

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO (PROX-CO) PROMOVIDAS COM CATALISADORES DE CU-ZN SUPORTADOS EM ZEÓLITA B E ALUMINA SOL-GEL

Ana Maria Mouad¹, Francielle F. C. Marcos¹, Alessandra F. Lucrédio¹, Tatiana F. Silva¹, José M. Assaf², Elisabete Moreira Assaf^{1,*}.

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Avenida Trabalhador São Carlense, nº 400, CEP 13566-590-São Carlos, SP.

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, SP.

*eassaf@iqsc.usp.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO (PROX-CO) PARA PURIFICAÇÃO DE H₂ PROMOVIDAS COM CATALISADORES DE CU-ZN SUPORTADOS EM ZEÓLITA BETA E ALUMINA SOL-GEL

Abstract

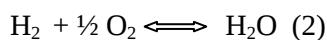
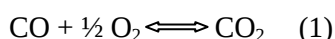
Aiming Hydrogen (H₂) purification for proton exchange membrane cells (PEMFC) use, the main role of PROX-CO reactions relies in reducing CO concentrations contained in reformed gas to acceptable levels, which do not interfere in the proper functioning of these fuel cells. With this purpose, active and selective catalysts are required for the success of PROX-CO reactions, where those based on copper and zinc are particularly interesting. Thus, the aim of this work consisted in the characterization and evaluation of the activity of Cu / Zn catalysts supported in zeolite β and alumina sol-gel (SG) in CO-PROX reactions.

Introdução

O grande consumo de combustíveis fósseis tem se refletido de forma negativa sobre o meio ambiente, incentivando o desenvolvimento de tecnologias alternativas para a produção de energia. A utilização do hidrogênio como uma matriz energética vem sendo avaliada como uma das alternativas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível (LAGUNA et al., 2012).

Particularmente, células combustíveis envolvendo membranas poliméricas de troca iônica (PEMFC) representam uma atrativa tecnologia para a geração de energia e em geral, o hidrogênio utilizado é produzido a partir de reações de reforma a vapor, junto a misturas de gases como CO e CO₂. Todavia, o bom desempenho de células PEMFC está diretamente relacionado com a elevada pureza do hidrogênio, uma vez que a presença de CO em níveis acima de 10 ppm pode comprometer o bom funcionamento das mesmas (MALUF; ASSAF, 2011).

Uma solução tecnológica promissora para a purificação de H₂ é baseada no processo de oxidação preferencial do CO (CO-PROX), que envolve a oxidação de CO a CO₂ sem a oxidação simultânea de H₂ para H₂O, reduzindo a concentração de CO para os níveis aceitáveis em células combustíveis PEMFC (Equações 1 e 2) (MACIEL et al., 2012).



Neste cenário, catalisadores ativos e seletivos apresentam papel fundamental tanto para o sucesso de reações PROX-CO quanto para evitar a oxidação de quantidades significativas de H₂ (DI BENEDETTO et al., 2013). Entre os catalisadores mais indicados, encontram-se os baseados em metais como o cobre (Cu) e zinco (Zn). O Cu é considerado promissor devido ao seu baixo custo e alto desempenho catalítico comparado a catalisadores de ouro ou platina (ZENG et al., 2013). Quanto ao zinco, a presença de ZnO pode favorecer uma maior dispersão de sítios ativos sobre a superfície do material e estabilizar os sítios ativos de cobre (EL-SHOBAKY; MOKHTAR; EL-SHOBAKY, 1999). Desta forma, este trabalho visou à aplicação de catalisadores de Cu-Zn suportados em Zeólita Beta e Alumina Sol-Gel para a purificação de Hidrogênio a partir de reações PROX-CO.

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Os suportes ácidos foram produzidos por síntese hidrotérmica, seguindo os procedimentos propostos por SUH et al., 1997 e CAMBLOR et al. 1998. As fases ativas foram adicionadas aos suportes pelo método de impregnação, onde massas determinadas dos sais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram pesadas para a obtenção de 15% de Cu e 7,5% de Zn em massa. Os catalisadores foram posteriormente calcinados a 500°C durante 2 h.

Caracterização dos materiais

A área superficial específica e a distribuição de tamanhos de poros foram respectivamente obtidas pelos métodos de BET e BJH. Previamente a cada medida, todas as amostras foram degaseificadas por um período de 4h, a 250 °C em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 versão 10.02. Análises de RTP foram realizadas empregando-se o equipamento Micromeritics modelo ChemiSorb 2750, com detector de condutividade térmica, onde 100 mg de cada amostra foram colocadas em um reator de quartzo (formato de “U”). Posteriormente, o sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de 25 mL.min⁻¹ de H₂/Ar (10%v/v). Um estudo da acidez dos sólidos foi realizado mediante a adsorção de piridina gasosa, utilizando a técnica FTIR. Para este estudo, foram utilizados 50 mg de cada amostra, a qual foi inicialmente desidratada a 300 °C por 1 h em fluxo de N₂. Posteriormente, a amostra foi resfriada até 150 °C e então submetida a um fluxo de piridina gasosa diluída em N₂ durante 1 h. Na sequência, um fluxo de N₂ foi mantido por 1 h, para a retirada de piridina fisicamente adsorvida. Após este processo, as amostras foram analisadas por FTIR.

