

# Preparação e caracterização de catalisadores com nanopartículas de Au suportadas em CeO<sub>2</sub> para oxidação preferencial de CO

Milena de Oliveira Baraúna e Jorge Moreira Vaz  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

## INTRODUÇÃO

O demanda por combustíveis alternativos exige novas tecnologias, já que os combustíveis fósseis são limitados. O hidrogênio é um combustível promissor, pois pode ser utilizado para gerar eletricidade em células a combustível (CaC) tipo membranas trocadoras de prótons (PEM) [1]. O hidrogênio produzido provém da reforma catalítica do gás metano. Este processo produz H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, sendo necessárias etapas de purificação para que este possa ser aplicado nas CaC-PEM. Elevados níveis de CO encontrados no H<sub>2</sub> obtido a partir da reforma [2] inviabilizam seu uso nas CaC-PEM, pois a concentração máxima de CO deve ser abaixo de 10 ppmv [3]. Metanação e adsorção seletiva são os principais processos de remoção de CO empregados atualmente [4]. O processo catalítico de oxidação seletiva de CO (PROX) tem se apresentado como uma alternativa promissora, pois ocorre em baixas temperaturas [5]. Os catalisadores empregados no PROX geralmente são óxidos inertes, onde são suportadas as nanopartículas metálicas [6]. As nanopartículas de ouro (Au-NPs) possuem grande potencial para aplicações em catálise, sendo bastante ativas para a oxidação do CO quando suportadas em óxidos inertes. Neste trabalho o Au-NPs serão suportadas em óxido de cério.

## OBJETIVO

Preparar e caracterizar catalisadores contendo Au-NPs suportadas em CeO<sub>2</sub> avaliando sua atividade catalítica para oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio

(reação PROX), em baixas temperaturas (25 a 150°C), visando obtenção de H<sub>2</sub> com pureza adequada para aplicação em CaC-PEM.

## METODOLOGIA

Os catalisadores Au-NPs/CeO<sub>2</sub>, contendo 0,5 a 2% em massa de Au foram preparados pelo método de impregnação via úmida. As Au-NPs serão preparadas pelo método de redução com BH<sub>4</sub>, desenvolvido no IPEN, que consiste na redução de sais de Au(III) em meio de citrato. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia de transmissão (MET) e por análise por energia dispersiva de raios X (EDX) a fim de determinar o tamanho, dispersão, composição e fase cristalina das partículas formadas.

Os catalisadores preparados foram testados em bancada catalítica "home made" com reator de leito fixo operando na faixa de temperatura de 25 a 150 °C, usando uma mistura de gases contendo hidrogênio (98% mol/mol), CO (1% mol/mol) e O<sub>2</sub> (1% mol/mol) Os produtos obtidos foram analisados on line por cromatografia a gás, em cromatógrafo a gás marca Agilent, modelo 7890A configurado com duas colunas HP Plot U (30 m de comprimento e diâmetro de 0,53 mm) e HP MoSieve 5A (30 m de comprimento e diâmetro 0.53 mm), metanador e detectores de condutividade térmica e de ionização de chama (limite de detecção de 0,1% mol/mol gás).

## RESULTADOS

Os resultados obtidos por EDX da quantidade de Au suportado na céria indicam a baixa eficiência de acoramento, cerca de 20% do valor nominal, das Au-NPs no suporte. Isso se deve provavelmente ao pH do meio reacional estar muito diferente do pH do potencial de carga zero (pcz) da céria. Nos difratogramas obtidos por DRX para os materiais preparados podem ser observados os picos de difração relativos a fase cúbica da céria em  $2\theta = 28,3^\circ, 32,9^\circ, 47,3^\circ, 56,2^\circ, 58,9^\circ, 69,2^\circ, 76,5^\circ, 78,9^\circ, 88,3^\circ$  (ICSD # 72155).

Entretanto não foram observados picos de difração relativos a fase cristalina fcc do ouro, provavelmente devido a baixa concentração de Au-NPs, ao seu tamanho nanométrico e grande dispersão no suporte de céria. Nas imagens obtidas por MET podem ser observadas Au-NPs com uma boa dispersão no suporte e com tamanhos que variam de 4 a 5 nm. Nos testes catalíticos efetuados foi observado que a maior % de conversão de CO ocorre por volta de  $100^\circ\text{C}$  e diminui conforme a % de Au-Nps presentes nos catalisadores. Nessa temperatura a % de seletividade de  $\text{CO}_2$  aumenta com o aumento da % de Au-Nps.

Embora a faixa de tamanho das Au-NPs nos catalisadores foi muito similar entre si independente da % ancorada, a eficiência catalítica maior para o material com menor carga metálica ancorada pode ser atribuída a uma maior dispersão e melhor interação metal-suporte, o que pode favorecer a reação de PROX por meio do mecanismo de Mars–van Krevelen. [7]

## CONCLUSÕES

Os catalisadores Au/ $\text{CeO}_2$  foram preparados por uma metodologia simples, com controle do tamanho e morfologia das Au-NPs pré-formadas antes de serem suportadas. Os catalisadores apresentaram boa atividade

com conversões de CO próximas a 100% e seletividade a  $\text{CO}_2$  entre 40% e 55% na temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F., & Brandon, N. P. (2008). Energy Policy, 36(12), 4356–4362.
- [2] Mishra, A. and R. Prasad. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2011. 6(1): p. 1 - 14
- [3] Pitois, A., et al.. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. 36(7): p. 4375-4385.
- [4] Oh, S. H., & Sinkevitch, R. M. (1993). Journal of Catalysis, 142(1), 254–262. doi:10.1006/jcat.1993.1205.
- [5] Watanabe, M., Uchida, H., Ohkubo, K., & Igarashi, H. (2003). Applied Catalysis B: Environmental, 46(3), 595–600.
- [6] Park, E. D., Lee, D., & Lee, H. C. (2009). Catalysis Today, 139(4), 280–290. doi:10.1016/j.cattod.2008.06.027.
- [7] Kim, H. Y., & Henkelman, G. (2012). The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(1), 216–221.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida