

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM NIÓBIA PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO EM BAIXAS TEMPERATURAS

Priscila Marques¹, Mariana M. V. M. Souza¹, Nielson F. P. Ribeiro², Octávio R. Macedo Neto² e
Felipe R. P. Ferro²

¹ Escola de Química - UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, Cidade Universitária
– Rio de Janeiro – RJ – Brasil – 21940-900, primarquesiq@yahoo.com.br

² Núcleo de Catálise – PEQ – COPPE – UFRJ

Resumo – Um pré-requisito essencial para célula combustível do tipo eletrólito de membrana polimérica (PEMFC) é a purificação da corrente de H₂, pois a performance do anodo é altamente afetada por traços de CO gerado durante a reforma a vapor e a reação de deslocamento gás-água, que são etapas da produção de hidrogênio. A remoção de CO de correntes de hidrogênio em ausência de CO₂ e H₂O até o nível de tolerância da célula por oxidação catalítica seletiva de CO foi estudada utilizando os catalisadores 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt-1%Sn/Al₂O₃, 1%Pt-1%Sn/Nb₂O₅ e 1%Pt/Nb₂O₅. Os catalisadores suportados em Nb₂O₅ apresentaram maior atividade para a oxidação seletiva de CO a baixas temperaturas, porém com menor seletividade para CO.

Palavras-Chave: oxidação seletiva, CO, baixas temperaturas, platina, nióbia.

Abstract – An essential requirement for the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is to deliver clean H₂ to the anode electrode, the kinetics of which are greatly hindered by traces of CO present from the upstream hydrocarbon steam reforming and water-gas shift processes. The removal of CO from hydrogen-rich stream in the absence of CO₂ and H₂O to a PEMFC tolerant level, by selective oxidation of CO, has been studied over 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt-1%Sn/Al₂O₃, 1%Pt-1%Sn/Nb₂O₅ and 1%Pt/Nb₂O₅. The Nb₂O₅-supported catalysts presented better activity in SELOX (Selective CO Oxidation) reaction at low temperatures, but with lower CO selectivity.

Keywords: selective oxidation, CO, low temperature, platinum, niobium.

1. Introdução

A descentralização da geração de energia é uma tendência mundial. Com isso sistemas como o de células a combustível têm ganhado cada vez mais espaço, tanto para geração estacionária de energia quanto para geração de energia em veículos automotivos. Segundo Song (2002), a principal vantagem do uso veicular de células a combustível é a redução do CO₂ lançado na atmosfera, devido ao melhor aproveitamento do combustível (40-50%) em relação a um motor de combustão interna convencional (20-35%).

Este sistema, alimentado por hidrogênio, gera energia elétrica através de reação da oxidação do hidrogênio que gera água como subproduto. O hidrogênio pode ser obtido a partir da reforma com vapor de gás natural, gasolina, metanol ou etanol. Entretanto, a obtenção de hidrogênio na pureza exigida pelas células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC – do termo em inglês *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) ainda é um desafio tecnológico, uma vez que a geração de hidrogênio é acompanhada pela geração de monóxido de carbono (CO) que adsorve irreversivelmente na platina contida no anodo da célula, diminuindo sua vida útil.

O processamento do combustível para obtenção do hidrogênio exige pelo menos três etapas: 1) reforma do combustível (geração de gás de síntese) $n\text{Combustível} + x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons y\text{CO} + z\text{H}_2$; 2) Reação de deslocamento gás-água (WGS) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$; e 3) Oxidação seletiva de CO, também chamada SELOX (*selective oxidation*) $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$.

