

Purificación de H₂ mediante la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) utilizando catalizadores bimetálicos Pt-Fe/Al₂O₃

Hernán P. Bideberripe, Guillermo J. Siri y Mónica Laura Casella

Resumen

La utilización de H₂ como alimentación en celdas de combustible tipo PEM exige una concentración de CO en esa corriente por debajo de 10 ppm para un funcionamiento eficiente de las mismas. En este sentido, la oxidación selectiva del CO a CO₂ (CO preferential oxidation, CO-PROX) aparece como el camino más adecuado para purificar la corriente de hidrógeno generado por reformado.

En este capítulo, se presentan y discuten resultados de la actividad y selectividad de tres series de catalizadores de Pt soportados en γ -Al₂O₃ y modificados con Fe preparados usando diferentes metodologías: (i) el Fe se añade como promotor sobre un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃; (ii) el Fe es primeramente impregnado sobre el soporte γ -Al₂O₃, sobre el cual luego se deposita el Pt y (iii) catalizadores Pt-Fe soportados, preparados utilizando precursores de clústeres organometálicos obtenidos a partir de sales de Pt y Fe. Se emplearon diversas técnicas de caracterización para explicar la relación estructura-performance catalítica.

Palabras clave: Celdas de combustible; Hidrógeno; CO-PROX; Platino; Hierro; Catalizadores heterogéneos.

Abstract

The use of H₂ as a feed in PEM fuel cells requires a CO concentration in this stream below 10 ppm for efficient cell operation. In this sense, the most suitable way to purify the hydrogen stream generated by the reforming process seems to be the selective oxidation of CO to CO₂ (CO Preferential Oxidation, CO-PROX). This chapter presents and discusses the results of the activity and selectivity of three series of Pt catalysts supported on γ -Al₂O₃ and modified with Fe, prepared by different methods (i) by adding Fe as a promoter on a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst, (ii) by first impregnating Fe on the γ -Al₂O₃ support and then depositing Pt on it, and (iii) by supported Pt-Fe catalysts prepared using metal-organic cluster precursors obtained from Pt and Fe salts. Several characterization techniques have been used for the elucidation of the catalytic structure-performance relationship.

Keywords: Fuel cells; Hydrogen; CO-PROX; Platinum; Iron; Heterogeneous catalysts.

1.Introducción

La comunidad científica está preocupada por el cambio climático debido a la emisión de gases de efecto invernadero procedentes principalmente, de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) utilizados para la producción de energía y su aplicación en la industria, el transporte, la electricidad y la calefacción. El CO_2 es el principal gas de efecto invernadero, pero también contribuyen el metano, los óxidos de nitrógeno y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV). Sus principales consecuencias son el aumento de la temperatura global, del nivel del mar, de la concentración de gases nocivos, la acidificación de los océanos, la mayor frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos y el deshielo de las regiones polares.

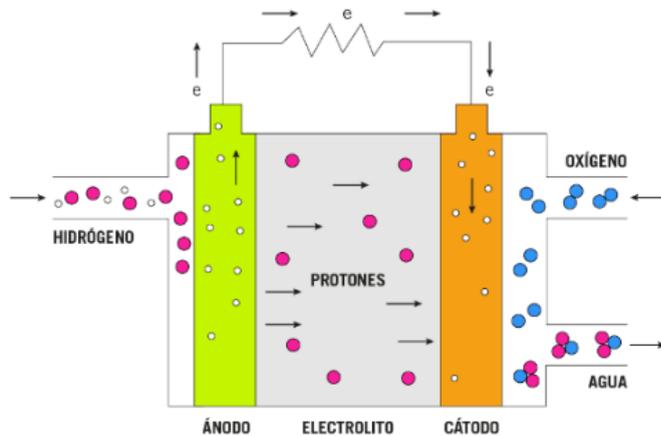
Se están estudiando métodos alternativos para obtener energía menos contaminante y más duradera, siendo las fuentes de energía renovables un punto clave. En este contexto, el H_2 es un vector energético estratégico y atractivo para descarbonizar los sectores responsables del calentamiento global, en particular en lo que se relaciona con la utilización de motores eléctricos alimentados con celdas de combustible, o "fuel cells" [1,2].

Las celdas de combustible son dispositivos que, mediante una reacción electroquímica entre un combustible y un comburente alimentados de forma continua a los respectivos electrodos, producen energía eléctrica. Estos equipos son capaces de aprovechar de manera más eficiente la energía química de los combustibles que los motores basados en ciclos termodinámicos [3,4]. Los principales tipos de pilas de combustible son las pilas de combustible alcalinas (AFC), las de membrana de electrolito polimérico (PEMFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC), todas ellas utilizan hidrógeno como combustible. Además, existen pilas de combustible de metanol directo (DMFC) que utilizan metanol como combustible [5].

Las temperaturas de funcionamiento de las pilas de combustible varían. Por ejemplo, MCFC y DMFC funcionan a temperaturas de entre 500 y 900°C, un valor alto en comparación con PAFC (180-220°C) y otras pilas de combustible (25-90°C). Estas temperaturas de funcionamiento hacen que sus aplicaciones sean diferentes. Las que operan a bajas temperaturas tienen aplicaciones a pequeña escala, como en vehículos, mientras que las demás pueden usarse en procesos de mayor escala comunes en la industria. De todas las pilas de combustible de baja temperatura una de las más prometedoras es la PEMFC debido a sus ventajas sobre otras pilas de combustible: una alta densidad de potencia, un arranque rápido y una eficiencia relativamente alta.

Como ilustración, en el Esquema 1 se muestra un diagrama de una celda PEMFC. El combustible hidrógeno se introduce continuamente en el compartimiento anódico donde se produce su oxidación liberando iones hidrógeno y electrones. Los electrones son forzados a moverse hacia el cátodo a través de un circuito externo, en tanto los iones hidrógeno se difunden a través de la membrana polielectrolítica hacia el cátodo. Por lo tanto, la membrana no sólo separa el ánodo del cátodo, sino que también actúa como un medio conductor de protones. En el cátodo se introduce el oxidante O_2 o aire. El oxígeno es reducido por los electrones procedentes del ánodo para formar O_2^- que se combinan con los H^+ para formar agua. Los productos finales de la reacción de la pila de combustible PEM son electricidad, agua y calor.

Debido a que actualmente la fuente más económica de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos de bajo peso molecular, y que nuestro país cuenta con una extendida red de distribución de gas natural con numerosas bocas de expendio instaladas, una opción atractiva consiste en una combinación de celdas de combustibles con un sistema de reformado compacto en el propio vehículo.



Esquema 1. Diagrama de una pila de combustible tipo PEM que muestra los diferentes componentes de la misma.

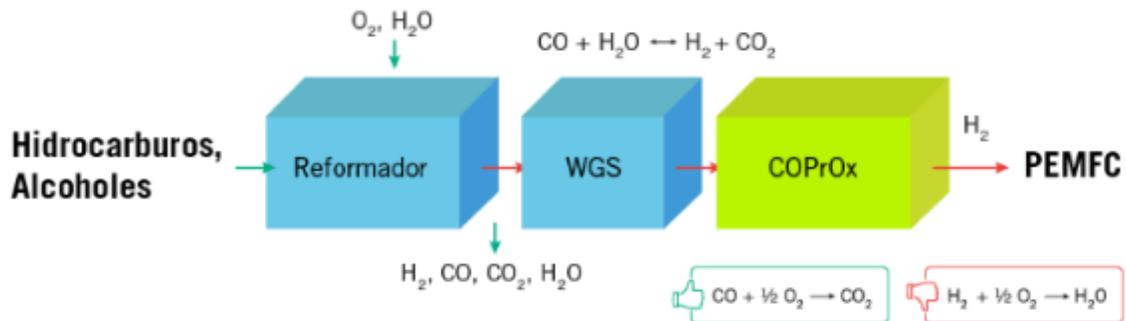
El problema que se presenta es que el hidrógeno, obtenido por este método, contiene una concentración del orden del 10% de CO. Este compuesto, a la temperatura de trabajo, se adsorbe fuertemente sobre los electrodos de las celdas de combustible tipo PEM que son de platino, lo que disminuye drásticamente la eficiencia de la celda. Este efecto genera la necesidad de disminuir la concentración de CO por debajo de las 10 ppm [6,7].

