveld refinement for catalyst samples A1 and A2.]

composta pelo óxido CuO não foi detectada na amostra A1. A explicação para isso certamente está no fato do valor da concentração de CuO (0,1 mol) contida na amostra A1 estar dentro do limite de solubilidade da estrutura atômica da matriz

hospedeira que é o CeO_2 , isto é, este valor da concentração de CuO contida em A1 certamente foi suficiente para que a difusão dos íons Cu^{2+} na estrutura do CeO_2 aproveitasse ao máximo o limite de solubilidade desta estrutura. Portanto, não sobrou Cu^{2+} em quantidade suficiente para formar uma fase segregada sobre a fase majoritária do CeO_2 . Por outro lado, na amostra A2 foi detectada a fase composta por CuO com um percentual mássico de 14,0%, sendo um indicativo de que a concentração de CuO na amostra A2 está acima do limite de solubilidade da matriz hospedeira.

Os dados referentes aos resultados da análise química realizada por meio da técnica EDX, apresentados na Tabela II, mostram que as amostras de catalisadores A1 e A2 são predominantemente compostas pelos óxidos CeO_2 e CuO. Em ambas amostras foram detectados os óxidos ZnO e NiO, que provavelmente foram incorporados por meio de contaminantes nos reagentes, nos recipientes ou nos fornos utilizados durante a metodologia de síntese ou ainda durante a manipulação destas amostras para realização da análise por EDX. O percentual de perda ao fogo (PF) apresentado foi determinado a 1000 °C.

A Fig. 2 ilustra o resultado da avaliação morfológica realizada nas amostras de catalisadores A1 e A2 por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As amostras apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas, com formação de ilhas em uma estrutura perceptivelmente porosa. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais. Tendo se em vista, que é necessário que o material catalítico apresente uma estrutura porosa para otimizar a sua interação com a carga gasosa ($\text{H}_2 + \text{CO}$) que estará em processamento quando no momento da ocorrência da reação catalítica. Em um estudo que relata a síntese do CeO_2 por meio do método da reação de combustão são encontrados aspectos morfológicos muito semelhantes aos aspectos observados neste trabalho [11]. A conclusão de que as amostras sintetizadas tratam-se de materiais com estruturas evidentemente porosas foi corroborada pela análise textural por meio da técnica BJH para determinação de diâmetro médio de poros. De acordo com essa análise, realizada em um porosímetro Quantachrome Nova 3200e, a amostra A1 apresentou diâmetro médio de poros 82 nm enquanto a

Tabela I - Resultados da quantificação das fases e outras características estruturais determinadas por meio do método de Rietveld para as amostras A1 e A2.

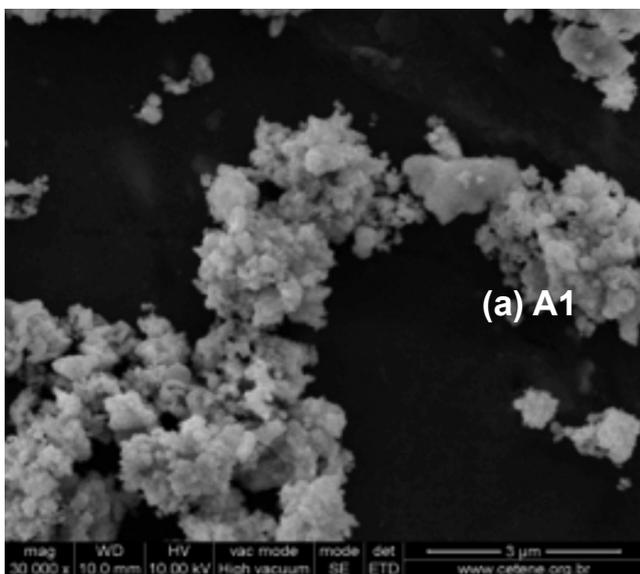
[Table I - Results of the measurement of the phases and other structural features determined by the Rietveld method for samples A1 and A2.]

