

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Preparo, Caracterização e Avaliação de Catalisadores de Cobre Suportados na Reação de Oxidação Seletiva de CO

AUTORES:

Raquel Massad Cavalcante, Nielson F. P. Ribeiro, Fernando P. Pessoa, Mariana M. V. M. Souza

INSTITUIÇÃO:

EQ- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala E-201, CEP 21941-909, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO.

Abstract

Two copper catalysts (6% CuO) were tested in the selective oxidation reaction of carbon monoxide in hydrogen-rich streams. The catalysts were prepared by co-precipitation, calcined in compressed air flow at 500 °C and characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and the surface of the catalysts was evaluated by physical adsorption of N₂. The reactions were performed in continuous fixed bed reactor, using 100 mg catalyst under a gas flow of 100ml/min containing 1% O₂, 1% CO and 60% H₂ diluted in He gas. The tests were developed at ambient pressure and temperature ranging from 100 to 250 °C in order to verify the activity and selectivity of the catalysts. Around 125 °C was obtained the highest conversion and higher selectivity to CO conversion for catalysts supported in cerium oxide.

Keywords: selection oxidation, carbon monoxide, full cells, copper, hydrogen.

Introdução

O hidrogênio gasoso é o combustível mais utilizado em células a combustível de membrana polimérica - PMFC (ZOU et al., 2009). A corrente rica em hidrogênio vem usualmente de uma unidade de produção de hidrogênio, composta de um reator de reforma a vapor e duas etapas de reação de shift. A corrente de saída do último reator de shift contém de 0,5-1% de CO, o que é prejudicial à sua utilização nas células, pois quantidades acima de 10 ppm de CO envenenam os eletrodos de platina, normalmente usados em PMFC (PARK et al, 2005).

Vários métodos para a remoção do CO residual têm sido propostos, como a adsorção preferencial do CO (necessita grande quantidade de adsorvente), metanação (causa decréscimo na seletividade para hidrogênio) e tecnologias a base de membranas (alto custo e rígidas operações de processo são necessárias). O processo de oxidação seletiva do CO vem sendo o mais indicado tanto tecnologicamente quanto economicamente (SONG, 2003).

A oxidação seletiva de CO vem sendo estudada na faixa de temperatura de 25 a 240°C (RIBEIRO et al., 2008) a pressão atmosférica e na presença de catalisador. O catalisador da reação SELOX deve ter alta atividade para oxidação de CO, alta seletividade a oxidação de CO em detrimento à oxidação de H₂ e resistência à presença de água e dióxido de carbono na corrente de alimentação (KIM e LIM, 2002).

Metais nobres suportados vêm sendo empregados na reação. Estes catalisadores apresentam alta atividade de oxidação de CO, entretanto o alto custo entra como sua maior desvantagem. Busca-se

assim, o desenvolvimento de catalisadores a base de metais não nobres, principalmente cobre, que possuam alta atividade e seletividade de oxidação de CO (RIBEIRO *et al.*, 2008).

A literatura apresenta o uso de céria como suporte para catalisadores de cobre na reação de oxidação seletiva de CO, pelas altas conversões de CO e seletividade a CO₂ apresentadas por este catalisador (Gurbani *et al.*, 2009). Souza *et al.* reportaram o uso de catalisadores de cobre do tipo hidrotalcita em reações de shift de baixa a fim de converter monóxido de carbono em CO₂.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores de cobre suportados para estudo em reação de oxidação seletiva de CO em correntes ricas em hidrogênio, para ser possível a utilização destas correntes em células a combustível.

Metodologia

Preparação dos Catalisadores

Foi preparado um catalisador de cobre suportado em céria (6CuCe) por co-precipitação, segundo JUNG *et al.* (2007). Uma solução de nitrato de céria e de cobre foi preparada, adicionando-se água deionizada até solubilização completa dos sais. Adicionou-se solução de carbonato de sódio (2 M) gota a gota até obtenção de pH 7. Após o fim do gotejamento, a solução foi lavada com aproximadamente 2 L de água deionizada e filtrada a vácuo.