Os catalisadores também foram caracterizados por análises de raios X *ex situ*, realizadas pelo método do pó, em um difratômetro de Raios X modelo Rigaku rotaflex, modelo RU200B, com radiação Cu-K, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ$ a 80° . Por fim, os materiais foram caracterizados por difração de raios X *in situ* usando um difratômetro do tipo Huber na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas – Brasil. As amostras foram reduzidas em atmosfera redutora (60 mL.min⁻¹ de H₂) a 10°C.min⁻¹ até 350°C em $2\theta = 10^\circ$ a 80° .

Testes catalíticos

200 mg de catalisador foram depositados sob um leito de lã de quartzo em um reator tubular e reduzida sob o fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ a 300°C/1h. Os ensaios catalíticos foram realizados com alimentação de CO (4%), ar sintético (2%), H₂ (excesso) e N₂, nas temperaturas de 150°C a 300°C com intervalos de 50°C e analisados por Cromatografia Gasosa (CG).

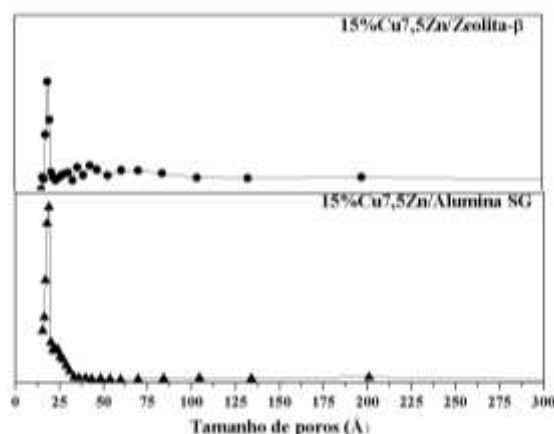
Resultados e Discussão

Os resultados das análises de área superficial específica (BET) indicaram que a impregnação dos suportes Zeólita Beta e Alumina Sol-Gel com as fases ativas contendo 15% Cu-7,5%Zn levaram a um decréscimo da área superficial. Esta diminuição sugere que ocorreu o recobrimento das superfícies dos suportes por partículas de óxidos de cobre e zinco, as quais ao se depositarem nos poros da matriz podem resultar em um aumento do tamanho dos poros e na diminuição da área superficial. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 1.

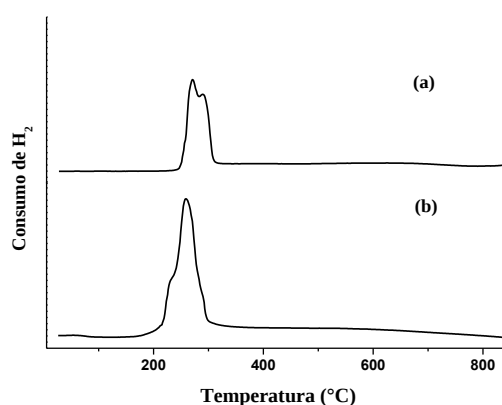
Tabela 1. Valores das áreas superficiais dos catalisadores e dos suportes.

BET/m ² .g ⁻¹			
Suporte		Catalisador	
Zéolita Beta	299	15%Cu-7,5%Zn/Zéolita Beta	204
Alumina Sol-Gel	257	15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel	150

As análises de distribuição de poros mostraram que o catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Zéolita Beta apresentou maior distribuição de microporos (≤ 2 nm) somados a mesoporos (2-50 nm), apresentando maior área superficial específica comparado ao catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel, o qual apresentou apenas distribuição de microporos. Estes resultados podem ser observados na Figura 1.

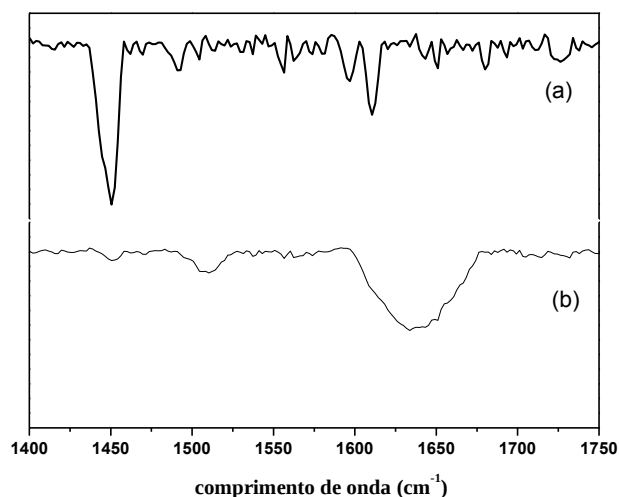
Figura 1. Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores.