Amostras	Fase	Sistema Cristalino	Percentual de massa (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
A1	CeO_2	Cúbico	70,3	13,3
	CeO_2	Cúbico	29,7	65,5
A2	CeO_2	Cúbico	48,1	7,3
	CuO	monoclínico	14,0	20,6

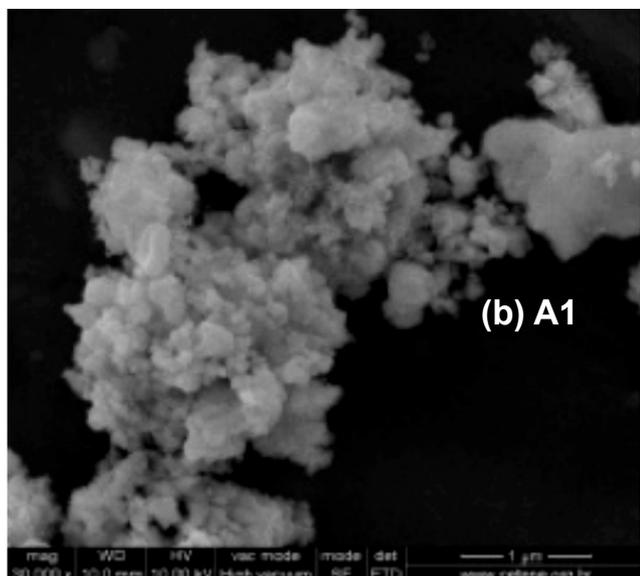
Tabela II – Composição química determinada por meio da técnica EDX para as amostras A1 e A2.

[Table II - Chemical composition determined by the EDX technique for samples A1 and A2.]

Amostras	CeO ₂ (%)	CuO (%)	ZnO (%)	NiO (%)	PF (%)
A1	90,97	7,89	0,18	0,12	0,84
A2	65,67	33,41	0,23	0,09	0,60



(a) A1



(b) A2

Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para as amostras de catalisadores (a) A1 e (b) A2.

[Figure 2: SEM micrographs of the catalysts samples (a) A1 and (b) A2.]

amostra A2 97 nm. Essas amostras podem ser classificadas como macroporosas (diâmetro médio acima de 50 nm) [13]. Também foram plotadas isotermas para ambas as amostras com dados de tamanho de partículas coletados a partir da adsorção e dessorção de N₂, por meio do método BET. As

isotermas caracterizaram as amostras como mesoporosas, associada à presença de macroporos, por serem isotermas do tipo IV, confirmando os dados coletados pelo método BJH.

A análise termogravimétrica foi feita nas amostras A1 e A2 na uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de N₂. As amostras A1 e A2 não apresentaram perda de massa em toda a faixa de temperatura. A etapa de calcinação a 700 °C experimentada por estas amostras durante as suas sínteses certamente foi suficiente para eliminar toda a concentração de matéria orgânica ou umidade, por esta razão, estas amostras mantiveram-se inertes a perda de massa durante a análise termogravimétrica.

Na Fig. 3, a conversão do CO está apresentada por meio dos perfis gráficos das atividades catalíticas das amostras A1 e A2 em função da temperatura reacional.

As amostras A1 e A2 apresentam perfis gráficos de suas atividades muito semelhantes, inclusive atingindo valores de percentual máximo de atividade muitos próximos. A

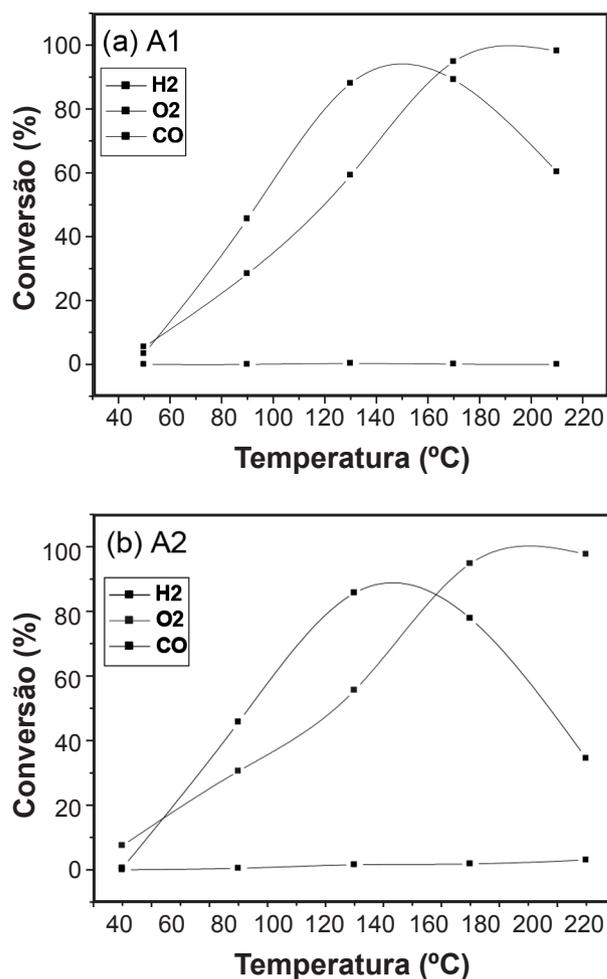


Figura 3: Conversão de CO em função da temperatura reacional para as amostras de catalisadores A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 3: CO conversion as a function of the reaction temperature for catalyst samples A1 and A2 synthesized by means Pechini method.]