O catalisador de 6% de óxido de cobre suportado em hidrotalcita (6CuHTC) foi preparado segundo a metodologia empregada por RODRIGUES *et. al.*, 2003. Foi preparada uma solução de nitratos de alumínio, cobre e magnésio, respeitando a razão molar: (Al³⁺/(Cu²⁺+Mg²⁺+Al³⁺)) e a concentração de 1,5M para o somatório dos cátions. A síntese da hidrotalcita iniciou-se pela adição de 200mL da solução de nitratos em uma solução de carbonato de sódio e hidróxido de sódio (razão molar CO₃²⁻/Al³⁺ = 0,375 e concentração de OH⁻ para manter o pH em 10). Ao término desta etapa, foi realizado o processo de envelhecimento da solução por um período de 18 horas a uma temperatura de 60 °C, em regime estático. Em seguida, procedeu-se a filtração do sólido obtido e lavagem a vácuo utilizando água deionizada na temperatura de 80-90°C até pH neutro.

Para os dois catalisadores, o filtrado foi levado à estufa por uma noite a 110 °C, foram então calcinados sob fluxo de 120 mL/min de ar comprimido a 500 °C. O teor de cobre em ambos os catalisadores foi de 6% (m/m), teor próximo do indicado como ótimo para catalisadores de cobre suportados em céria empregados em reações SELOX (GURBANI *et al.*, 2009).

Caracterização dos catalisadores

As análises de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex com radiação de CuK α (30kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de 0,05° e aquisição de 1 segundo por passo.

A análise de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura de H_2/Ar , e Argônio puro como referência. Cerca de 10 mg de fase ativa foram secas a $150^\circ C$ por 30 min, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL/min. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente e realizada a redução até $1000^\circ C$, na taxa de $10^\circ C/min$, sob fluxo de mistura 1,80% H_2/Ar (v/v) na vazão de 30 mL/min.

Medidas de fisissorção de N_2 foram utilizadas para determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área específica foi obtida utilizando o método BET, e o volume específico de poros juntamente com o diâmetro de poros obtidos pelo método BJH. A metodologia experimental consistiu primeiramente do pré-tratamento das amostras, realizando secagem na temperatura de $200^\circ C$ sob vácuo de 5×10^{-3} Torr, por um período de 24 h, em seguida a análise foi efetuada na temperatura de $-196^\circ C$ em equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics.

Testes Catalíticos

Os catalisadores foram secos in situ sob o fluxo de N_2 (30 mL/min) a temperatura de $150^\circ C$ durante 30 minutos e taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$. Os catalisadores foram reduzidos in situ com uma mistura 10% (v/v) de H_2 em N_2 por uma hora a $400^\circ C$ a uma taxa de aquecimento $10^\circ C/min$. A temperatura do reator foi, então, reduzida à ambiente e foram realizados os testes catalíticos em reator contínuo de leito fixo. A carga gasosa, composta de 1% de O_2 , 1% de CO e 60% de H_2 (v/v) diluídos em gás He, foi adicionada ao sistema na vazão de aproximadamente 100 mL/min. A massa de catalisador utilizada foi 100 mg para ambos os casos, a temperatura variou de 100 a $250^\circ C$ e a pressão do sistema foi atmosférica. Os produtos da reação foram analisados em cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC 2040, equipado com dois diferentes detectores: ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). Para melhor quantificação do monóxido de carbono, o cromatógrafo dispõe de uma unidade de metanação para conversão do CO em metano para posterior análise no FID.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores preparados após calcinação e o difratograma do catalisador de hidrotalcita antes da calcinação. Para o catalisador suportado em céria, observou-se a presença da estrutura da cerianita (CeO_2), para o óxido de cério. A presença desta estrutura é reportada na literatura para catalisadores de cobre suportados em (LIU e FLYTZANISTEPHANOPOULOS, 1995; GUARBANI *et al.*, 2009; JUNG *et al.*, 2007; JUNG *et al.*, 2008). Para o catalisador de hidrotalcita após calcinação detectou-se a presença da fase periclásica do óxido de magnésio, não sendo detectadas nem o cobre ou o alumínio. A literatura apresenta resultado semelhante para os catalisadores do tipo hidrotalcita após calcinação (SOUZA *et al.*, 2008). O difratograma da amostra de hidrotalcita não calcinada apresenta bandas características da hidrotalcita cristalina na forma de carbonato (CRUZ *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2003) confirmando seu