Para la purificación del hidrógeno, el gas efluente del reactor de reformado es tratado en una primera etapa por medio de la reacción de gas de agua WGSR ("Water Gas Shift Reaction"), la cual permite disminuir la concentración de CO a valores entre 0,1 y 1% [8], siendo necesaria luego una etapa de purificación con el fin de alcanzar las muy exigentes metas de contenido de CO. Entre las opciones para la segunda etapa de purificación se encuentran principalmente dos procesos catalíticos: la metanación y la oxidación selectiva (CO Preferential Oxidation CO-PROX) [6,8]. Esta última opción se considera como la más adecuada para la purificación de H₂ destinado a la alimentación de celdas de combustible tipo PEM en fuentes móviles.

A pesar de la aparente simplicidad de la reacción CO-PROX ($\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$), la complejidad puede aumentar fácilmente debido a reacciones secundarias, como la oxidación del hidrógeno ($\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$), y la reducción completa del CO a metano ($\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$).

El **Esquema 2** muestra un diagrama de flujo de un procesador típico de pilas de combustible tipo PEM con una etapa de purificación del hidrógeno mediante el proceso CO-PROX.

Debido a la importancia de la reacción CO-PROX en la cadena de producción de H₂, se han desarrollado y optimizado varios sistemas catalíticos con el objetivo de conseguir una alta actividad y selectividad a bajas temperaturas [9,10].



Esquema 2. Proceso de obtención y purificación de H₂ para alimentar una PEMFC.

Entre los catalizadores estudiados se destacan los basados en metales nobles, los cuales han sido estudiados intensivamente. Entre ellos, se han reportado investigaciones utilizando catalizadores basados en Pt, Ir, Ru, Rh, Pd y Au dispersos sobre varios soportes como SiO₂, Al₂O₃, USY, TiO₂ y óxidos mixtos de Ce y Zr [6,11-13]. Estos catalizadores resultan activos aún a bajas temperaturas en la oxidación de CO a CO₂, actividad que se ve mejorada mediante la adición de diferentes promotores, como Sn, Ge, Fe, K, Na, Co [8,14-16]. Entre estos promotores, el hierro ha sido intensamente estudiado para los catalizadores de metales nobles debido a su muy buena performance, especialmente en el intervalo de temperaturas de 80-120 °C. Korotkikh y Farrauto [17] publicaron el primer estudio sobre catalizadores de PtFe soportados para la reacción CO-PROX. Estos autores reportaron que, con el agregado de hierro, la conversión de CO a 90°C aumentaba significativamente de 13,2% al 68,0% con una relación estequiométrica O₂/CO y una velocidad espacial bastante alta (WHSV = 150 000 L g⁻¹ h⁻¹), pero la selectividad permanecía relativamente constante.

Watanabe y colab. [18] desarrollaron un catalizador de Pt-Fe/mordenita mediante un método de intercambio iónico cuya actividad fue muy superior a la de los catalizadores convencionales de Pt/Al₂O₃ y Pt/mordenita. Los autores lograron una eliminación completa de CO con una selectividad del 100% mediante la adición de una cantidad estequiométrica de O₂ a partir de un reformado simulado a 80-150°C con una alta velocidad espacial del gas (GHSV = ~80 000 h⁻¹). La composición del catalizador con la mejor performance fue de 4 % en peso de Pt y 2 % en peso de Fe soportado sobre la mordenita. También se han estudiado en esta reacción catalizadores de Pt-Fe/mordenita depositados en monolitos cerámicos [19,20] y espumas metálicas con resultados prometedores. [21,22]. En general, sólo unos pocos catalizadores descritos en la literatura mostraron una actividad en la oxidación de CO y una selectividad elevada a baja temperatura que es crítica para las condiciones de funcionamiento de la PEMFC.

En este capítulo, se presenta un estudio de catalizadores de platino y platino-hierro en polvo en términos de actividad y selectividad para la oxidación selectiva de CO. Se utilizaron diversas técnicas de preparación de los catalizadores bimetalicos, generando sistemas en los que el Fe se añade como promotor sobre un catalizador de Pt y otros en los cuales el hierro es primeramente impregnado sobre el soporte γ -Al₂O₃, sobre el cual

luego se deposita el Pt. Finalmente, también se utilizaron catalizadores Pt-Fe soportados, preparados utilizando precursores de clústeres organometálicos obtenidos a partir de K_2PtCl_4 y $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en relación estequiométrica. Se emplearon diversas técnicas de caracterización para explicar la relación estructura-performance catalítica.

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Para este estudio, se prepararon tres familias de catalizadores:

En la primera de ellas, denominada Pt/Al-FeX, inicialmente se modificó la alúmina empleada como soporte con Fe, y luego se depositó el Pt sobre este soporte modificado. La segunda familia se designó PtFeX/Al, y se obtuvo depositando Fe sobre un catalizador de Pt soportado sobre alúmina. Por último, se preparó una tercera familia de catalizadores obtenida a partir de complejos PtFe, que fue denominada PtFe(C)X/Al. En todos los casos, X simboliza la relación atómica Fe/Pt de cada catalizador.

Además, y a modo de comparación, fueron preparados y probados como catalizadores un catalizador monometálico de Pt soportado sobre alúmina (Pt/Al) y un soporte de alúmina modificado con Fe (Al-FeX).

2.1.1 Protocolo de preparación de los sistemas estudiados

Soporte: Se utilizó una $\gamma-Al_2O_3$ (Akso Chemie, $V_p = 0.63 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $S_{BET} = 266 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) la cual, previamente al depósito de los metales activos, fue calcinada en aire por un período de 4 h a 500°C con el fin de eliminar posibles impurezas orgánicas. A continuación, fue molida y tamizada para obtener partículas en el rango de malla entre 60 y 100 mesh.

Pt/Al-FeX: Sobre la $\gamma-Al_2O_3$ fueron depositadas diferentes cantidades de Fe a través del método de humedad incipiente utilizando soluciones acuosas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de concentración adecuada para obtener los valores de Fe deseados. El soporte y la solución fueron dejados en contacto durante 1 hora aproximadamente. Luego, el sólido fue secado a 120°C en estufa durante 24 horas y calcinado en aire a 300°C por 3 horas con el fin de transformar el nitrato en óxido de Fe.

A posteriori, se depositó sobre este sólido el platino mediante el método de intercambio iónico usando una solución de H_2PtCl_6 con la concentración adecuada para obtener 1 % Pt p/p. La solución fue dejada en contacto con el soporte por 24 horas, luego de las cuales fue separado el líquido sobrenadante. El sólido obtenido fue secado por otras 24 horas en estufa a 120°C , calcinado en aire a 500°C por 3 horas, y reducido con un caudal de $60 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ de corriente de H_2 a 500°C durante 2 horas. Luego de reducido, fue lavado con solución de NH_4OH de pH 10.4 y enjuagado con agua destilada hasta eliminar los iones cloruro, secado en estufa a 120°C por 24 horas, y nuevamente calcinado a 500°C en aire.

PtFeX/Al: El procedimiento de depósito de ambos metales activos (Pt y Fe) siguió los mismos pasos, pero en orden inverso. Primero fue depositado el Pt por intercambio iónico y sobre alícuotas de este sólido fue agregado Fe por impregnación a volumen de poro en diferentes concentraciones.

PtFe(C)X/Al: En estos catalizadores los metales activos fueron depositados mediante el uso de un complejo diseñado con la relación Fe a Pt deseada. Las soluciones de impregnación fueron preparadas a partir de una solución acuosa de K_2PtCl_4 y $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en

relación estequiométrica. La solución resultante fue mantenida en agitación térmica a temperatura ambiente durante 24 horas para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Al cabo de este tiempo se observó un cambio de color en la solución debido a la formación de un hexaciano complejo.