A concentração de CO presente na corrente após a reação WGS (especificamente após *shift* de baixa temperatura (LTS) – Low Temperature Shift) é de aproximadamente 10.000 ppm e a concentração limite que o eletrodo da célula consegue suportar para uma ótima performance da célula, deve estar abaixo de 10 ppm, conforme citaram Korotkikh e Farrauto (2000), Dudfield et al. (2000), Choudhary e Goodman (2002). A remoção de CO através de oxidação catalítica seletiva é apontada por Choudhary e Goodman (2002) como a melhor opção no atual estado da arte. Vários catalisadores têm sido testados, e as fases ativas são desde metais nobres como a platina e o rutênio; até o cobre e o cobalto. Os suportes utilizados são aluminas, zeólitas e muitos outros óxidos.

O presente estudo visa avaliar o desempenho de catalisadores à base de platina, suportados em nióbia (Nb₂O₅) na oxidação de monóxido de carbono em presença de hidrogênio.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação de Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida usando Al₂O₃ (Degussa, 200m²/g) e Nb₂O₅ (CBMM, 65 m²/g) como suporte. Pt foi adicionada a partir de uma solução de H₂PtCl₆ enquanto que o Sn foi adicionado a partir de solução aquosa de SnCl₂ para Al₂O₃ e de SnCl₄ para Nb₂O₅. Todos os sais precursores foram adquiridos junto a SIGMA. As amostras foram secas por 16 h em estufa e calcinadas a 500°C por 2 h sob fluxo de ar. O teor de platina e estanho foi de aproximadamente 1% em massa. A caracterização desses catalisadores por quimissorção de H₂ e CO e Redução a Temperatura Programada (TPR) foi apresentada em trabalhos anteriores (Aranda et al., 1993; Passos et al., 1998; Aranda et al., 2003).

2.2. Oxidação Catalítica de CO

Os catalisadores foram reduzidos *in situ* com 10% H₂ em N₂, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até 500°C, permanecendo a esta temperatura por 30 minutos. Os catalisadores Pt/Nb₂O₅ e Pt-Sn/Nb₂O₅, além de terem sido testados nessa condição de redução, também foram testados após redução até 300°C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

As reações foram realizadas em micro-reator de vidro, utilizando 140 mg de catalisador e fluxo total de gás de alimentação igual a 80 mL/min. Todas as reações foram realizadas mantendo a razão molar O₂/CO = 1, ou seja, excesso de oxigênio. A faixa de temperatura investigada foi de 90°C a 300°C e a composição do gás de alimentação foi variada ao longo dos experimentos. Para a reação de oxidação total, as condições usadas foram: 40 ml/min de He, 20 ml/min de 20%CO/He e 20 ml/min de 20%O₂/He. Para SELOX: 10 ml/min de H₂, 30 ml/min de He, 20 ml/min de 20%CO/He e 20 ml/min de 20%O₂/He. Os gases liberados durante a reação foram analisados através de um cromatógrafo a gás Chrompack 9100, com uma coluna Hayesep D.

3. Resultados e Discussão

3.1. Oxidação Total de CO

A Figura 1 representa o gráfico de conversão de CO versus temperatura para a oxidação total de CO (ausência de H₂ na alimentação). A maior atividade catalítica foi alcançada com catalisadores Pt/Nb₂O₅ reduzido a 300°C e a 500°C e Pt-Sn/Nb₂O₅ reduzido a 500°C, pois a 160°C apresentaram 100% de conversão de CO. A temperatura de redução não influenciou o desempenho do catalisador Pt/Nb₂O₅, entretanto, a 160°C o catalisador Pt-Sn/Nb₂O₅ reduzido a 300°C alcança 76,6% de conversão de CO, demonstrando que o aumento da temperatura de redução aumenta a

atividade catalítica, que pode estar sendo favorecida pelo efeito bimetalítico, conforme mencionaram Aranda et. al. (2003). Os catalisadores suportados em alumina apesar de também terem alcançado 100% de conversão de CO, a temperatura na qual isso acontece é maior (220°C para Pt-Sn/Al₂O₃ e 230°C para Pt/Al₂O₃). A adição de Sn como promotor tem efeito mais pronunciado para o catalisador suportado em alumina. Isso pode ser explicado pelo fato da nióbia ser um suporte redutível, e então a ausência do estanho seria compensada pelo efeito SMSI (forte interação metal suporte).