preparo bem sucedido. Não foram detectados picos de óxido de cobre nos catalisadores, este fato pode ser atribuído a dois diferentes fatores: a completa dispersão do CuO no suporte (HOCEVAR et al., 2000; BERA et al., 1999; LIU e FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 1996) e a formação de solução sólida Cu-Ce-O (LAMONIER et al., 1999) – ou a conjugação dos dois fatores (CATALUÑA et al., 2001).

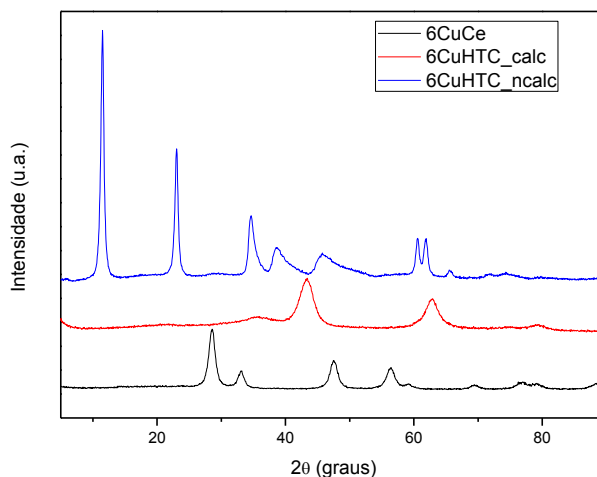


Figura 1. Perfil de DRX dos Catalisadores

Na Figura 2 são apresentados os perfis de redução à temperatura programada dos dois catalisadores preparados e calcinados. O TPR do catalisador suportado em céria é composto por dois picos de redução, 240 e 274 °C, caracterizando a presença de mais de uma espécie de cobre sendo reduzida. A literatura reporta a presença de mais de um pico de redução em catalisadores de cobre suportados em céria (AVGOUROPOULOS e IOANNIDES, 2003).

Quando a temperatura é elevada a 1000 °C, observa-se um pico em aproximadamente 700 °C (omitido na figura). A literatura reporta a redução da cerianita nesta faixa de temperatura (JUNG et al., 2008). Pode ocorrer a redução do óxido de céria a temperaturas de aproximadamente 350 °C, podendo justificar, no caso deste trabalho o alto consumo de hidrogênio durante a análise de TPR.

O catalisador de hidrotalcita apresentou apenas um pico de redução em torno de 380°C. SOUZA *et al.* (2008) reportou a redução de catalisadores de cobre suportado do tipo hidrotalcita contendo apenas um pico de redução em torno de 330 °C. Segundo os autores a presença de apenas um pico deve-se à redução de espécies de Cu^{2+} direto para cobre metálico. A maior temperatura de redução do catalisador 6CuHTC indica a maior interação das partículas de cobre com este suporte em relação à céria.

A análise textural dos suportes foi realizada através da fisissorção de N_2 , para quantificação da área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro. Os resultados obtidos para as amostras são apresentados na Tabela 1.

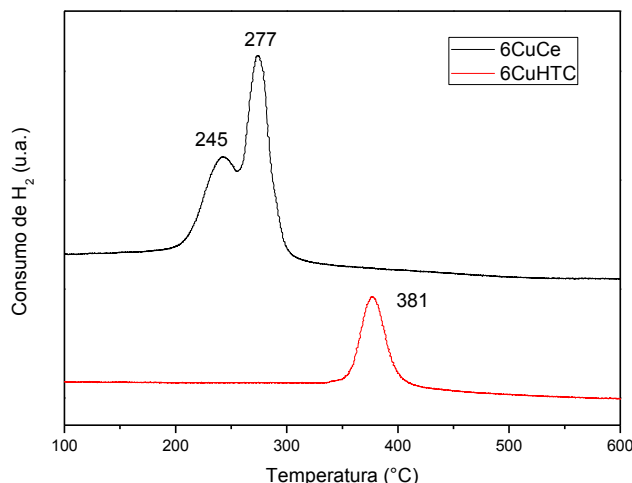


Figura 2. Perfil de Redução dos Catalisadores

Os dois catalisadores calcinados e o 6CuHTC_ncalc apresentaram isoterma do tipo III, indicando a formação de infinitas camadas sobre o catalisador. Nos três casos, observou-se o fenômeno de histerese, indicando a não uniformidade dos poros dos catalisadores.

