

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu/CeO₂/Al₂O₃ POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA E ATIVIDADE PARA OXIDAÇÃO DE CO**Renato Cataluña*, Ione M. Baibich e R. M. Dallago**

Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS

C. Picinini

Escola de Engenharia, UFRGS, PPGM Porto Alegre - RS

A. Martínez-Arias e J. Soria

Instituto de Catalisis e Petroleoquímica, CSIC, Madrid, Espanha

Recebido em 21/12/99; aceito em 6/7/00

CHARACTERIZATION OF Cu/CeO₂/Al₂O₃ CATALYSTS BY TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION AND ACTIVITY FOR CO OXIDATION. The kinetic parameters for the CO oxidation reaction using copper/alumina-modified ceria as catalysts were determined. The catalysts with different concentrations of the metals were prepared using impregnation methods. In addition, the reduction-oxidation behaviour of the catalysts were investigated by temperature-programmed reduction. The activity results show that the mechanism for CO oxidation is bifunctional: oxygen is activated on the anionic vacancies of ceria surface, while carbon monoxide is adsorbed preferentially on the higher oxidation copper site. Therefore, the reaction occurs on the interfacial active centers. Temperature-programmed Reduction patterns show a higher dispersion when cerium oxide is present.

Keywords: CO oxidation; copper-ceria catalysts; copper promoted ceria catalysts.

INTRODUÇÃO

O uso de catalisadores de três vias é um método atual aceito para controle da emissão de gases contaminantes. Estes catalisadores são formados geralmente pelo suporte, estabilizadores, promotores metálicos e metais de transição, sendo os mais utilizados os metais do grupo da platina¹.

O suporte utilizado é normalmente a alumina gama modificada com óxido de cério^{2,3}. Há alguns exemplos na literatura de suportes estabilizados com zircônia⁴⁻⁶ e com céria-zircônia⁷. Os óxidos tipo fluorita, os quais se incluem o de cério, têm uma estrutura cúbica de face centrada na qual o íon metálico está cercado por oito ânions O²⁻ que formam os vértices do cubo. Quando o cristal é dopado por impurezas de íons di ou trivalentes ocorre a promoção de alta concentração de vacâncias de oxigênio. A atuação do óxido de cério na oxidação de CO envolve a participação do oxigênio da rede versus oxigênio da vacância^{2,3}.

O uso do cério como promotor está normalmente relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio² e a aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e retardar a mudança de fase da Al₂O₃- γ , estabilizando-a. Na presença de um metal de transição, o tamanho pequeno do cristal de cério favorece a formação de espécies de oxigênio altamente reativas⁸.

Por outro lado, o metal cobre foi explorado como um possível substituto para paládio e platina na redução de NO pelo CO⁹. Apesar da importância da oxidação de CO sobre Cu, a reação não está ainda elucidada porque ocorrem mudanças no estado de oxidação quando as condições de reação são alteradas. Somorjai e colaboradores¹⁰ estudaram a atividade catalítica do Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺. Os resultados indicaram que a atividade catalítica para oxidação do CO decrescia do Cu metálico ao Cu²⁺ e era inibida pelo oxigênio. O tipo de mecanismo explicado foi o de Langmuir-Hinshelwood onde CO adsorvido reage com oxigênio adsorvido. O oxigênio deve ser dissociado, afim de haver a reação. Para o Cu⁺, a energia de ativação maior encontrada em relação ao Cu⁰ foi explicada como energia extra para dissociação do O₂. Também foi constatado

nesse trabalho que a dissociação do O₂ ocorre somente quando elétrons são doados da superfície para a molécula de O₂ levando a um cátion metálico e um par aniônico O₂⁻. Como Cu²⁺ é um isolante e não pode doar elétrons, o oxigênio não se dissociará. Portanto, o CO deve reduzir a superfície do catalisador para que haja a reação, apresentando portanto menor atividade. Dessa forma, foi explicada a atividade encontrada nos três casos¹⁰. Um estudo sobre as mudanças no estado de oxidação do cobre na oxidação de CO em CuO e Cu₂O mostrou¹¹ que para CuO a variação é de II \rightarrow I e para Cu₂O de I \rightarrow II \leftrightarrow I. Por outro lado, em CuO* (espécie metaestável produzida no processo de oxidação de Cu₂O) ocorre a adsorção de O₂⁻ e/ou O⁻ enquanto que CuO adsorve O₂ e/ou O.