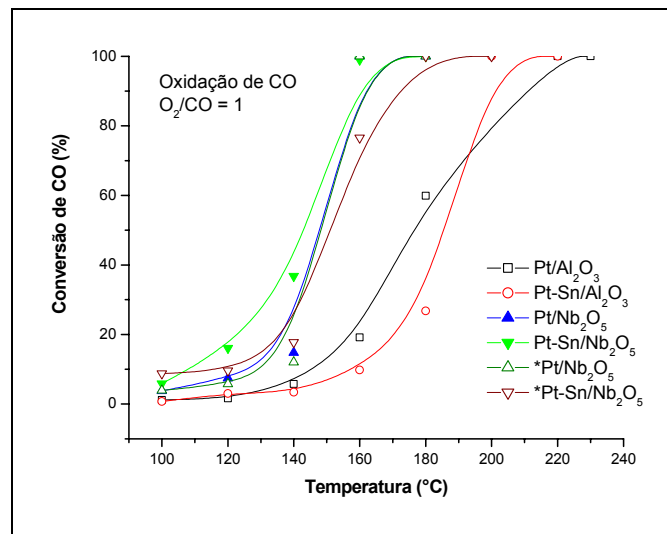


Figura 1. Gráfico de Conversão de CO X Temperatura para a Oxidação Total de CO (* Catalisadores reduzidos a 300°C).

3.2. Oxidação Seletiva (SELOX) de CO

Nesse caso, diferentemente da condição reacional anterior, o oxigênio presente na alimentação foi utilizado tanto para oxidação de CO, quanto para oxidação de H₂, principalmente porque a concentração de O₂ utilizada corresponde a um excesso, uma vez que a proporção utilizada de O₂/CO foi igual a 1 e a estequiométrica para CO equivale a 0,5. Conforme mostra o gráfico da Figura 2, os catalisadores Pt-Sn/Nb₂O₅ e Pt/Nb₂O₅, alcançaram 100% de conversão de O₂ em temperaturas mais baixas que os catalisadores suportados em alumina, o que demonstra maior atividade catalítica para os mesmos. A melhor condição de redução para os catalisadores Pt-Sn/Nb₂O₅ e Pt/Nb₂O₅ foi novamente a 500°C, uma vez que a temperatura de 100% de conversão de O₂ foi menor em relação aos mesmos catalisadores reduzidos a 300°C.

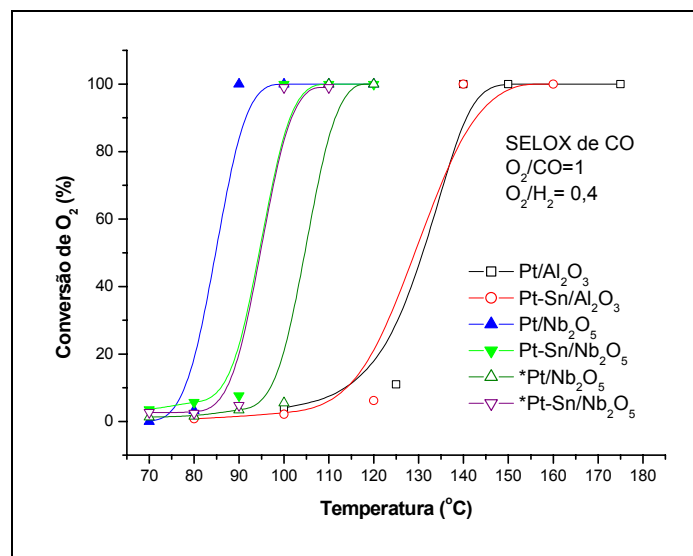


Figura 2. Gráfico de Conversão de O₂ X Temperatura para a reação de SELOX (* Catalisadores reduzidos a 300°C).