Tabela 1. Resultado da análise textural dos catalisadores

Catalisador	Área BET (m ² /g _{cat})	Vol. de Poros (cm ³ /g _{cat})	Diam. Médio poros (Å)
6CuCe	54	0,13	128
6CuHTC_calc	228	0,36	88
6CuHTC_ncalc	76	0,34	215

JUNG *et al.* (2008) reportaram a área BET para catalisadores de cobre em céria, preparados por co-precipitação, em torno de até 60 m²/g, valor próximo do encontrado neste trabalho. Os valores de volume de poros também foram semelhantes.

Cruz *et al.* (2008) e Neto *et al.* (2010) prepararam catalisadores com precursores do tipo hidrotalcita e reportaram área BET de aproximadamente 80 m²/g antes da calcinação e em torno de 200 m²/g após calcinação, resultados próximos aos encontrados neste trabalho.

A Figura 3 apresenta a conversão de CO em função da temperatura. Para o catalisador suportado em céria (6CuCe) observa-se uma conversão ótima entre 150 e 175°C, acima desta temperatura, a conversão começa a cair. Já para o catalisador do tipo hidrotalcita, abaixo de 150°C, praticamente não há conversão de CO, acima desta temperatura, a conversão fica constante em torno de 50%. Liu *et al.* (2004) estudaram a reação de oxidação seletiva de CO, variando a composição de O₂ na corrente de alimentação do reator. Quando a corrente continha 1% de oxigênio, condição semelhante à deste trabalho, a conversão teve seu máximo acima de 125 °C, resultado concordante com este trabalho.

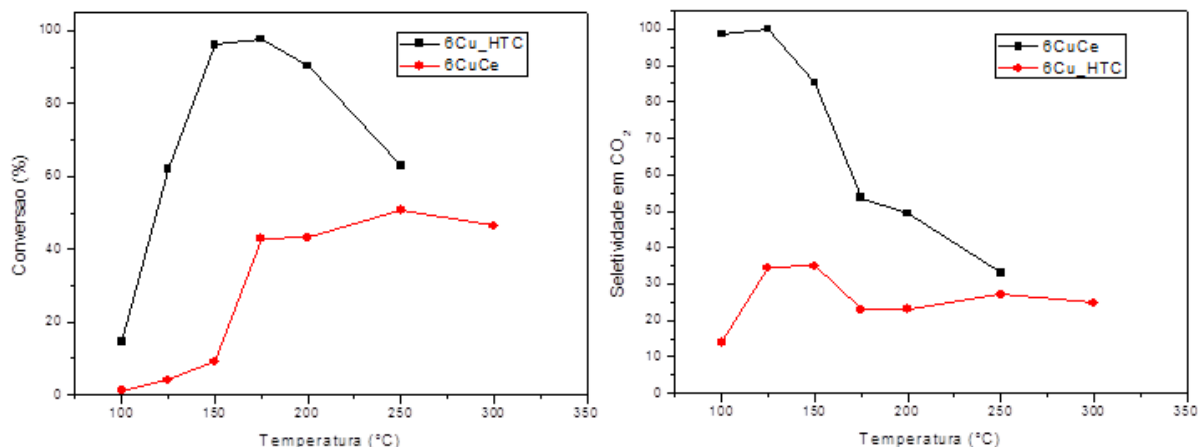


Figura 3. Conversão de CO e Seletividade em CO₂ em função da temperatura

A Seletividade em CO₂ é mostrada na Figura 3. O catalisador suportado em céria apresenta uma seletividade alta abaixo de 150°C, próxima de 100%, acima desta temperatura a seletividade diminui e chega a 30% em 250°C. A seletividade em CO₂ para o catalisador do tipo hidrotalcita é baixa em qualquer temperatura, indicando a presença de reações secundárias, como a oxidação do hidrogênio presente na corrente. Este fato pode ser comprovado pela diminuição da concentração deste composto após a reação em relação à carga dos testes catalíticos. A literatura mostra máxima seletividade em CO₂ para oxidação seletiva de CO até 130 °C, após esta temperatura, a seletividade cai. (LIU *et al.*, 2004).

