

UNIVERSIDAD: UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

NÚCLEO DISCIPLINARIO/COMITÉ ACADÉMICO/OTROS TEMAS: Desarrollo Tecnológico Regional: “Energías alternativas para un desarrollo sustentable”

TITULO DEL TRABAJO: **PURIFICACIÓN DE H₂ MEDIANTE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO.**

AUTOR(ES): Hernán Pablo Bideberripe.

CORREOS ELECTRÓNICOS DE LOS AUTORES: bideberripe@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: Purificación de H₂, Catalizadores soportados, PtSn- PtGe / Purificação de H₂, Catalisadores suportados, PtSn-PtGe.

INTRODUCCIÓN

Una manera de reducir el consumo de combustibles fósiles es lograr procesos de conversión de energía más eficientes que los que se usan actualmente.

En el caso de vehículos la situación se vuelve compleja, ya que se debe producir la suficiente fuerza motriz con equipos compactos y elevada autonomía, además de asegurar un fácil acceso al combustible con tiempo de recarga corto, ventajas de las que gozan los vehículos con motores de combustión interna usados en la actualidad.

En Argentina, un cambio paulatino hacia la era de los combustibles limpios, en lo que respecta a vehículos de motor, es posible usando como vector al gas natural, debido a la importante inversión privada en la construcción y explotación de estaciones de servicio de GNC vista en los últimos años. Del gas natural, principalmente compuesto por metano, puede obtenerse hidrógeno mediante el proceso de reformado u oxidación parcial. El hidrógeno es, uno de los combustibles mas usados en las eficientes (energéticamente hablando) celdas de combustible, y una de las principales opciones cuando hablamos de energías “limpias”.

De los diferentes tipos de celdas de combustible de H_2 que se han desarrollado, el más prometedor hasta el momento para ser utilizado en un vehículo es el de tipo PEM, pues son de tamaño y peso reducidos y trabajan a temperaturas relativamente bajas. La principal desventaja de este tipo de celdas es la necesidad de contar con un hidrógeno de muy alta pureza ya que trazas de CO (20 ppm) producen una disminución apreciable de la potencia entregada por la celda por adsorción del CO sobre los electrodos de Pt [1]. Cuando el H_2 proviene del reformado de gas natural la concentración de CO es alta por lo que es necesario purificarlo.

El tratamiento de los gases de salida del reformador se realiza por medio de la reacción de *Water Gas Shift* a alta y a baja temperatura, pero debido a impedimentos termodinámicos con esta reacción solo se llega a disminuir la concentración de CO hasta valores que varían entre 500 y 1000 ppm, cantidad muy superior a lo tolerado por las celdas de membrana polielectrolítica que es del orden de las 20 ppm. Por esto es necesario realizar un tratamiento posterior a la WGS. Una de las alternativas es recurrir a la reacción de metanación, pero esta conlleva un alto consumo de H_2 , otra que parece ser la más apropiada consiste en la oxidación selectiva de monóxido de carbono conocida con la sigla PROX, del inglés Preferencial Oxidation.

Para lograr que esta reacción sea eficiente, debe encontrarse un catalizador que promueva la reacción de oxidación de CO e inhiba la de formación de agua.

Diferentes investigadores de todo el mundo están estudiando el comportamiento de diversos catalizadores para esta reacción. Los más prometedores parecen ser:

Catalizadores a base de Au soportados sobre diferentes óxidos (MgO, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, zeolitas) , que presentan muy alta actividad a bajas temperaturas [2, 3]. La actividad de éstos depende del método de preparación utilizado, en general tienden a desactivarse y sufren una pérdida de selectividad por oxidación de hidrógeno a temperaturas mayores a 80°C [4].

Catalizadores a base de Cu y Ce soportados sobre CeO₂, los estudios presentaron buena actividad, pero los problemas referentes a la estabilidad y al control del estado de oxidación del cobre parecen no haberse superado. [5-8].

Catalizadores a base de metales nobles (Pt, Ru, Rh, Pd) soportados. Este grupo ha sido estudiado con más intensidad y se han preparado catalizadores basados en Pt, Ir, Ru, Rh, Pd, dispersados sobre distintos soportes entre los que se destacan SiO₂, Al₂O₃ USY y óxidos de Ce_xZr_(1-x)O₂.

Estos catalizadores han demostrado ser activos en la oxidación de CO a CO₂ aún a bajas temperaturas [9-12]. La adición distintos promotores (M': Sn, Ge, Fe) ha demostrado aumenta la actividad oxidante [13-15], lo que se adjudica a la presencia de sitios M'Ox en íntima interacción con el metal noble. Además la promoción de los catalizadores de platino y rodio por medio de metales alcalinos demostró un aumento del comportamiento catalítico. [16]

OBJETIVOS

En este trabajo se estudia el comportamiento para la reacción de oxidación selectiva de monóxido de carbono, de catalizadores monometálicos de platino soportados sobre γ -Al₂O₃, y de platino modificados con estaño y con estaño y potasio sobre el mismo soporte, además de platino modificado con germanio en SiO₂. El agregado de Sn, provoca modificaciones geométricas y electrónicas que inducen cambios en las propiedades catalíticas de la fase activa [17]. El Ge al igual que el Sn es considerado un metal inactivo siendo sus efectos similares a los producidos por el Sn. Ha sido reportado que el Ge puede incrementar la capacidad del Pt para quimisorber H₂ [18], otros estudios señalan una disminución de la actividad deshidrogenante del Pt mientras su capacidad de quimisorción de CO permanece casi constante [19].

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio de la actividad de los diferentes catalizadores fue llevado a cabo utilizando 50 mg de cada uno en un reactor convencional de flujo de 6 mm de diámetro interno a presión atmosférica entre temperaturas entre 50 y 250°C. La composición de los productos de reacción fue analizada en línea mediante un cromatógrafo Carlo Erba Fractovap serie 2150 con detector FID y un cromatógrafo Shimadzu GC 8A con detector TCD.

El cromatógrafo Carlo Erba fue empleado para analizar las concentraciones de CO y CO₂, previamente separados en una columna de Porapak 60/80 de 3m de longitud y 3 mm de diámetro interno a 30°C y usando H₂ como gas portador. Luego de esta separación los óxidos de carbono fueron metanizados en presencia de H₂ en un reactor de lecho fijo con Ni/γ-Al₂O₃ como catalizador a 450°C, de esta manera el CO y el CO₂ fueron determinados como picos de CH₄ por el detector FID.

El cromatógrafo Shimadzu fue utilizado para analizar los contenidos de N₂, H₂ y O₂ con una columna de tamiz molecular 4A de 3 m de longitud y 3 mm de diámetro.

El caudal total alimentado fue de 100 cm³/min con composiciones de 1% de CO, 0,5% de O₂, 8,6% de He, 74% de H₂ y 15,9 % de N₂ para los ensayos con oxígeno en proporción estequiométrica y de 1% de CO, 1,2% de O₂, 8,6% de He, 51,9% de H₂ y 37,3 % de N₂ para los ensayos con exceso de O₂.

Además de los ensayos con catalizador se fue realizado el ensayo en blanco, con el soporte (γ-Al₂O₃) únicamente para evaluar el aporte de la reacción no catalizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan gráficamente como conversión de CO (ecuación 1), versus la temperatura de reacción. Además, como en este caso la síntesis de agua está compitiendo con la reacción deseada, se muestran en forma gráfica la selectividad, calculada a partir del O₂ consumido con respecto al CO que ha reaccionado como se expresa en la ecuación 2.

Vale aclarar que los resultados deseados consistirían en una conversión de al menos 99,9% de CO con la mayor selectividad posible.

$$X(\%) = \frac{mol_{CO}^e - mol_{CO}^s}{mol_{CO}^e} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Sel(\%) = \frac{mol_{CO}^e - mol_{CO}^s}{2 \cdot (mol_{O_2}^e - mol_{O_2}^s)} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde

mol_{CO}^e	Moles de CO a la entrada del reactor
mol_{CO}^s	Moles de CO a la salida del reactor
$mol_{O_2}^e$	Moles de O ₂ a la entrada del reactor
$mol_{O_2}^s$	Moles de O ₂ a la salida del reactor