La denominación y la composición química de los diferentes sistemas preparados se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los catalizadores ensayados

Nomenclatura según el método de preparación			% Pt (p/p)	% Fe (p/p)	Relación atómica Fe/Pt
Fe sobre Al ₂ O ₃	Fe sobre Pt/Al ₂ O ₃	Depósito por complejos			
Pt/Al			1	0	-
Al-Fe200			0	5.73	-
Pt/Al-Fe005	PtFe005/Al	PtFe(C)005/Al	1	0.14	0.5
Pt/Al-Fe010	PtFe010/Al	PtFe(C)010/Al	1	0.29	1.0
Pt/Al-Fe020	PtFe020/Al	-	1	0.57	2.0
Pt/Al-Fe030	PtFe030/Al	-	1	0.86	3.0
Pt/Al-Fe050	PtFe050/Al	-	1	1.43	5.0
Pt/Al-Fe100	PtFe100/Al	-	1	2.86	10.0
Pt/Al-Fe200	PtFe200/Al	-	1	5.73	20.0

2.2 Caracterización del soporte y de los catalizadores

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ se obtuvieron con un equipo Micromeritics Accusorb 2100E desde -196°C hasta temperatura ambiente. Se aplicaron los modelos BET (Brunauer, Emmett y Teller) y BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para determinar el área superficial específica (S_{BET}) y el volumen de los poros (V_p), respectivamente.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (Temperature-Programmed Reduction, TPR) se llevaron a cabo en un sistema de flujo convencional construido en nuestro laboratorio. El caudal de gas reactivo (5% H₂ equilibrado con Ar) fue de 50 cm³min⁻¹ utilizando 50 mg de muestra. La temperatura se elevó a una velocidad de 10°Cmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 800°C. El consumo de hidrógeno se controló mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés).

La distribución del tamaño de las partículas metálicas se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM), utilizando un instrumento JEOL 100 CX. Las muestras fueron molidas y dispersadas por ultrasonido en agua destilada. Para determinar la distribución del tamaño de partícula se midieron más de 200 partículas de Pt a partir de micrografías tomadas directamente de la pantalla utilizando las imágenes de campo claro. El tamaño medio de partícula se obtuvo a partir de la siguiente expresión (diámetro promedio volumen-área):

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

En donde n_i es el número de partículas de tamaño d_i .

Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro marca Bruker modelo Equinox 55 equipado con un Laser de He/Ne y un detector: DTGS. Las medidas se registraron en el rango del infrarrojo medio (4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1}) con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.3 Ensayos de actividad

Las pruebas realizadas para comprobar la actividad catalítica en la reacción CO-PROX de cada uno de los catalizadores preparados, se realizaron en un reactor de vidrio de 6 mm de diámetro colocado en un horno eléctrico a presión atmosférica, y en el rango de entre 50 y 300°C. Se colocó una termocupla dentro del reactor, lo que permitió registrar la temperatura de reacción real. Otra termocupla estaba colocada en la pared del horno a modo de controlar la temperatura del reactor.

La reacción fue llevada a cabo sobre una muestra de 50 mg de catalizador alimentando un caudal total de 100 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de mezcla reactiva con composición 0.97 % CO, 8.71 % He, 0.49 % O₂, 15.85 % N₂ y 73.98 % H₂. En estas condiciones, el oxígeno se encuentra en proporción estequiométrica con respecto al CO considerando la reacción de oxidación de este último.

Antes de ser sometidas a los ensayos de actividad, las muestras de catalizador fueron reducidas *in situ*. Este tratamiento fue llevado a cabo con un caudal de 60 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de H₂ calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 500°C a razón de 10°Cmin⁻¹. Luego de esta reducción, el reactor fue enfriado manteniendo la corriente de H₂ hasta alcanzar 50°C, temperatura a partir de la cual fueron realizados los primeros ensayos de actividad catalítica. Los ensayos a diferentes temperaturas fueron realizados sobre una misma muestra de catalizador, comenzando desde las menores temperaturas en pasos de 50°C hasta llegar a la máxima temperatura. Luego de la serie de ensayos fue realizada una nueva medida a la temperatura en la que se obtuvo la máxima conversión a los fines de observar posibles desactivaciones.

Los gases de salida del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos de gases, uno equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) (Shimadzu GC-8A) y el otro con un detector de ionización de llama (FID) (Carlo Erba Fractovap serie 2150). El cromatógrafo con detector FID fue empleado para analizar las concentraciones de CH₄, CO y CO₂ presentes en la corriente efluente del reactor. La separación de estos productos fue

llevada a cabo usando H_2 como gas portador en una columna rellena con Porapak Q de 60/80 mesh cuya longitud y diámetro interno fueron de 3,6 m y 1/8", respectivamente, a temperatura constante de 30°C. Luego de la separación, pero previamente a entrar al detector, los compuestos CO y CO_2 , en presencia de H_2 (carrier), fueron metanizados haciendo uso de un reactor de lecho fijo con un catalizador de $Ni/\gamma-Al_2O_3$ a 400°C. De esta manera, la cantidad de CO y la de CO_2 fueron determinadas por el detector de llama a través de las áreas de los picos de CH_4 generados por la hidrogenación de cada compuesto.

El cromatógrafo con detector de conductividad térmica (TCD) fue empleado para analizar las concentraciones de H_2 , He , O_2 , N_2 y CO , los que fueron separados por una columna de tamiz molecular 5A de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro interno a 50°C utilizando Ar como gas portador.

A cada una de las temperaturas a la que fue evaluada la reacción fueron analizadas dos muestras con intervalos de media hora.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del soporte y de los catalizadores

Las propiedades texturales de la $\gamma-Al_2O_3$, uno de los soportes modificado con hierro (Al-Fe200) y uno de los catalizadores preparados (PtFe200/Al) tomados como representativos de todos los sistemas estudiados, fueron analizadas mediante sortometría de N_2 . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se ilustran en la Figura 1. Todas las muestras presentaron una isoterma de tipo IVa, de acuerdo a la clasificación de IUPAC, [23] correspondiente a sólidos mesoporosos. Una característica típica de estas isotermas es la meseta de saturación final de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). Las isotermas de tipo IVa presentan un ciclo de histéresis debido a que el ancho de los poros excede un cierto ancho crítico que, para la adsorción de nitrógeno a -196°C, comienza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm [24].

A partir de los datos de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas para las muestras seleccionadas se realizaron los cálculos de área específica y volumen de poros que se presentan en la Tabla 2. Estos resultados muestran que el agregado de 5.73 % de Fe sobre la alúmina (muestra Al-Fe200) provoca una disminución poco mayor al 10 % del área y del volumen de poros que presenta el soporte ($\gamma-Al_2O_3$), muy probablemente por bloqueo de una fracción de sus poros. La posterior adición de Pt al sistema (PtFe200/Al) no modifica sustancialmente estas características generando un sistema catalítico con un área superficial apropiada para su performance en la reacción en estudio.

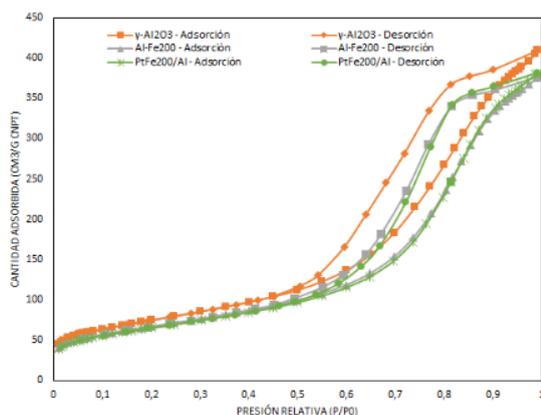


Figura 1 – Isotermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas para soporte $\gamma-Al_2O_3$, soporte modificado Al-Fe200 y catalizador PtFe200/A

Tabla 2. Área específica y volumen de poros

Catalizador	Área específica (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)
γ - Al_2O_3	266	0.63
Al-Fe200	237	0.58
PtFe200/Al	231	0.58

En la Figura 2 están representados los diagramas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura obtenidos de los ensayos de reducción a temperatura programada sobre muestras de catalizador monometálico Pt/A, soportes de alúmina modificados con Fe (Al-FeX), catalizadores PtFeX/Al, y catalizadores Pt/Al-FeX.

En el diagrama TPR del catalizador monometálico de platino (Figura 2a) se observan cuatro picos de consumo de hidrógeno. Los tres primeros, a 150, 270 y 430°C, corresponden a la reducción de especies de platino altamente dispersas con diferentes grados de interacción con el soporte (muy probablemente PtO_2). Debido a que los catalizadores fueron reducidos a 500°C y reoxidados antes de ser sometidos a pruebas TPR, y considerando que los oxicluros de platino se eliminan a 400°C en atmósfera de hidrógeno [25], su presencia en el catalizador es poco probable. El pico restante a 715°C corresponde a la reducción de iones Al^{3+} superficiales de la alúmina. [26]. Los perfiles TPR de los soportes modificados Al-Fe030 y Al-Fe200 (Figura 2a) muestran la presencia de tres picos. En la muestra de Al-Fe030 estos picos aparecen a 390, 490 y 670°C, mientras que para el soporte de Al-Fe200 se observan a 330, 500 y 580°C (hombro). Los dos primeros picos corresponden a la reducción de óxidos de hierro, y su presencia implica que la reducción se realiza en dos pasos. Resultados obtenidos por diferentes autores [27] muestran que las etapas de reducción de Fe_2O_3 sobre Al_2O_3 son, en primera instancia, una reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y luego de Fe_3O_4 a FeO. Aunque el FeO es una fase metaestable del óxido de hierro, estos autores sugieren que se estabiliza mediante el soporte debido a la fuerte interacción Fe- Al_2O_3 . El pico de consumo de hidrógeno a alta temperatura corresponde a la reducción de óxidos de Fe y Al^{3+} superficial en estrecho contacto. Comparando los picos de reducción de las muestras de Al-Fe030 y Al-Fe200 se observa que, al aumentar la cantidad de Fe, el pico correspondiente a la segunda etapa de reducción de óxido de hierro aumenta en mayor medida que el correspondiente a la primera etapa, lo que sugiere que en el soporte Al-Fe200 se deposita una gran proporción de hierro en forma de espinela (Fe_3O_4). Además, la adición de hierro a la alúmina provoca que el pico de reducción del Al^{3+} superficial se desplace a una temperatura más baja [26]. Esto sugeriría que existe una fuerte interacción entre el Al_2O_3 y el hierro depositado sobre los soportes modificados.

A partir de los perfiles de reducción de temperatura programada de los catalizadores PtFeX/Al (Figura 2b) se puede ver que el platino tiene una marcada influencia en la reducibilidad de estos sistemas. Los catalizadores con menor contenido de hierro muestran cuatro picos de consumo de hidrógeno a 165, 290, 510 y 710°C para la muestra de PtFe010/Al y a 195, 280, 440 y 678°C para PtFe030/Al. Es evidente un desplazamiento del máximo del primer pico hacia temperaturas más altas. Por otro lado, los dos picos de alta temperatura muestran un cambio hacia temperaturas más bajas, hecho consistente

con lo observado en los soportes de Al-FeX. Finalmente, también se observa un aumento significativo en el consumo de hidrógeno en la región de bajas temperaturas (hasta 350°C) dependiendo de la concentración de Fe. Los catalizadores PtFe200/Al y PtFe100/Al tienen diagramas TPR similares, con sólo dos picos de consumo de hidrógeno. La primera, a 180°C, corresponde a una fase de hierro que interactúa fuertemente con el platino. Para este pico, se puede observar que a medida que aumenta la carga de hierro en el catalizador el área del pico también aumenta, lo que indica una mayor cantidad de Fe en contacto estrecho con Pt. El segundo pico, a 460°C, corresponde a la reducción de Al⁺³ superficial en contacto íntimo con hierro. En este caso, se observa que el pico sufre un importante corrimiento hacia menores temperaturas.

En lo que respecta a los diagramas de consumo de hidrógeno de la serie de catalizadores Pt/Al-FeX (Figura 2c), el Pt/Al-Fe010 presenta tres picos a 175, 470 y 710°C. El aumento del consumo de H₂ con respecto al catalizador Pt/Al observado para el primer pico está indicando que parte del hierro se reduce junto con el Pt, evidenciando una interacción significativa entre los dos metales. Si se compara el consumo de H₂ del primer pico del Pt/Al-Fe010 con el análogo del catalizador PtFe010/Al, se observa que este pico es mayor para la muestra de Pt/Al-Fe010, evidenciando que la cantidad de Fe en estrecho contacto con Pt es mayor en este último caso. El segundo pico del catalizador Pt/Al-Fe010 puede asociarse con la reducción de los óxidos de hierro depositados en la alúmina [26], y el tercero a la reducción de los iones Al⁺³ superficiales. Pt/Al-Fe030 es el único de los catalizadores estudiados en cuyo diagrama TPR solo se observan dos picos de consumo de H₂, uno a 310°C y otro a 710°C. El primer pico se podría asignar a la reducción conjunta de óxidos de hierro y platino que tendría la composición de la aleación Pt₃Fe. El segundo pico de consumo de H₂ correspondería a la reducción de iones superficiales de Al⁺³ en estrecho contacto con el hierro. En los diagramas de TPR de los catalizadores Pt/Al-Fe100 y Pt/Al-Fe200 se pueden observar 4 picos de consumo de H₂. Los dos primeros, a 190°C y un pequeño hombro a 265°C, se registran en los diagramas de ambos catalizadores, mientras que el tercero y cuarto en el primero de los catalizadores se observan a 475 y 620°C, mientras que en el segundo sufren un corrimiento hacia menores temperaturas, observándose a 420 y 580°C. El primero de los picos correspondería a la reducción de fase de hierro interactuando fuertemente con Pt, también puede observarse que el área de este pico aumenta con la cantidad de Fe. El segundo pico es, probablemente, debido al corrimiento hacia menores temperaturas de la reducción de óxidos de la aleación Pt₃Fe. El tercer pico podría deberse a la reducción de espinelas. Es importante observar que en estos perfiles el pico asignado a la reducción de iones superficiales de Al⁺³ en estrecho contacto con Fe se desplaza a temperaturas más bajas a medida que aumenta la cantidad de hierro en el soporte, aunque no con tanta fuerza como en el caso de los catalizadores de la serie PtFeX/Al [26].

Las micrografías electrónicas de transmisión y el histograma de distribución de partículas para las muestras de Pt/Al-Fe030, PtFe030/Al y Pt/Al-Fe100 se muestran en la Figura 3, mientras que los valores de tamaño de partículas y la dispersión de platino (D) se resumen en la Tabla 3. El valor de D se calcula a partir de la distribución del tamaño de partículas de Pt obtenida de mediciones TEM mediante la siguiente ecuación [29], suponiendo partículas esféricas:

$$D = \frac{6M_{Pt}}{\sigma\rho_{Pt}} \left(\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \right)$$

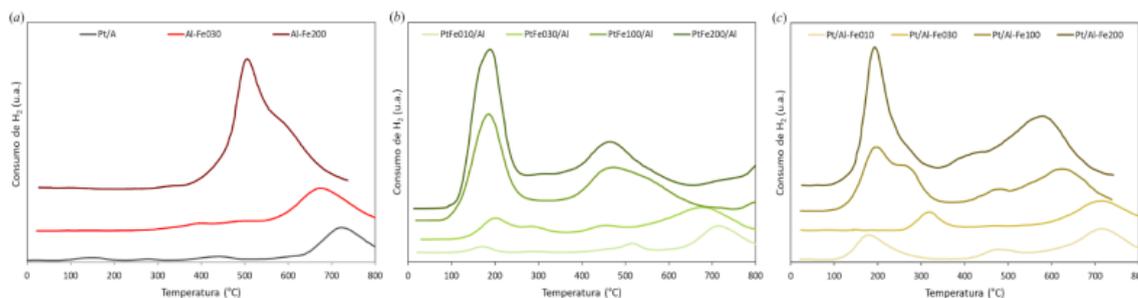


Figura 2. Diagramas de consumo de H₂ en función de la temperatura del catalizador Pt/A y soportes de alúmina modificados con Fe (a), catalizadores PtFeX/Al (b) y Pt/Al-FeX (c)

donde M_{Pt} y ρ_{Pt} son la masa molar y la densidad de Pt, respectivamente; n_i es el número de partículas con un diámetro d_i , σ es el área ocupada por 1 mol de Pt en la superficie ($3,75 \times 10^4$ m²/mol).

Tabla 3. Tamaño de partícula metálica obtenida por TEM y dispersión de Pt calculada a partir de ella

Catalizador	d (nm)	D Pt
Pt/Al-Fe030	2.21	0.66
PtFe030/Al	3.28	0.44
Pt/Al-Fe100	2.32	0.63

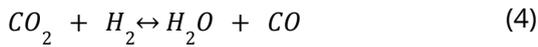
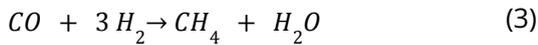
Los datos obtenidos muestran que la secuencia de impregnación afecta el tamaño de las partículas de Pt. Así, el catalizador Pt/Al-Fe030 tiene partículas de Pt de menor tamaño que el PtFe030/Al. Se puede observar también que, para el mismo método de preparación, en los Pt/Al-Fe030 y Pt/Al-Fe100 la distribución de tamaños de partícula de Pt no cambia apreciablemente a pesar de la diferencia en el contenido de Fe depositado al soporte.

En concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo, se ha reportado que depositando Pt sobre soportes modificados con Fe se obtienen tamaños de partículas de Pt menores [30].

3.2 Ensayos de Actividad

Como ya se ha mencionado, el proceso PROX consiste en la oxidación selectiva de CO (ec. (1)) inhibiendo al mismo tiempo la reacción de oxidación de H₂ (ec. (2)), de manera de obtener una composición adecuada para la alimentación de la pila de combustible tipo PEMFC. Por otra parte, pueden tener lugar paralelamente reacciones indeseadas que

consumen H_2 y además, en el caso de reacción del gas de agua inversa, (Reverse Water Gas Shift RWGS) (ec. (4)) parte del CO_2 formado reacciona para generar CO nuevamente.



Cabe destacar que en los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo no se detectó CH_4 , lo que indica que los catalizadores aquí empleados no promueven la reacción de metanación (ec. (3)).

El comportamiento catalítico para este sistema puede definirse en función de las variables que se expresan en el siguiente conjunto de ecuaciones:

Conversión de CO	Conversión de O_2	Selectividad de O_2 a CO_2
$X_{CO} = \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{salida}}{[CO]_{entrada}}$	$X_{CO} = \frac{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{salida}}{[O_2]_{entrada}}$	$X_{CO} = \frac{1}{2} \frac{[CO]_{entrada} - [CO]_{salida}}{[O_2]_{entrada} - [O_2]_{salida}}$

Como el O_2 se consume en dos reacciones paralelas (ecuaciones (1) y (2)), la selectividad se define como la cantidad de O_2 consumida para convertir CO en CO_2 dividida por la cantidad total de O_2 consumida.

En primer lugar, se realizaron medidas de actividad utilizando el soporte modificado Fe200/Al. Con este sistema se observó que recién a temperaturas por encima de los $250^\circ C$ comienza a visualizarse conversión de CO, mientras que la conversión de O_2 alcanza valores cercanos al 50%. Esta situación deriva en selectividades de CO_2 muy bajas. En ensayos llevados a cabo a temperaturas de aproximadamente $320^\circ C$ se alcanzó una conversión de CO cercana al 7%, consumiendo la totalidad de O_2 que fue alimentado al reactor.

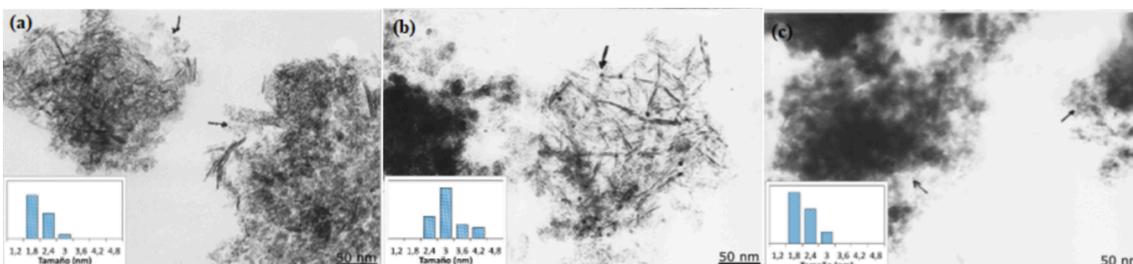


Figura 3. TEM y el histograma de distribución de tamaños de partículas para Pt/Al-Fe030 (a), PtFe030/Al (b) y Pt/Al-Fe100 (c)

En las Figuras 4 y 5 se grafican los resultados de actividad catalítica de las series Pt/Al-FeX y PtFeX/Al, respectivamente. Se ha incluido, además, la conversión de CO (a) y la selectividad de O₂ (b) del catalizador monometálico Pt/Al, en función de la temperatura de reacción. La oxidación de CO en este catalizador es un proceso de varios pasos que obedece a un mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood en un solo sitio, donde CO, H₂ y O₂ compiten por la superficie del metal noble. El CO se adsorbe termodinámicamente más fuertemente en el metal noble que el H₂ o el O₂. Por este motivo, a bajas temperaturas (por debajo de 100°C) el CO se adsorbe en casi toda la superficie del platino impidiendo que otras especies lo hagan. Se puede decir que el CO presenta un efecto inhibitor a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, alrededor de 115°C, comienza la desorción de CO dejando sitios libres donde pueden absorberse O₂ e H₂. Así comienza la reacción. Un aumento adicional de la temperatura produce una mayor desorción de las moléculas de CO, lo que resulta en una mayor conversión de la reacción. A 220°C se alcanza la máxima conversión y selectividad para la reacción PROX con el catalizador monometálico. Más allá de esta temperatura, la adsorción de H₂ se vuelve importante y pueden tener lugar reacciones secundarias: la RWGS y la oxidación de H₂, ambas conduciendo a una disminución en la conversión y selectividad del CO [8,31].

A continuación, se analizó el comportamiento de la serie de catalizadores Pt/Al-FeX. Como puede verse en la Figura 4, el catalizador que presentó la mejor performance fue el Pt/Al-Fe030 a 115°C. En este caso, alcanzó un 73% de conversión de CO con una selectividad de igual magnitud. También, se observó que a medida que se aumentaba la cantidad de Fe agregado sobre el soporte la conversión de CO alcanzada disminuye de manera apreciable, esto es especialmente notorio a temperaturas entre 100 y 250°C. Esto puede deberse a una migración de Fe sobre los cristales de Pt que disminuyen la superficie activa a la adsorción de CO.

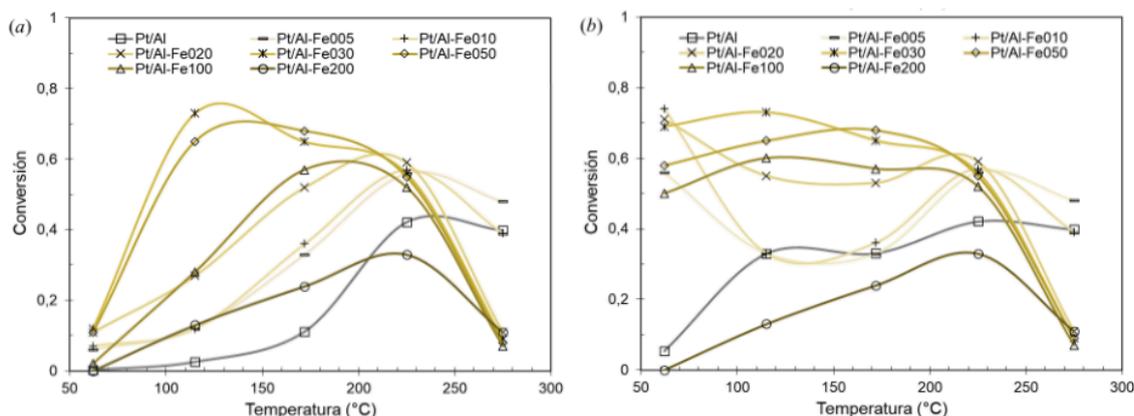


Figura 4 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores Pt/Al-FeX.