A atividade catalítica foi analisada somente até a temperatura na qual o consumo de oxigênio foi total. A Figura 3 ilustra os valores de conversão de CO com a temperatura. A 90°C o catalisador Pt/Nb₂O₅ reduzido a 500°C alcança 54,4% de conversão de CO, e mantém esse perfil até o fim da faixa de temperatura estudada. Já o catalisador Pt/Al₂O₃ alcança valores bastante próximos de 100% de conversão de CO a 140°C. Manasilp e Gulari (2002) verificaram que o catalisador 2%Pt/Al₂O₃, para esta reação, conseguia a conversão máxima de CO (80%) a 170°C, utilizando a mesma razão O₂/CO e 60% de H₂ na alimentação. Korotkikh e Farrauto (2000) alcançaram 100% de conversão para um catalisador 5% Pt/Al₂O₃, utilizando 5000 ppm de CO na alimentação e uma razão molar O₂/CO = 1, com seletividade de 50,7%. A Figura 4 mostra as seletividades alcançadas pelos catalisadores neste experimento, e pode-se observar que a seletividade do Pt/Al₂O₃ é de 49,2% a 140°C. A adição de estanho diminui a atividade catalítica do catalisador Pt/Al₂O₃. A presença de estanho pode ter gerado sítios catalíticos que facilitem a adsorção de H₂ em detrimento da adsorção de CO. Özkara e Aksoylu (2003) verificaram que para um catalisador suportado em carvão ativado, contendo 1% de platina e 0,25% de SnO₂ em massa, utilizando um tratamento ácido, há formação excessiva da liga Pt₃-Sn, o que aumenta a afinidade pelo H₂ e diminui pelo CO, quando comparado com o mesmo catalisador sem o tratamento ácido durante a preparação.

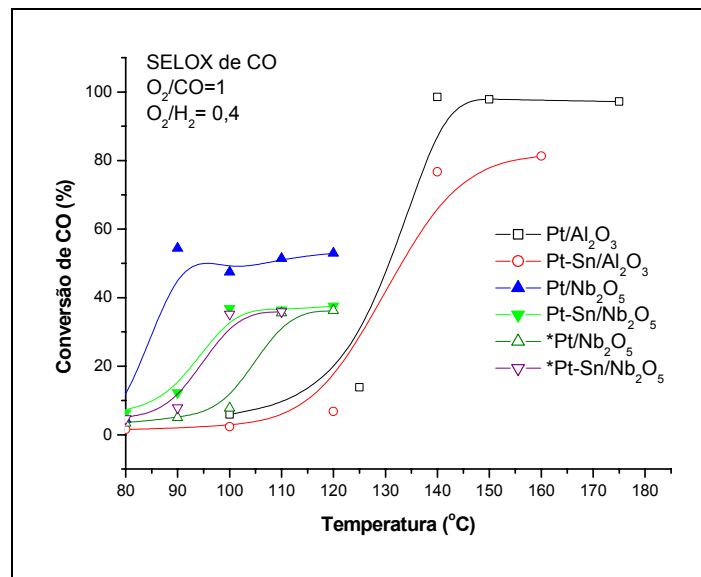


Figura 3. Gráfico de Conversão de CO X Temperatura para a reação de SELOX (* Catalisadores reduzidos a 300°C).