Ensayo en Blanco

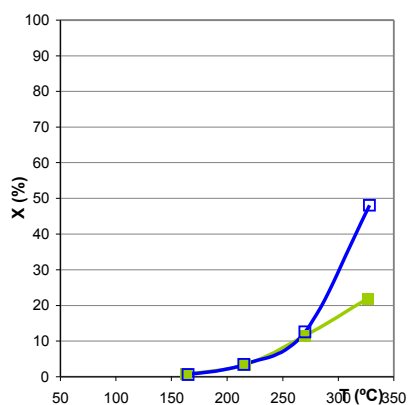


Figura 1a

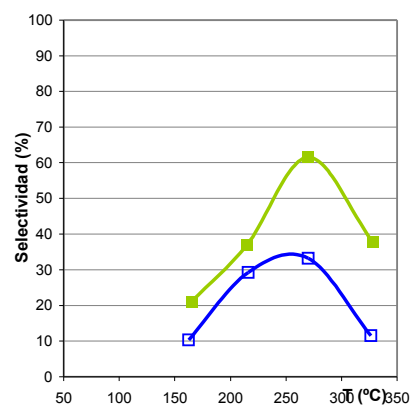


Figura 1b

En la figura 1a se representa la conversión de CO y en la 1b la selectividad de O₂, ambas como función de la temperatura de reacción, para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, con O₂ en proporción estequiométrica (—■—) y con O₂ en exceso (—□—) sobre Al₂O₃.

Ensayos catalíticos

En la tabla 1 se presenta la nomenclatura y la composición de los catalizadores que fueron utilizados.

Catalizador	Soporte	Composición fase activa
Pt	γ Al ₂ O ₃	1% Pt
PtSn	γ Al ₂ O ₃	0,6% Pt 1,1% Sn
PtGe	SiO ₂	1% Pt 0,9% Ge
PtSnK	γ Al ₂ O ₃	1% Pt 1,6% Sn 8,5%K

Tabla 1 Nomenclatura y composición de los catalizadores utilizados

Pt soportado sobre γ Al₂O₃

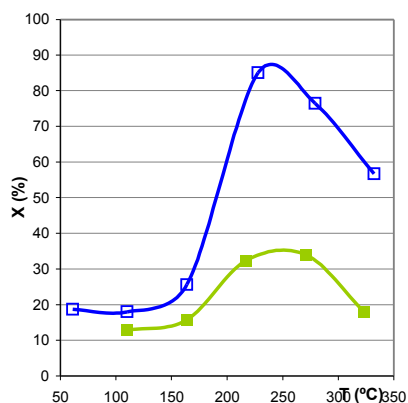


Figura 2a

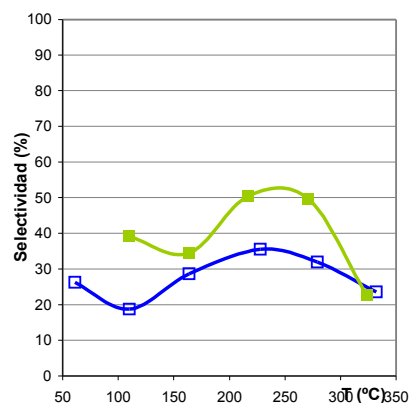


Figura 2b

En la figura 2a se representa la conversión de CO y en la 2b la selectividad de O₂, ambas como función de la temperatura de reacción, para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, con O₂ en proporción estequiométrica (—■—) y con O₂ en exceso (—□—) sobre Pt/γAl₂O₃.

PtSn soportado sobre γAl₂O₃

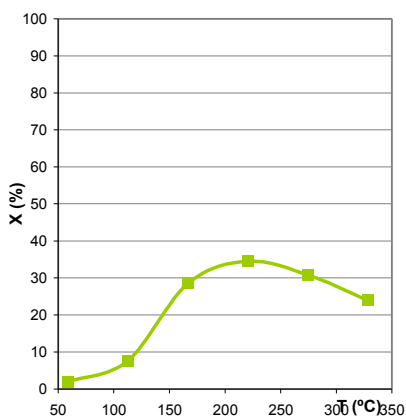


Figura 3a

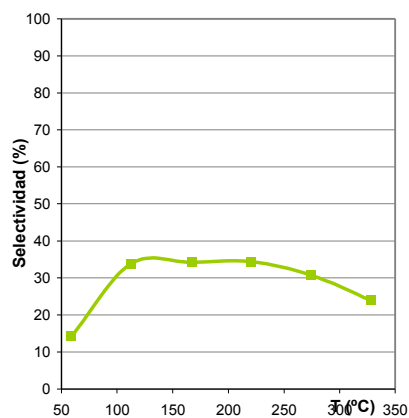


Figura 3b

En la figura 3a se representa la conversión de CO y en la 3b la selectividad de O₂, ambas como función de la temperatura de reacción, para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, con O₂ en proporción estequiométrica (—■—) sobre PtSn/γAl₂O₃.