Con respecto a la selectividad de O₂ a la reacción de oxidación de CO, como puede observarse en la Figura 4b, el máximo se desplaza a mayores temperaturas a medida que la cantidad de Fe agregado al soporte se incrementa, siendo la máxima selectividad alcanzada (74%) a la menor temperatura de ensayo utilizando el catalizador con igual carga atómica de Fe y Pt.

En los catalizadores con relaciones Fe/Pt superiores a 3, a temperaturas por encima de 115°C, la conversión de O₂ es completa. Es por esto que, como la relación O₂/CO alimentada es la estequiométrica, los valores de selectividad coinciden con los de conversión. Este comportamiento puede deberse a que, a altas temperaturas, la interacción CO/Pt decae más fuertemente que la correspondiente a la del H₂/Pt, favoreciendo la reacción de formación de agua.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos con menores relaciones Fe/Pt que el más activo (Pt/Al-Fe005, Pt/Al-Fe010 y Pt/Al-Fe020) por debajo de los 220°C, se ve que las curvas de conversión tienen una forma similar a las del catalizador monometálico Pt/Al, pero desplazadas a mayores valores. En particular, el catalizador con mayor carga de Fe (Pt/Al-Fe200) presenta un desempeño por debajo del monometálico a temperaturas de reacción mayores a 220°C. También, es posible ver que todos aquellos catalizadores con relaciones Fe/Pt mayores a 1 presentan una pronunciada caída en los niveles de conversión alcanzada a temperaturas por encima de 270°C, temperatura a la que fueron alcanzados valores similares y mucho menores que con el catalizador monometálico. Este fenómeno puede deberse a que a altas temperaturas la presencia de mayores cantidades de Fe en contacto con Pt promueve la reacción RWGS.

En la Figura 5 se presenta el comportamiento de los catalizadores de la serie PtFeX/Al. Está ampliamente reportado en la literatura que cuando se añaden ciertos promotores de metales de transición, por ejemplo Co, Sn, Fe a catalizadores de platino, la cinética de la reacción PROX puede explicarse mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no competitivo con dos tipos de sitios activos [8,9,31]. El primer tipo de sitio activo está formado por los metales promotores y en ellos el oxígeno se adsorbe y se disocia. Así, en este estudio, el Fe actuaría activando el oxígeno. El segundo tipo de sitios activos los proporciona el platino: como en el caso del catalizador monometálico, el CO se adsorbe en su superficie (aunque con menos fuerza debido a la modificación de la superficie por la presencia de Fe) y luego reacciona con los átomos de oxígeno disociados.

Los datos presentados en la Figura 5 muestran que, a 60°C, cualquiera que sea el catalizador, la reacción alcanza una conversión del 25% como máximo. Luego, se produce un aumento para casi todos los catalizadores con una conversión máxima para temperaturas de reacción de alrededor de 200°C. Puede concluirse que hay efecto beneficioso de la adición de hierro con respecto al catalizador monometálico de Pt. Entre los catalizadores bimetálicos, aquellos con mayor actividad fueron el PtFe005/Al y el PtFe010/Al, con los que, a 225°C, se alcanzaron valores de conversión cercanos al 50% con igual magnitud de selectividad a CO₂.

También se puede ver que, a temperaturas menores a 170°C, los catalizadores PtFe010/Al y PtFe020/Al presentaron un comportamiento muy similar siendo, en ese rango, los más activos de la serie. Se visualiza además que aquellos catalizadores con mayores cargas de Fe que el PtFe020/Al fueron menos activos a la reacción estudiada, disminuyendo esta actividad con el incremento de la carga de Fe. Este hecho podría asignarse a que la alta proporción de Fe bloquea un número sustancial de sitios activos, disminuyendo la actividad del catalizador.

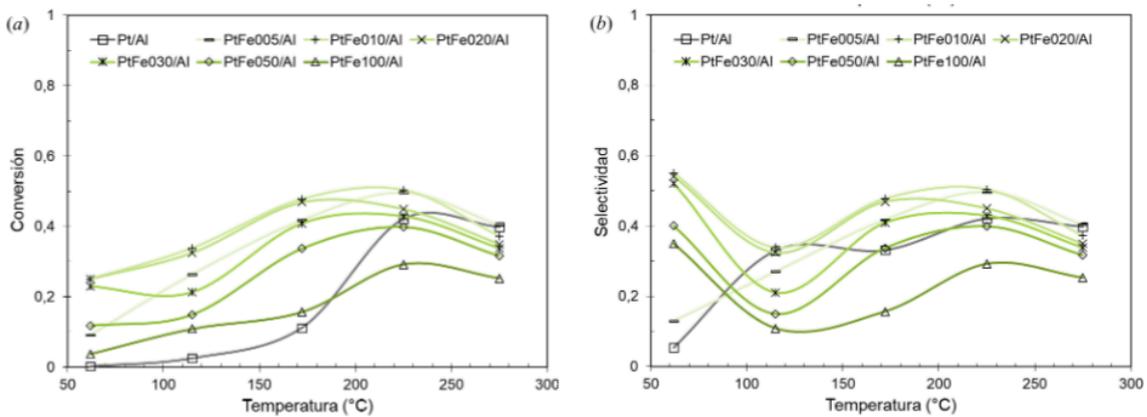
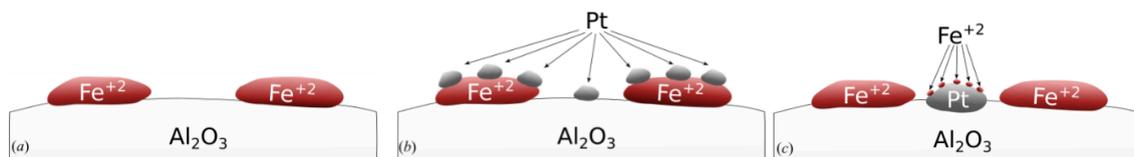


Figura 5 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores PtFeX/Al.

Comparando estos resultados con los obtenidos en los ensayos utilizando la serie de catalizadores PtFeX/Al es posible observar que los catalizadores más activos de la serie PtFeX/Al tienen una menor carga de Fe. Además, la máxima conversión alcanzada tuvo valores sustancialmente menores y fueron logradas a mayor temperatura. Esto puede deberse a que el Fe depositado luego del Pt cubriría parte de los cristales de este último, e inhibiría sitios activos para la adsorción de CO. En general, la actividad de los PtFeX/Al es menor que la obtenida con los Pt/Al-FeX a igual temperatura y relación de Fe/Pt. La temperatura a partir de la cual el consumo de O₂ es total, aún para catalizadores con poca carga de Fe es de 115°C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se propone un posible modelo de los sitios activos y la migración de Fe en cada una de las dos series de catalizadores analizados, la cual se grafica en el Esquema 3.



Esquema 3. Posible modelo de los sitios activos en el soporte Al-FeX (a) y catalizadores Pt/Al-FeX (b) y PtFeX/Al (c)

3.3. Catalizadores PtFe(C)X/A

El uso de estructuras moleculares bien definidas como precursores de catalizadores presenta importantes ventajas a la hora de preparar catalizadores de forma controlada, brindando información acerca del número de átomos implicados en los ensamblajes que constituyen los sitios activos y proporcionando información fiable sobre la naturaleza de los mismos, lo que redundaría en una explicación confiable del mecanismo de reacción catalítica a escala molecular [32 y referencias allí citadas]. Las sales complejas dobles de metales de transición (compuestos de coordinación formados por un catión complejo de un metal y un anión complejo de otro metal) presentan una serie de ventajas como precursores de catalizadores, a saber: los metales se "mezclan" a nivel molecular, lo que permite la formación en un solo paso de aleaciones y compuestos intermetálicos tras la

descomposición de la sal, la estequiometría de un complejo precursor determina la composición de los productos polimetálicos y permiten la posibilidad de preestablecer la composición exacta de las fases y la morfología de las nanopartículas de aleación variando las condiciones de descomposición [33]. En este trabajo se estudió la actividad en la reacción CO-PROX de catalizadores bimetálicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados utilizando complejos PtFe obtenidos por reacción directa de soluciones acuosas de K_4PtCl_4 y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon dos catalizadores conteniendo una relación atómica Pt:Fe 1:1 ó 2:1. En la Figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de una muestra de PtFe(C)010/Al del complejo ferricianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) y del complejo ferrocianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

En el espectro FTIR del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y del catalizador PtFe(C)010/Al (Figura 6) se pueden observar las bandas características de los grupos CN; esto indica que la estructura del complejo se mantiene luego de la impregnación sobre el soporte. Sin embargo, comparando la posición de las bandas en el espectro del catalizador con las bandas de los complejos, se puede deducir que el Fe se encuentra como Fe(II) ($2040\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$) y como Fe(III) ($2120\text{-}2140\text{ cm}^{-1}$), indicando una leve oxidación de los reactivos de partida. En la Figura 7 están representadas las actividades y selectividades alcanzadas en función de la temperatura de reacción utilizando los catalizadores preparados mediante esta metodología en la reacción CO-PROX.