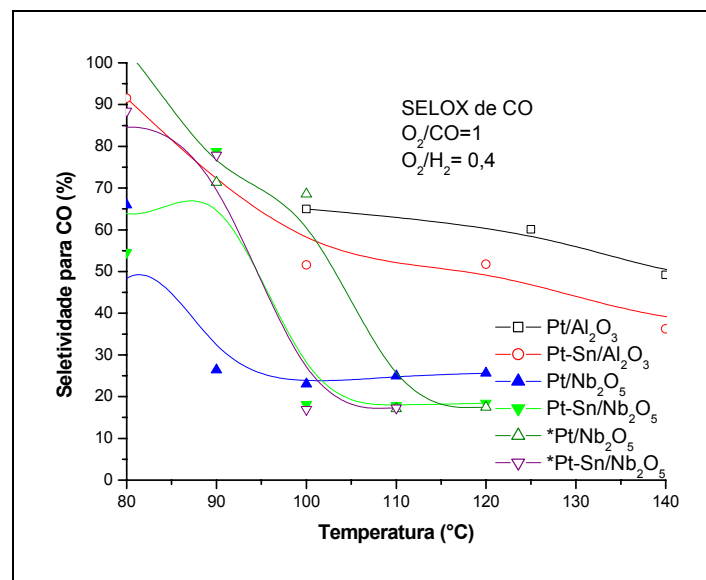


Figura 4. Gráfico de Seletividade X Temperatura para a reação de SELOX (*Catalisadores reduzidos a 300°C).

A temperatura de redução altera bastante a atividade do Pt/Nb₂O₅: quando reduzido a 300°C, X_{co} = 36,2 % a 120°C e quando reduzido a 500°C, X_{co} = 54,4% a 90°C. Já o catalisador Pt-Sn/Nb₂O₅ mantém a mesma atividade independentemente da temperatura de redução.

Utilizando 1,0% CO, 1,25% O₂ e H₂ para balanço, Epling et al. (2003) estudaram a atividade de 1,44% Pt suportada em TiO₂. Eles conseguiram alcançar resultados semelhantes aos alcançados com o catalisador Pt/Al₂O₃, já citados acima, entretanto em faixas mais baixas de temperatura. Eles sugeriram que a possibilidade de redução do suporte pode ter influenciado na redução da temperatura de conversão de CO. O mesmo pode-se verificar neste trabalho, entretanto com baixa seletividade e por isso os valores de conversão não ultrapassaram 55%.

3.3. Testes de Estabilidade

Os testes de estabilidade foram realizados nas mesmas condições da oxidação seletiva, utilizando-se como temperatura de referência aquela na qual a conversão de O₂ foi completa. A Figura 5 ilustra essa comparação, em termos de conversão de CO, demonstrando que há um decréscimo expressivo da conversão com a adição de estanho aos catalisadores.

Os catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅ reduzido a 300°C aumentam a sua atividade catalítica nas primeiras 5 horas de reação. A conversão de CO para Pt/Nb₂O₅ reduzido a 300°C se mantém em torno de 50% até o fim das 24 horas de reação. Com o Pt-Sn/Al₂O₃ também há um aumento na conversão de CO, que chega a 95,2%. Observa-se uma queda na atividade catalítica do Pt/Nb₂O₅ reduzido a 500°C a partir de 15 horas de reação, igualando aos valores de conversão de CO do catalisador Pt/Nb₂O₅ reduzido a 300°C.

A conversão de 50% de CO pelo Pt/Nb₂O₅ reduzido a 300°C deve ser levada em consideração devido a temperatura na qual se consegue tal resultado (90°C), pois as células a combustível de membrana polimérica trabalham na faixa de temperatura de 70 a 90°C, segundo Song (2002), sob pena de desidratação da membrana e conseqüente perda de eficiência. Assim, a utilização de um reator para SELOX de múltiplos estágios com o catalisador Pt/Nb₂O₅ pode ser uma alternativa tecnológica viável.