PtGe soportado sobre SiO₂

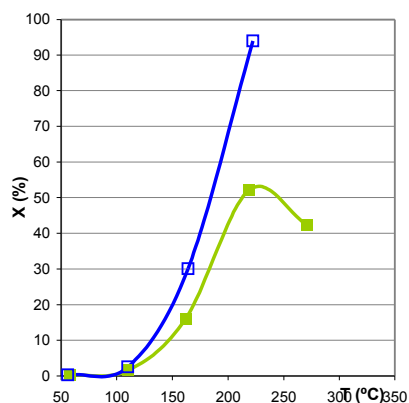


Figura 4a

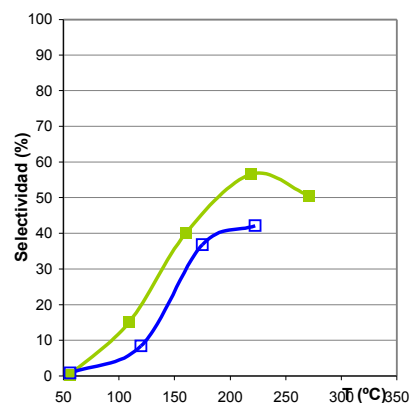


Figura 4b

En la figura 4a se representa la conversión de CO y en la 4b la selectividad de O₂, ambas como función de la temperatura de reacción, para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, con O₂ en proporción estequiométrica (—■—) y con O₂ en exceso (—□—) sobre PtGe/SiO₂.

PtSnK soportado sobre γ Al₂O₃

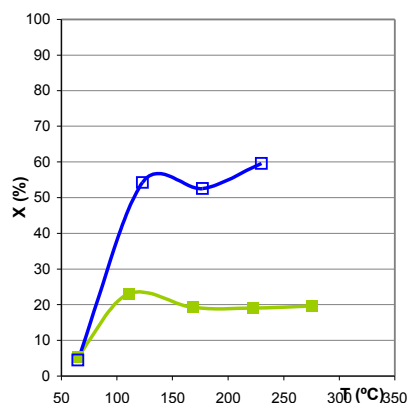


Figura 5a

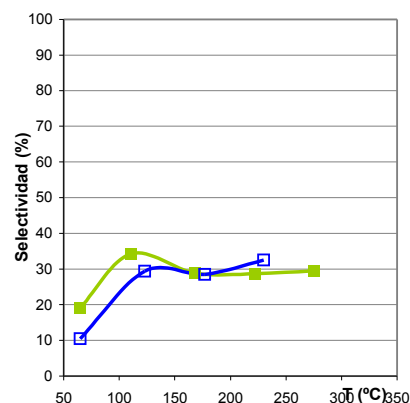


Figura 5b

En la figura 5a se representa la conversión de CO y en la 5b la selectividad de O₂, ambas como función de la temperatura de reacción, para la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, con O₂ en proporción estequiométrica (—■—) y con O₂ en exceso (—□—) sobre PtSnK/ γ Al₂O₃

En el ensayo en blanco a 270°C se llega a conversiones cercanas a 12% y a 330°C se supera el 20% para una composición próxima a la estequiométrica en O₂. Si se aumenta la concentración de O₂ en la alimentación se pueden lograr conversiones superiores al 40% a 330°C (figura 1a)

En cuanto a la selectividad (figura 1b), cuando se aumenta la concentración de O₂, esta disminuye, indicando que si bien se ha consumido una mayor cantidad de CO, el consumo de H₂ se ha incrementado en una proporción mayor. Además a temperaturas por encima de los 270°C, la selectividad de la reacción deseada comienza a disminuir.

Los resultados alcanzados indican que por encima de 250°C el aporte de la reacción no catalítica se hace importante. Por esta circunstancia los ensayos de actividad catalítica realizados a temperaturas superiores a 250°C no aportarán información significativa para el desarrollo de los catalizadores.