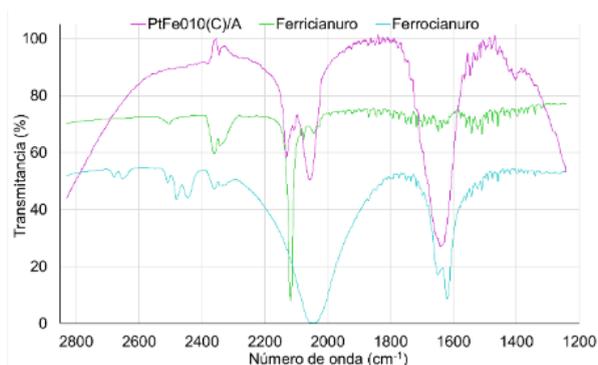


Figura 6 - Espectro FTIR del PtFe(C)010/Al, complejo ferricianuro y ferrocianuro

Sí bien las conversiones alcanzadas a 172°C con estos catalizadores son similares (aproximadamente 56%), la actividad del catalizador con menor carga de Fe resulta ser más sensible a la temperatura disminuyendo rápidamente en los ensayos a temperaturas mayores y menores. En cambio, el catalizador de mayor carga de Fe muestra un aumento de la actividad a 225°C , donde alcanza su máximo.

La selectividad de O_2 a CO_2 en el PtFe(C)005/Al es mayor que la del PtFe(C)010/Al, siendo a la menor temperatura de ensayo de aproximadamente 75% pero cayendo rápidamente a 115°C , mientras que en el catalizador con igual carga atómica de Fe que Pt se mantiene entre 54 y 60% en un amplio rango de temperaturas.

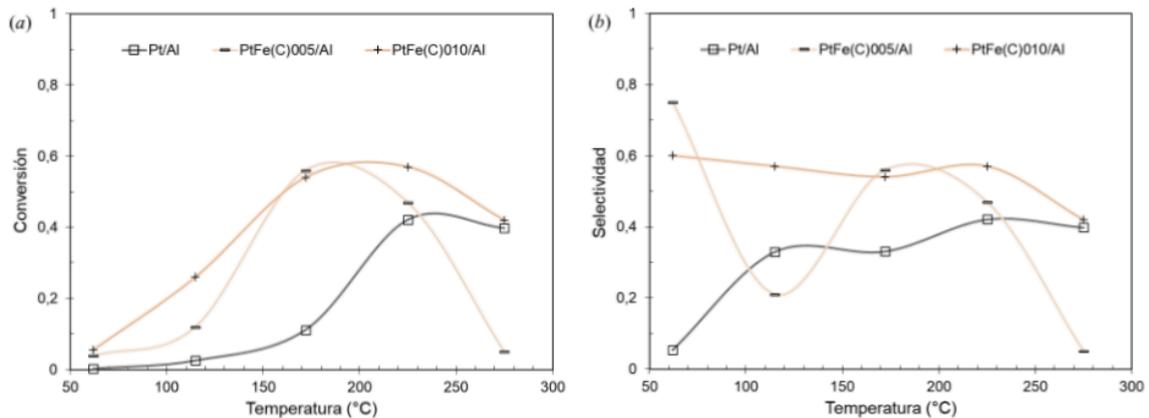


Figura 7 - Conversión de CO (a) y selectividad a CO₂ (b) en función de la temperatura de reacción para catalizadores PtFeC.

3.4. Comparación de los catalizadores más activos

A modo de comparación, en la Tabla 4 se muestran los resultados condensados de los catalizadores más activos y en la Tabla 5 la de los catalizadores más selectivos de cada una de las series estudiadas. El catalizador que presentó la mayor actividad fue el Pt/Al-Fe030, alcanzando la máxima conversión a menor temperatura que los mejores catalizadores de las otras series. En todos los casos se observa que cuando se alcanza la mayor actividad, ésta viene acompañada del consumo total de O₂.

En cuanto a los catalizadores más selectivos, independientemente del modo de preparación, las mayores selectividades fueron alcanzadas con los catalizadores bimetalicos con menores cargas de Fe y a las menores temperaturas de ensayo. Esto último es debido a que a bajas temperaturas la reacción de formación de agua tiene poca influencia, y a que el equilibrio termodinámico de la RWGS se encuentra desplazado hacia la izquierda. Los catalizadores más selectivos resultaron ser el preparado por impregnación de Pt sobre la alúmina modificada con Fe y el obtenido por impregnación de un complejo.

En la Tabla 6 se resumen los valores de máxima conversión de CO alcanzados con los catalizadores con menor carga de Fe de cada serie, y las condiciones de temperatura en la que fueron registrados. Se observan valores de conversión similares, pero la temperatura a la que fueron alcanzados con el catalizador preparado por medio de complejos es menor a las de los catalizadores de igual carga de Fe sintetizados por otros métodos.

La repetición de las determinaciones de actividad en las condiciones de máxima conversión para cada catalizador, luego de completar la secuencia de ensayos, mostró valores similares; esto evidencia que los mismos no sufren una desactivación apreciable.

Tabla 4. Conversiones y selectividades de los catalizadores más activos para cada modo de preparación.

	Pt/Al	Pt/Al-Fe030	PtFe010/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima conversión	225°C	115°C	225°C	169°C

Conversión máxima	42%	73%	50%	56%
Selectividad	42%	73%	50%	56%

Tabla 5 . Conversiones y selectividades de los catalizadores más selectivos para cada modo de preparación.

	Pt/Al	Pt/Al-Fe010	PtFe010/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima selectividad	225°C	62°C	62°C	62°C
Conversión	42%	7%	25%	4%
Selectividad máxima	42%	74%	55%	75%

Tabla 6. Comparación de la actividad de catalizadores con relación atómica Fe/Pt de 0,5 según el método de preparación.

Nomenclatura	Pt/Fe005-Al	PtFe005/Al	PtFe(C)005/Al
Temperatura de máxima conversión	225°C	225°C	169°C
Máxima conversión	56%	50%	56%
Selectividad de O ₂ a CO ₂	56%	50%	56%

Conclusiones

Los catalizadores preparados mediante distintos métodos de adicionar Fe dieron como resultado conversiones de CO diferentes a iguales condiciones de reacción y carga de Fe.

Para un mismo método de preparación, la carga de Fe influyó fuertemente en los valores de conversiones alcanzados a iguales condiciones de reacción.

A igual temperatura y carga de Fe, la serie de catalizadores Pt/Al-FeX alcanzó mayores conversiones de CO que los de la serie PtFeX/Al.

En todas las series de catalizadores la máxima conversión fue alcanzada con valores intermedios de carga de Fe.

Todos los catalizadores presentaron temperaturas de máxima conversión de CO. Esto podría deberse a la reacción RWGS que se ve favorecida termodinámicamente hacia la formación de CO y H₂O a altas temperaturas, y/ o a que la interacción CO/Pt decae más fuertemente que la correspondiente a la del H₂/Pt, favoreciendo la reacción de formación de agua.

Los catalizadores preparados por impregnación de complejos FePt mostraron un mejor comportamiento catalítico que los preparados por impregnaciones sucesivas manteniendo la misma composición, lo que evidencia la necesidad de lograr una buena interacción entre los dos metales.