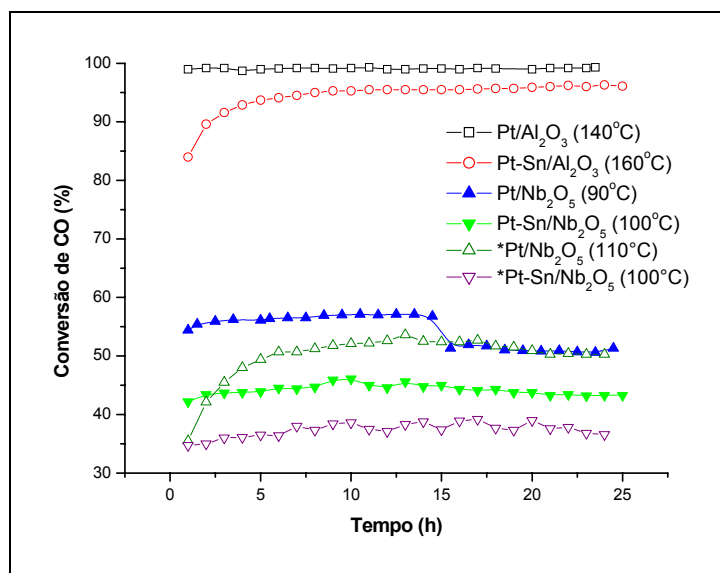


Figura 5. Gráfico de Conversão de CO X Tempo para a reação de SELOX (*Catalisadores reduzidos a 300°C).

4. Conclusões

Apesar de apresentarem alta atividade catalítica para oxidação total de CO, os catalisadores suportados em Nb₂O₅ se demonstraram pouco seletivos nas condições de oxidação seletiva estudadas. Entretanto, a baixas temperaturas (~90°C), utilizando Pt/Nb₂O₅, ocorre conversão de 50% de CO, o que possibilitaria a sua utilização como catalisador num reator de SELOX de múltiplos estágios.

Os valores de conversão máxima alcançados foram 98,5% para Pt/Al₂O₃ a 140°C; 76,7% para Pt-Sn/Al₂O₃ a 140°C; 54,4% para Pt/Nb₂O₅ a 90°C e 36,8% para Pt-Sn/Nb₂O₅ também a 90°C.

A adição de estanho influenciou negativamente na atividade catalítica tanto do catalisador suportado em Al₂O₃, quanto para o suportado em Nb₂O₅, aumentando a temperatura de consumo total de oxigênio e diminuindo a conversão máxima de CO em ambos os casos.

5. Referências

ARANDA, D. A. G., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B., SCHMAL, M. Characterization of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on alumina and niobia. *Appl. Catal.*, v. 100, p. 77-84, 1993.

- ARANDA, D. A. G., MARQUES, P., NOVA, G. D., RODRIGUES, A. C. C., SOUZA M.V. M., LOPES, I. S., PASSOS, F. B. Catalisadores à base de platina para oxidação seletiva de CO. In: *12º Congresso Brasileiro de Catálise*. Angra dos Reis – RJ. Instituto Brasileiro do Petróleo 2003.
- CHOUDHARY, T. V., GOODMAN, D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. *Cat. Today*, v. 72, p. 65-78, 2002.
- DUDFIELD, C. D., CHEN, R., ADCOCK, P. L. A compact CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application. *J. Power Sources*, v. 86, p. 214-222, 2000.
- EPLING, W. S., CHEEKATAMARLA, P. K., LANE, A. M. Reaction on surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams. *Chem. Eng. J.*, v. 93, p. 61-68, 2003.
- KOROTKIKH, O., FARRAUTO, R. Selective Oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. *Cat. Today*, v. 62, p.249-254, 2000.
- MANASILP, A., GULARI, E. Selective CO oxidation over Pt/Alumina catalysts for fuel cell applications. *Appl. Cat. B*, v. 37, p. 17-25, 2002.
- ÖZKARA, S., AKSOYLU, A. E. Selective low temperature carbon monoxide oxidation in H₂-rich gas stream over activated carbon supported catalysts. *Appl. Cat. A*, v. 251, p. 75-83, 2003.
- PASSOS, F.B., ARANDA, D. A. G., SCHMAL, M. Characterization and Catalytic Activity of Bimetallic Pt-In/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.*, v. 178, p. 478-488, 1998.
- SONG, C., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Cat. Today*, v. 77, p. 17-49, 2002.