En los ensayos realizados con los diferentes catalizadores se observa, al igual que en el ensayo en blanco, que la conversión alcanzada es mayor cuando el O₂ es alimentado en exceso que cuando se alimenta en proporción estequiométrica, además en los tres primeros catalizadores (figuras 2a, 3a y 4a) se advierte un máximo en la conversión de CO que se encuentra entre los 220 y 270°C tanto para el ensayo con alimentación de O₂ estequiométrica como también en exceso, y a temperaturas por encima de las de este máximo las conversiones alcanzadas caen en algunos casos a valores menores a las alcanzados en el ensayo en blanco, mientras que a menores temperaturas la conversión con catalizador es mucho mayor que sin este. Este comportamiento no aparece para el PtSnK/γAl₂O₃ (figura 5a) que presenta el máximo a temperaturas mucho menores (entre 110 y 140°C), y luego de este pico se percibe una meseta en el ensayo con O₂ alimentado en proporción estequiométrica, mientras que en el ensayo con O₂ en exceso se puede observar un nuevo incremento.

Con respecto a la selectividad, cuando el O₂ alimentado está en proporción estequiométrica esta es mayor que cuando se alimenta en exceso, y al igual que la conversión presenta máximos a temperaturas similares.

Los máximos observados se deben probablemente a que por encima de 200°C comienza a ser apreciable la conversión debida a la reacción "Reverse Water Gas Shift" (RWGS) donde parte del CO₂ producido es nuevamente convertido en CO.

CONCLUSIONES

Los ensayos realizados sólo con el soporte indican que no es conveniente estudiar la actividad de los catalizadores a temperaturas mayores a 250°C, debido a que se hace importante el aporte de la reacción no catalítica.

Los catalizadores estudiados presentaron un comportamiento similar con picos de conversión de monóxido de carbono a temperaturas cercanas a los 250°C, a partir de la cual

comienza a disminuir notablemente, seguramente debido a la generación de CO por medio de la reacción RWGS.

Las conversiones alcanzadas crecen al aumentar la concentración de oxígeno suministrado, pero la selectividad disminuye de manera importante con el aumento de la concentración de este gas.

A pesar de no ser definitivos, los ensayos realizados sugieren que la adición de estaño y especialmente germanio a la composición de los catalizadores de platino, aumenta la actividad para la reacción en estudio, al igual que la utilización de sílice en lugar de alúmina como soporte, mientras que el agregado de potasio la penaliza.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico recibido para la realización del trabajo al CONICET por el subsidio otorgado mediante el Proyecto UNLP 11/1092 y a la ANPCYT por el subsidio otorgado mediante proyecto PICT 14-14122.

REFERENCIAS

- 1 A. Manasilp; E. Gulari, Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 17-25.
- 2 D. Trimm, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 1-11
- 3 Jiunn-Nan Lin, Jen-Ho Chen, Chih-Yang Hsiao, Yih-Ming Kang, Ben-Zu Wan Applied Catalysis B: Environmental 36 (2002) 19–29
- 4 V. Recupero, L. Pino, M. Cordaro, A. Vita, F. Cipiti and M. Laganà, Fuel Processing Technology 85 (2004) 1445-1452
- 5 Ching-Yeh Shiau, M.W. Ma and C.S. Chuang, Applied Catalysis A: General 301 (2006) 89-95.
- 6 J. B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang, Applied Catalysis A: General 232 (2002) 107-120.
- 7 J.-W. Park, J.-H. Jeong, W.-L. Yoon, H. Jung, H.-T. Lee, D.-K. Lee, Y.-K. Park, Y.-W. Rhee, Applied Catalysis A: General. 274 (2004) 25-32.
- 8 Per-Olof Larsson a, Arne Andersson Applied Catalysis B: Environmental 24 (2000) 175–192
- 9 F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 59-66.
- 10 A. Wootsch, C. Descorme, Daniel Duprez, Journal of Catalysis 225 (2004) 259-266.
- 11 A. Bourane, D. Bianchi, Journal of Catalysis 222 (2004) 499-510.

- 12 G. Avgouropoulos, T. Ioannides Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 77-86.
- 13 G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun¹, J.J. Spivey Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 601-611.
- 14 K. Grass, H. G. Journal of Catalysis 172 (1997) 446-452.
- 15 J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, Á. Szegedi, K. Lázár, S. Göbölös, Sándor Kristyán, Catalysis Today 73 (2002) 343-353.
- 16 S.-I. Ito, H. Tanaka, Y. Minemura, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Applied Catalysis A: General 273 (2004) 295-302
- 17 G. J. Siri, J. M. Ramallo López, M. L. Casella, J. L. G. Fierro, F. G. Requejo, O. A. Ferretti, Applied Catalysis: A: General 278 (2005) 239-249.
- 18 T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, Applied Catalysis A: General 314 (2006) 64-72.
- 19 V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau, a ser publicado.