Los catalizadores ensayados no mostraron evidencia de desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UNLP, CONICET y Agencia i+D+i.

Referencias

- [1] Y. Manoharan, S. E. Hosseini, B. Butler, H. Alzahrani, B. T. Fou Senior, T. Ashuri, J. Krohn, "Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect", *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 2296-2313, 2019, doi: 10.3390/app9112296.
- [2] M.A. Aminudin, S.K. Kamarudin, B.H. Lim, E.H. Majilan, M.S. Masdar, N. Shaari, "An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 11, pp. 4371-4388, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
- [3] X. Li, "Thermodynamic Performance of Fuel Cells and Comparison with Heat Engines", in *Advances in Fuel Cells*, K.-D. Kreuer, Tim Zhao, Trung Van Nguyen, Eds., Netherlands: Elsevier Science, 2007, pp. 1-46
- [4] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 6, no. 3, pp. 297-306, 2002.
- [5] H. Mohammed, A. Al-Othman, P. Nancarrow, M. Tawalbeh, M. El Haj Assad, "Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency", *Energy*, vol. 172, pp. 207-219, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.105.
- [6] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, "Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts", *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 1165-1178, 2012, doi: 10.1021/cs200418w.
- [7] R. M. Antoniassi, A. P. Machado, A. R. N. Paiva, C. M. S. Queiroz, J. M. Vaz, E. V. Spinacé, J. C. M. Silva, E. Carmine, P. H. C. Camargo, R. M. Torresi, "One-Step synthesis of PtFe/CeO₂ catalyst for the Co-Preferential oxidation reaction at low temperatures", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 17751-17762, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.192.
- [8] N. E. Núñez, H. P. Bideberripe, M. Mizrahi, J. M. Ramallo-López, M. L. Casella, G. J. Siri, "CO selective oxidation using Co-promoted Pt/γ-Al₂O₃ catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 19005-19013, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.170.
- [9] C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E. E. Wolf, F. Gracia, "Tuning activity of Pt/FeO_x/TiO₂ catalysts synthesized through selective-electrostatic adsorption for hydrogen purification by prox reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 20867-20880, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.192.
- [10] K. Wang, Y. Men, W. Liu, J. Zhang, "Recent progress in catalytical CO purification of H₂-rich reformat for proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 25100-25118, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.271.
- [11] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, "Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)", *Appl. Catal. B*, vol. 54, pp. 59-66, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.008.
- [12] M. Kipnis, E. Volnina, "New approaches to preferential CO oxidation over noble metals", *Appl. Catal. B*, vol. 98, pp. 193-203, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.029.
- [13] Y. Chen, J. Lin, "Design of efficient noble metal single-atom and cluster catalysts toward low-temperature preferential oxidation of CO in H₂", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 24788-24808, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.299.
- [14] J. Cai, Z. Liu, K. Cao, Y. Lang, S. Chu, B. Shan, R. Chen, "Highly dispersed Pt studded on CoOx nanoclusters for CO preferential oxidation in H₂", *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 20, pp. 10180-10187, 2020, doi: 10.1039/D0TA01151.
- [15] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, "Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x", *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 8, pp. 634-641, 2011, doi: 10.1038/nchem.1095.
- [16] H. P. Bideberripe, J. M. Ramallo-López, S. J. A. Figueroa, M. A. Jaworski, M. L. Casella, G. J. Siri, "Ge-modified Pt/SiO₂ catalysts used in preferential CO oxidation (CO-PROX)", *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 14, pp. 1280-1285, 2011, doi:10.1016/j.catcom.2011.04.028.
- [17] O. Korotkikh, R. Farrauto, "Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Fuel cell applications", *Catal. Today*, vol. 62, pp. 249-254, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00426-0.
- [18] M. Watanabe, H. Uchida, K. Ohkubo, H. Igarashi, "Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts", *Appl. Catal. B*, vol. 46, no. 3, pp. 595-600, 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00322-9.

- [19] N. Maeda, T. Matsushima, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, "Performance of Pt-Fe/mordenite monolithic catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide in a reformat gas for PEFCs", *Appl. Catal. A*, vol. 341, no. 1-2, pp. 93-97, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.02.022.
- [20] G. W. Roberts, P. Chin, X. L. Sun, J. J. Spivey, "Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction", *Appl. Catal. B*, vol. 46, no. 3, pp. 601-611, 2003, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.07.002.
- [21] P. Chin, X. L. Sun, G.W. Roberts, J. J. Spivey, "Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams", *Appl. Catal. A*, vol. 302, no. 1, pp. 22-31, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2005.11.030.
- [22] A. Sirijiaruphan, J. G. Goodwin Jr., R. W. Rice, D. G. Wei, K. R. Butcher, G. W. Roberts, J. J. Spivey, "Effect of metal foam supports on the selective oxidation of CO on Fe-promoted Pt/ γ -Al₂O₃", *Appl. Catal. A*, vol. 281, no. 1-2, pp. 11-18, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2004.11.006.
- [23] M. Thommes, K. Kaneko, A.I.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [24] M. Thommes, K.A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges", *Adsorption*, vol. 20, no. 2-3, pp. 233-250, 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9606-z.
- [25] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, "Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 112, no. 2, pp. 295-302, 1996, doi: 10.1016/1381-1169(96)00127-6.
- [26] J. Jia, J. Shen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang, D. Liang, "A study on reduction behaviors of the supported platinum-iron catalysts", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 138, no. 2-3, pp. 177-184, 1999, doi: 10.1016/S1381-1169(98)00147-2.
- [27] X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie, "Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst Fe₂O₃/Al₂O₃ in slurry reactor", *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 4, pp. 379-382, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.07.020.
- [28] H.J. Wan, B-S. Wu, C-H. Zhang, H-W. Xiang, Y-W. Li, B-F. Xu, F. Yi, "Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 10, pp. 1538-1545, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2007.01.002.
- [29] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, "Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modelling", *Appl. Catal. B*, vol. 83, no. 3-4, pp. 229-239, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.02.018.
- [30] Z. M. El-Bahya, A. I. Hanafya, M. M. Ibrahim, M. Anpo, "In situ FTIR studies of CO oxidation over Fe-free and Fe-promoted PtY catalysts: Effect of water vapor addition", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 344, no. 1-2, pp. 111-121, 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.05.008.
- [31] G.J. Siri, G.R. Bertolini, O.A. Ferretti, "Preferential oxidation of CO in presence of H₂ behavior of PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by K or Ba", *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 275-281, 2007.
- [32] O.A. Ferretti, M.L. Casella, "Controlled Preparation of Heterogeneous Catalysts for Chemo- and Enantioselective Hydrogenation Reactions" in *Modern Surface Organometallic Chemistry*, R. Psaro, J.-M. Basset, D. Roberto and R. Ugo, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2009, pp. 239-292.
- [33] D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Yu.V. Shubin, V.A. "Sobyanin, Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition", *Chem. Eng. J.*, vol. 207-208, pp. 683-689, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.037.

AUTORES

oooooooooooo

Hernán P. Bideberripe

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

bideberripe@quimica.unlp.edu.ar
<https://cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Ingeniero Químico (2007) de la UNLP.

Profesor Titular de Ingeniería de las Operaciones Físicas I y II del Depto de Ing. Qca. de la Facultad de Ingeniería de la UNLP

Profesional Adjunto CONICET

Guillermo J. Siri

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

siri.guillermo@gmail.com

Ing. (1974) y Dr. en Ingeniería (2004)
de la UNLP

Profesor Titular (retirado) de Ingeniería de las Operaciones Físicas de la Fac. de Ingeniería de la UNLP

Investigador Independiente de CONICET (retirado)

Mónica Laura Casella

CINDECA
Calle 47 N° 257
La Plata, Argentina

casella@quimica.unlp.edu.ar

<https://cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

Lic. (1983) y Dra. en Ciencias Químicas (1989) de la UNLP

Profesora Titular del Área Química Analítica Básica de la Fac. de Cs. Exactas
Investigador Superior CONICET

Premio Konex 2023 en Desarrollo Tecnológico