amostra A1 apresentou o valor de 89,18% como percentual máximo de atividade, enquanto que a amostra A2 85,63%. Outra semelhança entre as duas amostras é que, em ambos os casos, os valores máximos de conversão do CO ocorrem entre 120 e 180 °C. Mesmo considerando as performances catalíticas semelhantes destas amostras, observa-se que a amostra A1 que contém menor concentração de CuO apresentou percentuais mais elevados de conversão do CO, isto é, apresentou uma atividade catalítica mais expressiva em comparação a amostra A2. Uma pesquisa sobre oxidação preferencial do CO, utilizando como catalisador o sistema CuO/CeO₂-TiO₂, também concluiu que diminuições no teor metálico da espécie ativa leva a aumentos na taxa de conversão do CO [12]. Em outras palavras, no caso específico desse estudo, é possível afirmar que quanto maior a concentração de óxido metálico na estrutura do catalisador, menor será a sua atividade no sentido de oxidar as moléculas de CO. Uma possível explicação para isto está no fato de que quanto maior a quantidade de espécie redutível (óxidos metálicos) presente na amostra, maior é a quantidade de água formada durante o processo de redução. Obviamente, esta água é produto da interação de oxigênio, oriundo dos óxidos, com o agente redutor, que neste caso é o H₂. Esta água formada, por sua vez, atua nos poros do material catalítico, aumentando a pressão nos mesmos e isso provoca a ocorrência de eventos de redução termoprogramada (TPR), caracterizados por picos muito acentuados e agudos. O registro de picos de redução muito estreitos e agudos significa a ocorrência de baixas taxas de redução, que por sua vez, significam que um baixo número de sítios cataliticamente ativos foram formados, daí a explicação para uma conversão de CO pouco expressiva no caso de amostras que contêm altas concentrações de CuO [13, 14]. É muito importante entender que a formação de sítios cataliticamente ativos ocorre por meio da redução dos óxidos metálicos expostos à presença do agente redutor. Nesse caso especificamente, a espécie redutível é o CuO e o agente redutor é o fluxo de H₂ que torna o material catalítico ativo. Essa ativação é realizada minutos antes da reação catalítica, de fato, ser iniciada. Isto é, o processo de TPR ocorre *in situ*, minutos antes da carga gasosa a ser processada, nesse caso H₂ + CO, ser introduzida no reator. No caso específico desse trabalho, os sítios ativos, suportados pelo substrato de CeO₂, são o cobre metálico na forma Cu²⁺.

Na Fig. 4 estão apresentadas graficamente as seletividades das amostras A1 e A2, em função das temperaturas reacionais. A amostra A1 apresenta-se mais seletiva, isto é, apresenta maior capacidade de focar o processo de oxidação nas moléculas que interessam que, neste caso, são as moléculas de CO. Isso fica evidenciado pelos maiores valores percentuais de seletividade registrados para a amostra A1 e durante uma maior faixa de valores de temperatura reacional. Desta forma, fica confirmado mais uma vez que concentrações de CuO relativamente baixas são mais eficientes em reações catalíticas de PROX-CO, isto é, conduzem a resultados mais expressivos e em conformidade com aquilo que se espera de uma reação catalítica desse tipo.

Uma vez que, o que se espera de uma reação de PROX-CO é um fluxo de H₂ de alta pureza. Os resultados apresentados na Fig. 4, referentes à seletividade das amostras A1 e A2, sintetizadas pelo método Pechini e estudadas nesse trabalho, foram calculados pelo programa do reator, de acordo com a equação A.

$$S(\%) = \frac{1}{2} \times \left[\frac{\text{(número de mols de CO convertido)}}{\text{(número de mols de O}_2 \text{ consumido)}} \right] \times 100 \quad (A)$$

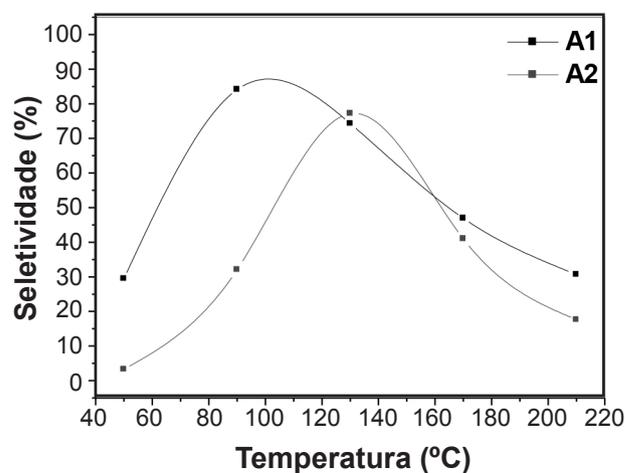


Figura 4: Seletividade em função da temperatura reacional para as amostras de catalisadores A1 e A2.