Catalisadores de Cu com CeO₂ já foram estudados em oxidação de CO, hidrocarbonetos saturados¹² e redução de NO com CO¹³. Um trabalho anterior¹⁴ mostrou a influência do Ce no catalisador de Cu/alumina sujeitos a tratamento térmico com CO. Comprovou-se que há dois tipos de CeO₂ na superfície da alumina, um proveniente de entidades altamente dispersas (chamadas 2D-Ce), que têm importantes interações com o suporte e consequentemente mostra diferenças significativas no comportamento químico com respeito ao CeO₂ puro e outro onde as partículas são relativamente grandes (3D-Ce) e têm propriedades mais próximas do óxido puro. Em outro trabalho¹⁵ foi mostrado que a atividade catalítica do sistema Cu/CeO₂/ γ -Al₂O₃ na reação de CO+O₂, em condições estequiométricas, cresce com o aumento do conteúdo de cério, sugerindo assim que o efeito promotor observado depende principalmente das interações do cobre com as partículas maiores da céria (3D-Ce). Também foi comprovado¹⁶ que para tamanhos de partículas menores que 0,8 μ m a reação de oxidação do CO não apresentava limitações por transferência de matéria.

Neste trabalho foi estudada a reação de oxidação do CO utilizando catalisadores de Cobre/ γ -Al₂O₃ e Cobre-Cério/ γ -Al₂O₃. Foram comparados os perfis de velocidades específicas em função da temperatura e energias de ativação para os diferentes catalisadores. Dessa forma, realizou-se um estudo cinético utilizando catalisadores de Cobre-Cério com diferentes concentrações de óxido de cério e os resultados foram comparados com o

comportamento de um catalisador monometálico de Cu/ γ -Al₂O₃. Os catalisadores estudados para a reação de oxidação do CO foram o monometálico Cu/ γ -Al₂O₃ (xCuA, onde x é a porcentagem em peso de cobre) e o bimetálico Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ (xCu_yCA, onde x e y referem-se as porcentagens em peso de cobre e cério respectivamente). Ensaios com diferentes razões CO/O₂ foram realizados, afim de verificar o efeito da pressão parcial dos reagentes na velocidade de reação. Também foi estudada a redução à temperatura programada com H₂ desses catalisadores afim de verificar as interações metal suporte.

EXPERIMENTAL

Os catalisadores Cu/ γ -Al₂O₃ e Cu/CeO₂/ γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método de impregnação a umidade incipiente (impregnação em seco) utilizando-se esferas partidas de γ -Al₂O₃ (fornecidas por Condea; Área_{BET}=200 m²g⁻¹). Selecionou-se diâmetro médio de esferas partidas entre 0,42-0,50 mm. Os gases CO e O₂, grau ultra puro, foram utilizados sem tratamento prévio.

Os suportes mistos CeO₂/ γ -Al₂O₃ (contendo 6, 10 e 20 % em peso de CeO₂ denominados 6CA, 10CA e 20CA) foram preparados por impregnação de uma solução de Ce(NO₃)₃.6H₂O (Fluka). O material obtido foi seco em ar atmosférico por 24 horas a 100°C e posteriormente calcinado a 550°C durante 4 horas.

Na preparação dos catalisadores com cobre, empregou-se uma solução aquosa de Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck) de modo a se obter 1, 3 e 6% em peso de Cu sobre os suportes (1CuA e 1Cu10CA correspondem a 1% de Cu suportados em Al₂O₃ e 10CA, respectivamente); o procedimento de secagem e calcinação empregado foi o mesmo que o mencionado acima para o suporte misto.

Para os experimentos de medida de atividade de oxidação do CO utilizou-se um reator de vidro pyrex com uma rampa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados de 10 em 10°C com um espectrômetro FTIR Perkin-Elmer mod.1725X, acoplado a uma célula de multireflexões

(Infrared Analysis Inc. "long path gas minicell", 2,4 m de trajetória ótica e 130 cm³ de volume). As reações de oxidação foram conduzidas com uma velocidade espacial de 200.000 h⁻¹ utilizando-se N₂ como gás de arraste. A concentração dos reagentes (CO + O₂) manteve-se constante e próximas a 1% mol L⁻¹. As relações molares utilizadas entre CO/O₂ foram de 2/1, 25/1 e 1/2,2.

Ensaios de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados com um reator de quartzo utilizando uma massa aproximada de 200 mg de catalisador e um fluxo de 20 cm³ min⁻¹ de Argônio com 5 % em mols de H₂. A velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹.

As curvas de redução a temperatura programada foram obtidas através da aquisição contínua da variação do potencial elétrico entre dois lados de um detector de condutividade térmica (TCD). O fluxo do gás na entrada do reator passa por um lado do TCD. Na saída do reator encontra-se um leito fixo de peneira molecular afim de reter a água formada na redução dos óxidos. Após a peneira molecular, o gás passa novamente no detector de condutividade térmica. O gráfico do desbalanceamento da ponte de Wheatstone em função da temperatura nos fornece o perfil da curva de TPR.

Previamente aos ensaios de atividade catalítica e redução a temperatura programada, os catalisadores foram submetidos a um tratamento de oxidação a 550°C em um fluxo com 5% em mols de oxigênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de Velocidades Específicas de Oxidação do CO

Os perfis de velocidades específicas de oxidação de CO em função da temperatura, expressos como mols de CO convertidos em CO₂ por segundo e por grama de cobre suportado, para os catalisadores 1Cu10CA e 1CuA na forma de partículas com diâmetro médio entre 0,42 e 0,50 mm obtidos com as relações molares CO/O₂ de 1/2,2, 2/1 e 25/1 estão apresentados nas Figuras 1A e B.

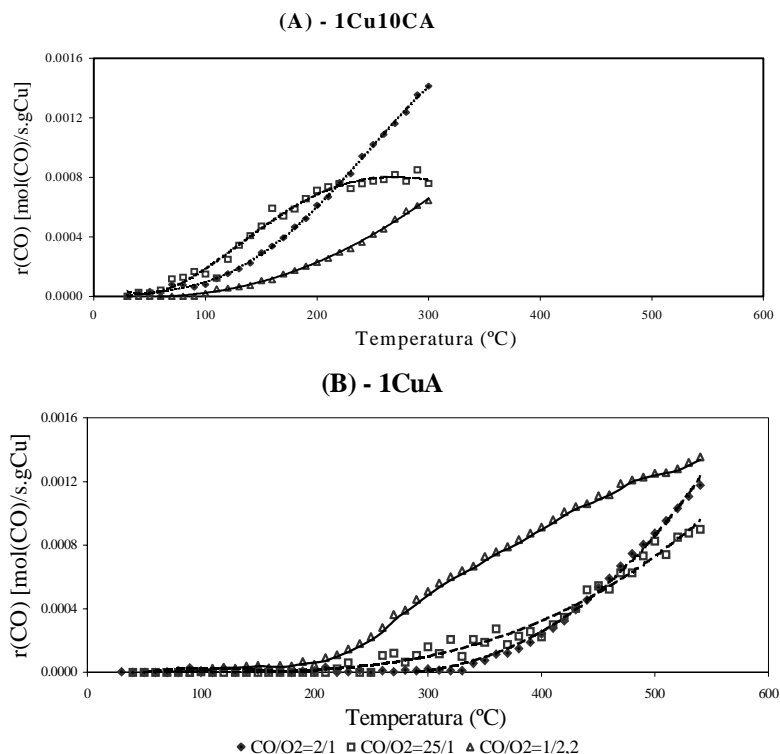


Figura 1. Oxidação de CO no catalisador em partículas com diâmetro médio entre 0,42-0,50 mm: (A)-1Cu10CA e (B)-1CuA.