Conclusões

Foram preparados dois catalisador de cobre: suportados em céria; com precursor do tipo hidrotalcita. Os catalisadores, após preparação, foram calcinados e caracterizados. Através da difração de raios X, notou-se a completa dispersão de cobre nos suportes e a formação da estrutura da hidrotalcita no catalisador 6Cu_HTC. A análise textural indicou o preparo de sólidos mesoporosos com não uniformidade de poros. Os testes de redução à temperatura programada mostraram a completa redução de espécies de cobre abaixo de 400 °C.

Os testes catalíticos mostraram melhor performance do catalisador de cobre suportado em céria, indicando conversões próximas de 100% a partir de 125 °C até 200 °C quando a mesma começa a cair. A seletividade foi de 100% até 125 °C, em seguida caiu com o aumento da temperatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, a ANP e ao PRH-13 pelos recursos financeiros. Agradecimentos ao laboratório de geração de hidrogênio do CENPES pelas análises de fisissorção de N₂.

Referências Bibliográficas

G. Avgouropoulos; T. Ioannides, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 244, 155–167.

- P. Bera; S. T. Aruna; K. C. Patil; M. S. Hegde, *Journal of Catalysis*, **1999**, 186, 36.
- R. Cataluña; I. M. Baibich; R. M. Dallag; C. Picinini; A. Martínez-Arias; J. Soria, *Quimica Nova*, **2001**, 24, 55-59.
- I. O. Cruz; N. F.P. Ribeiro; D. A.G. Aranda; M. M.V.M. Souza, *Catalysis Communications*, **2008**, 9, 2606–2611.
- A Gurbani; J. L. Ayastuy; M. P. González-Marcos; J. E. Herrero; J. M. Guil; M.A. Gutiérrez-Ortiz, *International Journal of Hydrogen Technology*, **2009**, 34, 547-553.
- S. Hocevar; U. O. Krasovec; B. Orel; A. S. Arico; H. Kim, *Applied. Catalysis. B: Environmental*, **2000**, 28, 113-125.
- C. R. Jung; A. Kundu; S. W. Nam; H. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 84 426–432.
- C. R. Jung; A. Kundu; S. W. Nam; H. Lee, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 331, 112–120.
- D. H. Kim; M. S. Lim, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 224, 27–38.
- C. Lamonier; A. Ponchel; A. D’Huysser; L. Jalowiecki-Duhamel, *Catalysis Today*, **1999**, 50 247.
- W. Liu; M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis*, **1995**, 153, 304-316.
- Y. Liu; Q. Fub; M.F. Stephanopoulos, *Catalysis Today*, **2004**, 93–95, 241–246.
- O. R. M. Neto; N. F.P. Ribeiro; C. A.C. Perez, M. Schmal, M. M.V.M. Souza, *Applied Clay Science*, **2010**, 48, 542–546.
- J. W. Park; J. H. Jeong; W. L. Yoon; C. S. Kim; D. K. Lee; Y. Park; Y. W. Rhe, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**, 30, 209 – 220.
- A.C.C. Rodrigues; C.A. Henriques; J.L.F. Monteiro; *Mater. Res.*, **2003**, 6, 563.
- N.F.P. Ribeiro; M.M.V.M.Souza; M. Schmal, *Journal of Power Sources*, **2008**, 179, 329–334.
- M. M.V.M. Souza; K. A. Ferreira; O. R. M. Neto, N. F. P. Ribeiro, M. Schmal, *Catalysis Today*, **2008**, 133–135, 750–754.
- H. Zou; S. Chen; Z. Liu; W. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 9324 – 9333.