[Figure 4: Selectivity as function of reactional temperature to the catalysts samples A1 and A2.]

CONCLUSÕES

O método de síntese Pechini mostrou-se eficaz para a preparação de catalisadores à base de CuO/CeO₂ sem a necessidade da realização de uma etapa de impregnação de espécie ativa catalítica. O método de Ritveld mostrou-se útil para quantificar e caracterizar as fases que compõem as estruturas dos materiais catalíticos desenvolvidos, além de estabelecer que o limite de solubilidade do CuO na matriz hospedeira do CeO₂ permite que uma concentração de CuO com valor inferior ou igual a 0,1 mol seja introduzida na estrutura desta matriz hospedeira sem provocar a formação de uma fase segregada empregando-se o método de síntese Pechini. As análises morfológica e textural (BJH e BET) realizadas nas amostras de catalisadores revelaram que as mesmas apresentam estruturas porosas, com características mais próximas da classificação macroporosa, formadas por ilhas de aglomerados de partículas unitárias. O teste catalítico na reação de oxidação preferencial do CO, PROX-CO, mostrou que entre a amostra que continha 0,1 mol de CuO e a outra que continha 0,5 mol de CuO, a primeira apresentou melhor performance catalítica, isto é, apresentou valores percentuais muito expressivos para a conversão do CO, além de apresentar maior seletividade ao CO durante a reação catalítica de oxidação preferencial. A reação catalítica de PROX-CO não requer concentrações de Cu acima de 0,1 mol para atingir resultados satisfatórios, considerando as

condições reacionais adotadas neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq e a Petrobrás pelo financiamento e suporte.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Martínez-Ariaz, D. Gamarra, A. B. Hungria, M. Fernandes-García, G. Munuera, A. Hornés, P. Bera, J. C. Conesa, A. L. Cámara, *Catalysts* **3** (2013) 378.
- [2] S. Agarwal, L. Lefferts, B. L. Mojet, *Chem. Cat. Chem.* **5** (2013) 479.
- [3] S. Agarwal, L. Lefferts, B. L. Mojet, D. A. J. M. Ligthart, E. J. M. Hensen, D. R. G. Mitchell, W. J. Erasmus, B. G. Anderson, E. J. Olivier, J. H. Neethling, A. K. Datye, *Chem. Sus. Chem.* **6** (2013) 1898.
- [4] L. A. Frolova, L. S. Leonova, A. A. Arslanova, Yu. A. Dobrol'skii. *Russ. J. Electrochem.* **49** (2013) 822.
- [5] Y. Sun, Q. Liu, S. Gao, H. Cheng, F. Lei, Z. Sun, Y. Jiang, H. Su, S. Wei, Y. Xie, *Nat. Comm.* **4** (2013) 2899.
- [6] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Catal. Lett.* **116** (2007) 15.
- [7] P. K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A. M. Lane. *J. Power Sources* **147** (2005) 178.
- [8] R. Prasad, G. Rattan. *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* **5**, 1 (2010) 7.
- [9] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor", U.S. Patent 3.330.697 (July 11, 1967).
- [10] P. A. Lessing. *Ceram. Bull.* **68**, 5 (1989) 1002.
- [11] L. S. Neiva, E. Leal, A. C. F. M. Costa, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C Andrade, L. Gama. *Mater. Sci. Forum* **660** (2010) 899.
- [12] C. G. Maciel, J. M. Assaf. *Quim. Nova* **33**, 9 (2010) 1910.
- [13] L. S. Neiva, *Produção de H₂ sobre catalisadores Cu/CeO₂ sintetizados sem impregnação da espécie catalítica ativa*, in: *Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável*, Ed. 2011 Prêmio Mercosul Ci. Tecnol., Ed. UNESCO, Brasília, DF (2011) 177.
- [14] M. Nele, E. L. Moreno, H. M. C. Andrade. *Quim. Nova* **29**, 4 (2006) 641.
- (*Rec. 29/08/2014, Rev. 23/11/2014, Ac. 13/01/2015*)