Comparando as Figuras 1A e 1B pode ser observado que o óxido de cério diminui a faixa de temperatura para a atividade de oxidação do CO em aproximadamente 200 °C. Os resultados dos ensaios conduzidos com grande excesso de CO (CO/O₂ = 25/1) e com uma mistura estequiométrica (2/1) apresentam um comportamento similar para ambos os catalisadores. Entretanto, para o catalisador 1CuA, a utilização de um excesso de O₂ (CO/O₂ = 2,2) leva a um aumento da atividade catalítica.

O aumento da atividade de oxidação, para o catalisador 1CuA, quando utiliza-se O₂ em excesso pode ser atribuído a uma menor entalpia de adsorção do O₂ sobre o cobre em comparação com a do CO. Devido ao aumento da pressão parcial do O₂, a probabilidade de que ocorra um maior recobrimento da superfície ativa com o oxigênio aumenta. Desta forma, a adsorção do CO sobre os centros ativos diminui, aumentando assim a probabilidade de reação entre moléculas de CO e O₂ adsorvidas próximas, resultando assim em um aumento da atividade catalítica.

Em um estudo recente¹⁷ com traçadores isotópicos, comprovou-se que quando o óxido de cério está presente em catalisadores com platina/alumina, o O₂ possui uma maior energia de adsorção sobre o metal, levando a um tempo maior de residência do O₂ na superfície. Para o catalisador 1Cu10CA, a utilização de um excesso de O₂ leva a uma diminuição da atividade de oxidação do CO, mesmo a baixas temperaturas, comprovando o maior tempo de residência do O₂. Este fato sugere que os centros ativos para oxidação do CO no catalisador 1Cu10CA, sofrem um envenenamento com a presença do oxigênio, resultando em uma menor disponibilidade de sítios ativos, ou seja, a presença do óxido de cério inibe o recobrimento do metal com CO.

As energias de ativação aparente calculadas para os ensaios apresentados na figura 1, utilizando-se um intervalo de conversão entre 5 e 15 %, estão apresentadas na Tabela 1.

Os valores encontrados para o catalisador 1Cu10CA concordam com o valor da referência 10 de 21 kJ.mol⁻¹, o que sugere que a etapa limitante do processo de oxidação quando o óxido de cério está presente seja a ativação do oxigênio sobre o óxido de cério.

Tabela 1. Energias de Ativação.

	CO/O ₂ = 1/2,2	CO/O ₂ = 2/1	CO/O ₂ = 25/1
E _{ap} 1CuA (kJ/mol)	50	74	28
E _{ap} 1Cu10CA(kJ/mol)	27	27	25

As energias de ativação obtidas para os catalisadores 1CuA com oxigênio acima e abaixo da quantidade estequiométrica (CO/O₂ = 1/2,2 e 25/1) indicam que, para ambos os casos, o processo global de oxidação do CO apresenta uma limitação devida, provavelmente ao transporte de matéria na superfície do catalisador. Somorjai e Jernigan¹⁰ verificaram que a velocidade de reação de oxidação do CO é maior para o cobre metálico e diminui a medida que aumenta o estado de oxidação do cobre: Cu (0) > Cu (+1) > Cu (+2). As energias de ativação aparentes obtidas com misturas reativas com uma proporção molar de CO/O = 32/1, 9/1 e 2/1 foram de 38, 59 e 71 kJ/mol, respectivamente³. As diferentes energias de ativação obtidas indicam mudanças no mecanismo global da reação devidas principalmente ao estado de oxidação superficial do cobre, pois este está estritamente relacionado com a composição do gás. Estas diferenças nas energias de ativação aparente indicam distintas etapas limitantes da velocidade para cada um dos estados de oxidação do cobre. Estas etapas podem ser: (1) adsorção das espécies em distintos sítios ativos superficiais, (2) reação entre as espé-

