

Preparação do catalisador Pt/CeO₂ pelo método da redução por álcool para a reação CO-PROX

Arthur Pignataro Machado e Estevam Vitorio Spinacé
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN

INTRODUÇÃO

O gás hidrogênio é utilizado no mundo em grande escala como matéria prima para a produção de amônia e, ultimamente, tem – se estudado seu uso em células a combustível. Atualmente a produção do hidrogênio provém majoritariamente da reforma a vapor do metano seguido da reação de shift.. Mesmo após estas duas etapas de reação (reforma e shift) obtém uma mistura rica em hidrogênio contendo ainda 1% (10.000 ppm) de monóxido de carbono (CO). Assim, a mistura rica em hidrogênio deve ser purificada de modo a diminuir a quantidade de CO a níveis menores que 50 ppm para uso na produção da amônia e em células a combustíveis, pois os catalisadores envolvidos nestes processos são fortemente desativados pela presença de CO ^[1]. A reação de oxidação preferencial do CO em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX) tem se mostrado bastante promissora para purificação destas misturas sendo os catalisadores contendo nanopartículas de Pt suportadas em CeO₂ (Pt/CeO₂) um dos mais ativos; no entanto, a atividade destes catalisadores é bastante dependente do método de preparação ^[2]. Neste trabalho, estudamos a preparação do catalisador contendo Pt/CeO₂ pelo método da redução por álcool ^[3], um método bastante simples que permite preparar o catalisador em apenas uma etapa de síntese

METODOLOGIA

Preparação do Catalisador Pt/CeO₂

Os catalisadores foram preparados com 0,5 e 1,0% em massa de Pt. Em um balão de

fundo redondo contendo 50 mL de uma solução etileno glicol/água na proporção de 3/1 (v/v) adicionou-se uma quantidade conhecida de uma solução de ácido cloroplátinico. A esta solução foi adicionado o suporte de CeO₂ e a mistura resultante foi submetida ao ultrassom por 5 min. Após foi colocada em banho de óleo pré-aquecido a 160 °C e permaneceu sob refluxo por 2h. Finalmente, a mistura foi esfriada e o catalisador foi separado por centrifugação, lavado com excesso de água e seco em estufa a 80°C por 2h.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises por TPR foram realizadas em um equipamento Quantachrome modelo Chembet TPR/TPD.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises por TEM foram realizada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 operando a 200 kV. Os histogramas foram construídos no software OriginLab 9.5.

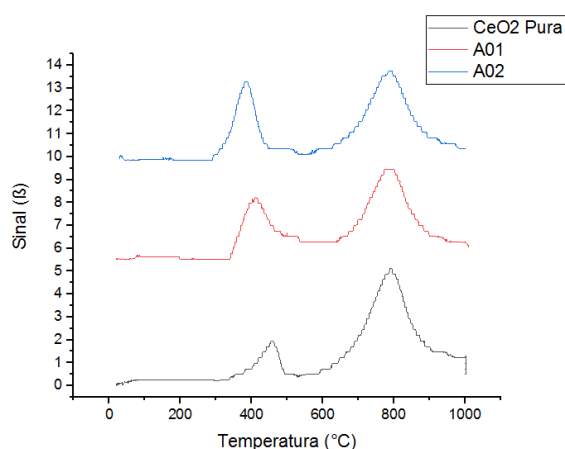
RESULTADOS

Os catalisadores Pt/CeO₂ foram preparados pelo método da redução por álcool. Neste metodologia o etileno glicol funciona como agente redutor reduzindo os íons Pt(IV) e ocasionando a formação de átomos de Pt⁰ os quais coalescem levando a formação de nanopartículas de Pt que se depositam sobre o suporte de CeO₂.

Na análise por TPR (Fig. 1) observa-se para o suporte de óxido de cério (CeO₂) dois

picos, um em 470 e outro em 800°C. Para as amostras dos catalisadores Pt/CeO₂ os perfis de TPR são bastante semelhantes ao do suporte CeO₂ e não se observa picos na região entre 100 e 300°C sugerindo que a Pt já se encontra na forma reduzida nestes materiais.

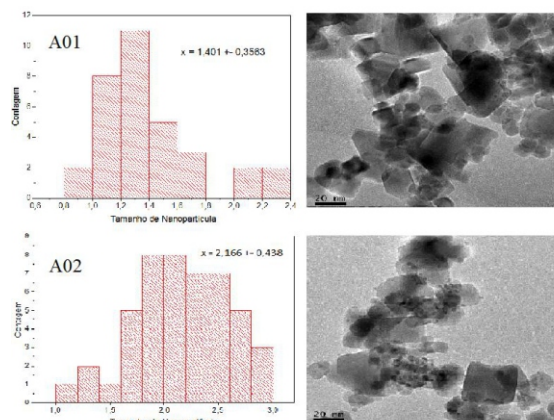
Figura 1 – Temperatura Programada de Redução



Via redução por álcool (A01 - Pt 0,5% em CeO₂ ; A02 - Pt 1,0% em CeO₂).

Na figura 2 são mostrados as micrografias de transmissão e os histogramas dos catalisadores Pt/CeO₂. O catalisador com 0,5% de Pt apresentou um tamanho médio de partículas de 1,40 ± 0,36nm, enquanto o catalisador com 1,0% de Pt de 2,17 ± 0,44 nm. Assim, observa-se um crescimento médio do tamanho de partículas com o aumento da quantidade de Pt. No entanto, o tamanho das nanopartículas obtidos por esta metodologia são menores que 5 nm, como já observado na preparação de catalisadores Pt/C [3].

Figura 2 Microscopia eletrônica de transmissão



CONCLUSÕES

Os catalisadores Pt/CeO₂ podem ser preparados pelo método da redução por álcool com tamanhos de partícula ao redor de 2 nm bem dispersas no suporte CeO₂. Estes materiais estão sendo testados na reação CO-PROX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Liu; A. Wang; T. Zhang, *ACS Catalysis*, 2012, 2, 1165 – 1178
- [2] T-S. Nguyen, F. Morfin, M. Aouine, F. Bosselet, J.L.Rousset, L. Piccolo, *Catal. Today* 253 (2015) 106-114
- [3] E.V. Spinacé; A. O. Neto, T. R. R. Vasconcelos; M. Linardi, *J. Power Sources*, 2004, 137 17-23.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)