As medidas de RTP mostraram que o início da redução de CuO no catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel ocorreu por volta de 250°C, com pico máximo próximo a 275°C, enquanto o catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Zéolita Beta apresentou o início da redução de CuO em 216°C, com pico máximo em 257°C. Estes resultados indicam que ocorreu a redução de óxido de cobre para Cu⁰, representado por um único pico acentuado. Nenhum pico referente ao ZnO foi observado nestas condições experimentais. Estes resultados estão de acordo com dados encontrados na literatura e podem ser observados na Figura 2 (GERVASINI e BENNICI, 2005).

Figura 2. Perfil de RTP para os catalisadores: (a) Cu-Zn/Alumina Sol-Gel, (b) Cu-Zn/Zéolita Beta.

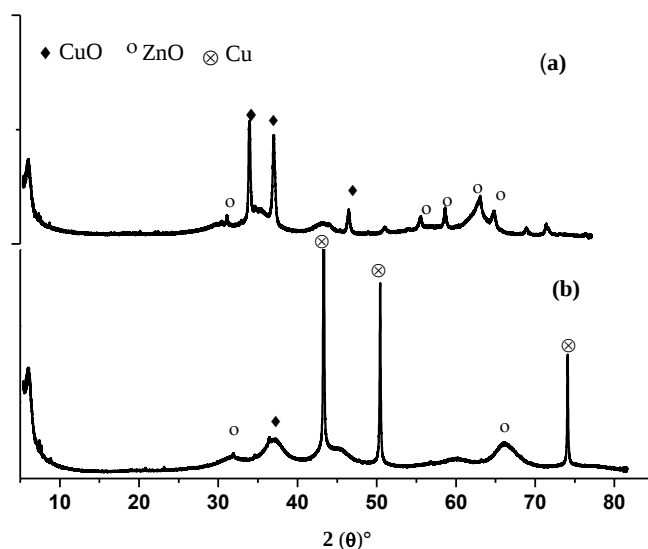
Através das análises de FTIR-piridina, foi possível observar que o catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel apresentou uma banda intensa em 1450 cm^{-1} referente à interação da piridina com os sítios ácidos de Lewis e bandas em 1597 e 1611 cm^{-1} referentes aos sítios ácidos de Brønsted. O catalisador 15%Cu-7,5%Zn zeólita Beta apresentou uma banda larga em 1636 cm^{-1} característica da interação da piridina com os sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Figura 3. (a) Cu-Zn/Alumina Sol-Gel, b) Cu-Zn/Zéolita Beta.



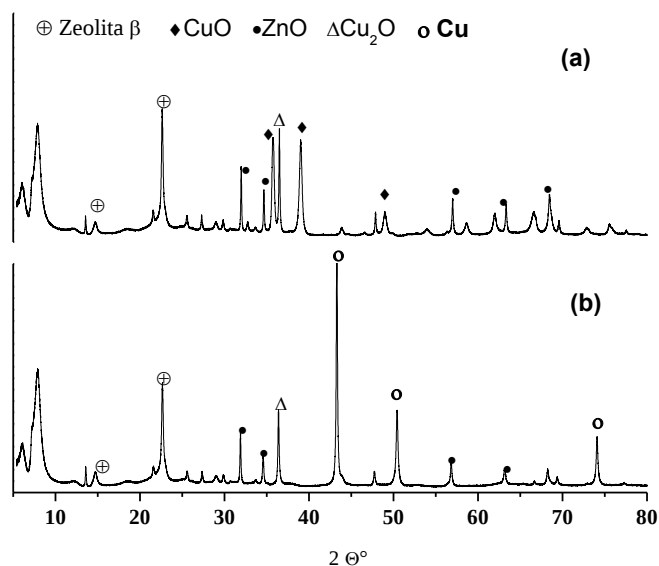
A análise de raios X do catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel na temperatura ambiente apresentou picos de difração referentes ao CuO monoclinico em $2\theta = 35,85^\circ$; $38,95^\circ$; $49,18^\circ$ e em $33,00^\circ$; $58,47^\circ$; $62,04^\circ$; $66,81^\circ$; $68,24^\circ$ referentes ao ZnO. Após a redução a 350°C , foram observados picos referentes ao Cu⁰ cúbico de face centrada (FCC) em $2\theta = 43,24^\circ$, $50,62^\circ$ e $74,18^\circ$ (JCPDS - 0836), bem como de ZnO e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os difratogramas de raios X do catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel podem ser observados na figura 4.

Figura 4. Difratogramas de raios X do catalisador 15%Cu-7,5%Zn/Alumina Sol-Gel - calcinado (a) e reduzido (b).



Em relação ao catalisador 15%Cu-7,5%Zn/zeólita Beta, foram observados os picos de difração característicos da zeólita Beta em $2\theta = 14,70^\circ$; $22,77^\circ$ e de Cu_2O em $36,42^\circ$, juntamente aos picos de CuO e ZnO . Após redução, a amostra apresentou os picos característicos de Cu metálico em $43,36^\circ$; $50,50^\circ$; $74,24^\circ$, bem como picos referentes à zeólita, ZnO e Cu_2O (Figura 5).

Figura 5. Difratomogramas de raios X do catalisador 15%Cu -7,5%Zn/Zeólita Beta – calcinado (a) e reduzido (b).



Reações catalíticas

Os resultados das reações catalíticas são apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que o catalisador 15%Cu-7,5%Zn suportado em Alumina Sol-Gel apresentou melhor desempenho quando comparado ao mesmo catalisador suportado em Zeólita Beta. No caso das reações promovidas com o catalisador Cu-Zn/Alumina Sol-Gel também foi possível observar que, embora os resultados de conversão em diferentes temperaturas não tenham apresentado diferenças substanciais, as maiores conversões de CO ocorreram em menores temperaturas (150 e 200 °C). Estes resultados encontram-se de acordo com trabalhos encontrados na literatura, os quais demonstram melhores resultados em torno de 200°C (DI BENEDETTO et al., 2013).

Tabela 2. Resultados de reações PROX-CO com catalisadores de CuZn em suportes ácidos.

15%Cu-7,5% Zn /Al ₂ O ₃ SG			15%Cu -7,5% Zn /Zeólita-β	
T (°C)	X _{CO} (%)	mol CO ₂ prod./ mol CO _{conv.}	X _{CO} (%)	mol CO ₂ prod./ mol CO _{conv.}
300	55	0,26	55	0,26
250	55	0,26	48	0,10
200	58	0,27	48	0,10
150	60	0,30	-	-

A menor atividade catalítica do 15%Cu -7,5%Zn/Zeólita Beta pode estar relacionada à presença de Cu₂O não reduzido, o qual pode ter desfavorecido a conversão do CO em CO₂, ao passo que, o catalisador suportado em Al₂O₃ apresentou total redução de CuO-Cu⁰, favorecendo a melhor atividade catalítica.

Conclusões

A necessidade de novos combustíveis alternativos é uma realidade atualmente, onde o Hidrogênio pode ser aplicado como força motriz em células combustíveis. Neste trabalho foi possível realizar reações de oxidação preferencial de CO (PROX-CO), levando à purificação de H₂. Estas reações foram promovidas empregando-se catalisadores de Cu-Zn, os quais se apresentam vantajosos devido a sua atividade catalítica e baixo custo. A fase metálica dos catalisadores foi suportada nos suportes ácidos Alumina Sol-Gel e Zeólita Beta, onde o suporte Alumina Sol-Gel exerceu melhor influência frente à formação de CO. Este trabalho mostra que reações PROX-CO realizadas com catalisadores de Cu-Zn representam um meio viável para a purificação de hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e FAPESP pelas bolsas de Pós-Doutorado e Doutorado e ao Laboratório Nacional de Luz Sincroton (LNLS-Campinas) pelas análises realizadas.

Referências Bibliográficas

- CAMBLOR, M. A. et al. Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2137-2145, 1998.
- DI BENEDETTO, A. et al. Role of CO₂ on CO preferential oxidation over CuO/CeO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 169–177, 2013.
- EL-SHOBAKY, H. G.; MOKHTAR, M.; EL-SHOBAKY, G. A. Physicochemical surface and catalytic properties of CuO ± ZnO / Al₂O₃ system. v. 180, p. 335–344, 1999.
- LAGUNA, O. H. et al. Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuOx/CeO₂ coated microchannel reactor. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 105–110, 2012.
- MACIEL, C. G. et al. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction. **Fuel**, v. 97, p. 245–252, 2012.
- MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. CO preferential oxidation (CO-PROx) on La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskites. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 8, p. 703–706, 2011.
- SUH, D. et al. Fast sol-gel synthetic route to high-surface-area alumina aerogels. **Chemistry of materials**, v. 9, n. 9, p. 14–16, 1997.
- ZENG, S. et al. Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 9, p. 3597–3605, 2013.