cies adsorvidas na superfície do catalisador, (3) reação entre as espécies adsorvidas e a superfície do catalisador, (4) reação entre as espécies adsorvidas e a fase gás e (5) desorção das espécies superficiais do catalisador para a fase gás. Quando se utiliza um dos reagentes em excesso, é provável que a etapa limitante do processo global de reação seja a migração das espécies reativas na superfície do catalisador.

O aumento da atividade de oxidação para catalisadores com óxido de cério quando o CO está em excesso, sugere que ocorre um aumento da probabilidade da adsorção de moléculas de CO sobre a superfície do catalisador, traduzido por um aumento da pressão parcial do CO. O aumento do recobrimento dos centros ativos na superfície do catalisador, com a molécula de CO, aumenta a atividade de oxidação do catalisador 1Cu10CA. Os valores das energias de ativação aparente calculadas no caso do catalisador 1Cu10CA são muito similares e o tipo de mecanismo-centro ativo que opera é muito similar e não depende da relação CO/O₂. Portanto, podemos considerar que o mecanismo deva ser o mesmo e que em qualquer caso as diferentes reatividades observadas possivelmente deva-se a diferentes disponibilidades dos centros ativos para a obtenção das espécies ativas pelas interações do catalisador com a mistura reativa. A diminuição da velocidade de reação para o catalisador 1Cu10CA com menor relação CO/O₂ (oxigênio em excesso) deve estar relacionada com uma maior probabilidade de adsorção da molécula de O₂ devida a uma maior entalpia de adsorção das espécies de oxigênio ativas dificultando a adsorção do CO. O CO adsorve-se fracamente sobre o óxido de cério, salvo se este formar carbonatos, o que é pouco provável a baixas temperaturas. Entretanto, a entalpia de adsorção do CO sobre o cobre depende do estado de oxidação do metal. As diferentes energias de ativação aparentes calculadas para o catalisador 1CuA indicam distintos estados de oxidação do cobre em função da composição da mistura reativa. Para o caso do catalisador com óxido de cério o valor da energia de ativação obtida indica que o óxido de cério deve estabilizar o centro ativo do metal CeOx em um estado de oxidação que independe da composição da mistura reativa.

Ensaio de Redução a Temperatura Programada

Os perfis de consumo de H₂ para os catalisadores 1CuA, 3Cu10CA e 6Cu10CA, expressos por grama de cobre, estão representados na Figura 2A. Para o catalisador 1CuA, o pequeno consumo de H₂ centrado em 170°C deve-se à redução de entidades CuO_x que apresentam uma fraca interação com a alumina e estão localizadas na região central das partículas dispersas na superfície do suporte. O segundo máximo observado centrado a 300°C é devido a redução de uma fase superficial de CuAl₂O₄.

O perfil de consumo de H₂ para o catalisador 3Cu10CA apresenta um máximo centrado a 180°C e outro de maior intensidade centrado a 210°C. A presença do óxido de cério conduz a um deslocamento do primeiro máximo de consumo para uma temperatura superior à observada no catalisador 1CuA, ao mesmo tempo que aumenta a intensidade de consumo de H₂. Este fato sugere que o óxido de cério favorece a formação de espécies redutíveis, levando a um aumento da energia de ativação necessária para a redução destas entidades. A 300°C observa-se um máximo de consumo de H₂ de pequena intensidade atribuído a redução de espécies de CuAl₂O₄ como em 1CuA.

Devido ao aumento do conteúdo de cobre, a probabilidade de que ocorra a formação de espécies redutíveis aumenta, como pode ser observado para o catalisador 6Cu10CA. Para esses catalisadores, observa-se dois máximos de consumo de H₂ similares aos observados para o catalisador 3Cu10CA, mas deslocados para maiores temperaturas. Este deslocamento para temperaturas mais elevadas indica uma maior energia de ativa-

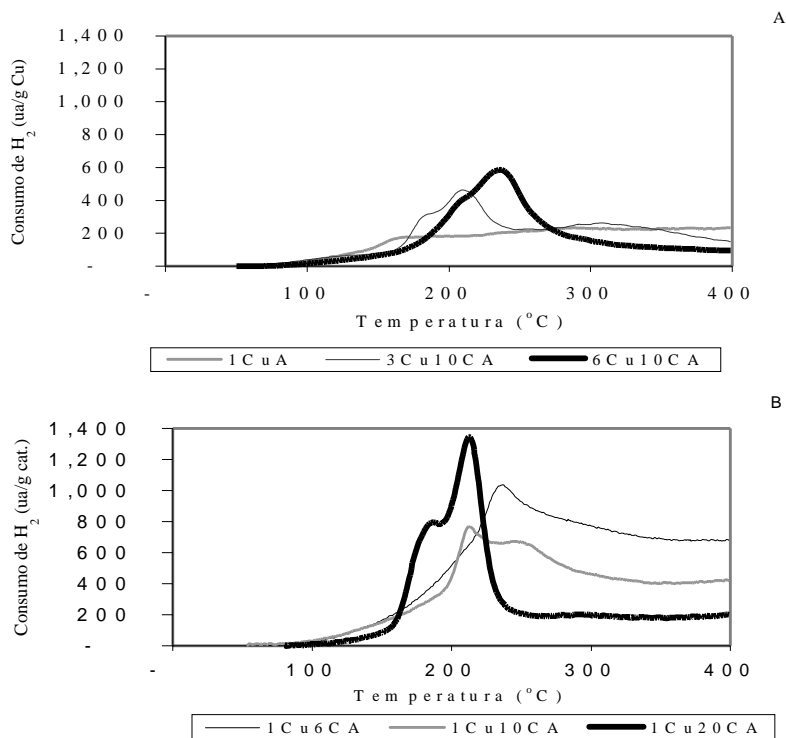


Figura 2. Ensaios de Redução à Temperatura Programada com H₂.

ção para redução destas espécies devido a um tamanho de partícula maior e, portanto menor dispersão do metal.

A Figura 2B apresenta o consumo específico de H₂ (por grama de cobre) para os catalisadores com o mesmo conteúdo de cobre (1%) e com variação do teor de óxido de cério. Para o catalisador 1Cu6CA, no qual predominam os agregados bi-dimensionais (2D-Ce)¹⁴, observa-se um máximo de consumo de H₂ bem definido centrado em 230°C. Podemos atribuir este máximo de consumo de H₂ a entidades de cobre sobre a alumina e em contato com os agregados bi-dimensionais do óxido de cério. Para o catalisador 1Cu10CA observa-se dois máximos de consumo de H₂ (210°C e 240°C) indicando a existência de duas espécies de cobre sobre a superfície do catalisador. O primeiro corresponde ao cobre sobre os agregados 2D-Ce e o segundo ao cobre localizado sobre a alumina e em contato com agregados do óxido de cério, localizados na interface entre a alumina e o óxido de cério. O catalisador 1Cu20CA apresenta também dois máximos de consumo de H₂, o primeiro centrado em 180°C e o segundo centrado em 210°C. Neste caso, observa-se um máximo de pequena intensidade centrado a 300°C atribuído a redução de espécies de cobre sobre a alumina. A medida que aumenta o conteúdo de óxido de cério, observa-se uma grande tendência a formação de entidades de cério tri-dimensionais (3D-Ce)¹⁴, diminuindo a dispersão do óxido sobre a alumina. Isto indica que o óxido de cério está mais homogêneo disperso no catalisador 1Cu10CA que no catalisador 1Cu20CA e que neste devem existir zonas do suporte nas quais a carga do óxido de cério é baixa.

O máximo de consumo de H₂ centrados em 180°C observado no catalisador 1Cu20CA pode ser devido à presença de entidades de cobre localizadas sobre o óxido de cério tridimensional (3D-Ce).

CONCLUSÃO

O processo de oxidação do CO em catalisadores com cobre/óxido de cério apresenta um mecanismo bi-funcional, no qual o oxigênio é ativado nas vacantes aniônicas na superfície do óxido de cério e monóxido de carbono adsorve-se sobre o co-

bre em um estado de oxidação mais alto, favorecido pela presença do óxido de cério. Como as espécies reativas encontram-se adsorvidas em centros ativos distintos, estas devem migrar até a interface para reagirem entre si. A etapa limitante para o processo de oxidação do CO em catalisadores com óxido de cério é a ativação do oxigênio na superfície do óxido de cério.

Os resultados de redução à temperatura programada indicam que a presença do óxido de cério aumenta a dispersão do cobre, aumentando o número de sítios redutíveis na superfície do catalisador. A maior dispersão do óxido de cério sobre a alumina, pelo método de umidade incipiente, obtêm-se para conteúdos do óxido próximos a 10%. Da mesma forma, a dispersão do cobre também diminui à medida que aumenta a carga do metal.

A atividade catalítica para a oxidação do CO é favorecida pela presença do óxido de cério. Este aumento de atividade deve-se a dois aspectos: o óxido de cério favorece a dispersão dos metais na superfície do suporte; o óxido de cério participa no processo de formação de espécies de oxigênio superficial ativas na oxidação da molécula de CO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERGS e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Harrison, B.; Diwell, A. F.; Hallet, C.; *Platinum Metal Rev.* **1988**, 32, 73.
- Serre, C.; Garin, F.; Belot, G.; Maire, G.; *J. Catal.* **1993**, 141, 1.
- Wei Liu; Flytzani-Stephanopoulos, M.; *J. Catal.* **1995**, 153, 304.
- Dow, W. P.; Wang, Y. P.; Huang, T. J.; *J. Catal.* **1996**, 160, 155.
- Dow, W. P.; Huang, T. J.; *J. Catal.* **1996**, 160, 171.
- Zhou, R. X.; Jiang, X. Y.; Mao, J. X.; Zheng, X. N.; *Appl. Catal., A* **1997**, 162, 213.
- Luo, M. F.; Zheng, X. N.; *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 1183.

8. Kundakovic, Lj.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; *J. Catal.* **1998**, *179*, 203.
9. Petrov, L. A.; Soria, J.; Conesa, J. C.; Coronado, J. M.; Martínez-Arias, A.; Cataluña, R.; Arcoya, A.; Seoane X. L.; *Catalysis and Automotive Pollution Control III* **1995**, *96*, 215.
10. Jernigan, G. G.; Somorjai, G. A.; *J. Catal.* **1994**, *147*, 567.
11. Nagase, K.; Zheng, Y.; Kodama, Y.; Kakuta, J.; *J. Catal.* **1999**, *187*, 123.
12. Martínez-Arias, A.; Cortés Coeberán, V.; Soria, J.; Marcilio, N. R.; Cataluña, R.; *Braz. J. Chem. Eng.* **1998**, *15*, 210.
13. Martínez-Arias, A.; Soria, J.; Conesa, J. C.; Seoane, X. L.; Arcoya, A.; Cataluña, R.; *J. Chem. Faraday Trans* **1995**, *91*, 1679.
14. Martínez-Arias, A.; Cataluña, R.; Conesa, J. C.; Soria, J.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 809.
15. Martínez-Arias, A.; Soria, J.; Cataluña, R.; Conesa, J. C.; Cortés, V.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **1998**, *116*, 591.
16. Cataluña R.; *Tese de Doutorado*; Universidad Politécnica de Madrid; 1995.
17. Holmgren, A.; Duprez, D.; Andersson, B.; *J. Catal.* **1999**, *182*, 414.