

CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE PtFe PARA LA OXIDACIÓN DE CO EN H₂

Bideberripe, Hernán P.^{1,2,*}, Jaworski, María A.^{1,2}, Nuñez, Natalia E.^{1,2}, Soria Beatriz³, Casella, Mónica L.^{1,2}, Siri, Guillermo J.^{1,2}

¹ CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP - CCT La Plata - CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.

² PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata UNLP, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

³ CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CCT La Plata - CONICET, 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentina.

*Autor a quien dirigir la correspondencia: bideberripe@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha planteado la necesidad de explorar nuevas opciones de vectores energéticos con el fin de producir una migración desde los combustibles fósiles hacia combustibles producidos a partir de fuentes renovables. Este cambio debe ser paulatino, especialmente en aplicaciones móviles, dado que de ser abrupto, el impacto económico sería difícil de evaluar. Una de las opciones de mayor perspectiva, consistiría en la utilización de motores eléctricos alimentados con celdas de combustible o “fuel cells” (Emonts et al., 1998, Henriques et al., 2010).

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 (Emonts et al., 1998). Existe una amplia variedad de celdas de combustible, de las cuales, las que mayor atención están recibiendo para ser utilizadas como fuentes de energía en aplicaciones móviles, son las del tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane), debido a su capacidad de trabajar a bajas temperaturas, utilizando hidrógeno como combustible y oxígeno del aire como comburente (Manasilp and Gulari, 2002).

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 consistiría en una combinación de celdas de combustibles con un sistema de reformado compacto en el propio vehículo. 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 (Manasilp and Gulari, 2002, Acres et al., 1997).

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% (Francesconi et al., 2007), 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 (Preferencial Oxidation PROX) (Takenaka et al., 2004). 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.

Entre los catalizadores estudiados para PROX, 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 (Wootsch et al., 2004; Mariño et al., 2004; Rossignol et al., 2005; Huang et al. 2007). 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 (Margitfalvi et al., 2002; Roberts et al., 2003; Liu et al., 2002; Kwak et al., 2005). Esta mejora se adjudica a la presencia de sitios mixtos formados por óxidos de estos promotores que interaccionan íntimamente con el metal noble. Se sabe además que estos promotores pueden afectar la interacción entre el reactivo y el sitio catalítico al modificar las propiedades electrónicas del metal noble (Liu et al., 2002).

El orden de reacción del CO en la reacción global varía fuertemente con el metal base del catalizador. Existen casos en que es positivo como cuando se utiliza Au (Kahlich et al., 1999; Bollinger and Vannice, 1996) o negativo cuando el catalizador es Pt (Kim and Lim, 2002). Esta diferencia de comportamiento se debe a la interacción CO-metal. Schubert et al. (1999) mostraron por medio de un estudio utilizando espectroscopía de reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier (DRIFT - Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform) que en las condiciones de reacción, la superficie del Pt está próxima a la saturación, mientras que la fracción de superficie cubierta en el catalizador Au/ α -Fe₂O₃ a 80 °C no supera el 0.2.

En este trabajo se compara el comportamiento de catalizadores bimetálicos PtFe soportados sobre γ -Al₂O₃ preparados de diferentes formas y con distintas cargas de Fe.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores bimetálicos de Pt modificados con Fe soportados sobre γ -Al₂O₃ variando la secuencia de impregnación de los metales.

La nomenclatura y carga metálica de los diferentes catalizadores que fueron preparados se detallan en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los catalizadores

Nomenclatura según el método de preparación			% Pt	% Fe	Relación
Directa	Inversa	Complejos	(p/p)	(p/p)	atómica Fe/Pt
	Pt		1	0	-
	Fe200		0	5,73	-
PtFeD005	PtFeI005	PtFeC005	1	0,14	0,5
PtFeD010	PtFeI010	PtFeC010	1	0,29	1,0
PtFeD020	PtFeI020	-	1	0,57	2,0
PtFeD030	PtFeI030	-	1	0,86	3,0
PtFeD050	PtFeI050	-	1	1,43	5,0
PtFeD100	PtFeI100	-	1	2,86	10,0
PtFeD200	PtFeI200	-	1	5,73	20,0

Soporte: Para la preparación fue utilizada γ -Al₂O₃ (Akso Chemie, volumen de poros = 0.63 cm³/g, Sg = 266 m²/g) la cual fue calcinada por un período de 4 h a 500 °C en aire a fin de eliminar impurezas orgánicas. Posteriormente fue molida y tamizada para obtener partículas en el rango de 60 a 100 mesh.

PtFeD: Sobre la alúmina fueron depositadas diferentes cantidades de Fe, mediante humedad incipiente, usando soluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. El sólido y la solución fueron dejados en contacto por el transcurso de 1 hora, secándose luego a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y calcinándose en aire a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h con el fin de transformar el nitrato en óxido de Fe.

A continuación fue depositado el Pt mediante 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 h, luego se retiró el sobrenadante, se secó por 24 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$, luego se calcinó en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h y se redujo con $60\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Con posterioridad a la reducción el catalizador fue lavado con solución de NH_4OH de pH 10,4 de manera de eliminar los iones Cl^- que pudieran estar presentes, se enjuagó con agua destilada, se secó en estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h y por último se calcinó nuevamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de aire.

PtFeI: El procedimiento de deposición de los metales siguió los mismos pasos pero de manera inversa, es decir, primero fue depositado Pt y sobre este se agregó el Fe.

PtFeC: En estos catalizadores los metales fueron depositados mediante un complejo diseñado con relación Fe a Pt deseada. La solución de impregnación fue preparada a partir de una solución acuosa de K_2PtCl_4 y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en relación estequiométrica, la cual fue mantenida en agitación a temperatura ambiente durante 24 h para asegurar la homogeneidad. Al cabo de este tiempo se observó un cambio de color en la solución debido a la formación de un hexaciano complejo.

Caracterizaciones

Área superficial y volumen de poro: Las medidas fueron realizadas por medio de adsorción N_2 , usando la teoría de isoterma de adsorción de BET, en un equipo Micromeritics. Modelo ASAP 2020.

Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR): Los ensayos fueron realizados con un equipo Quantachrome Modelo Quantasorb Jr. sobre una muestra de 200 mg de catalizador, el caudal de alimentación fue de $22\text{ cm}^3/\text{min}$ y la concentración de H_2 de 10 % en Ar.

Espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR): Fue obtenido para los catalizadores preparados por medio de complejos en un espectrofotómetro EQUINOX 55

Ensayos de actividad

Las medidas de actividad fueron realizadas utilizando un reactor convencional de flujo, consistente en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro interno, a presión atmosférica entre 50 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, sobre 50 mg de catalizador. La alimentación consistió de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de mezcla de composición 0.97 % CO , 0.49 % O_2 , 73.98 % H_2 completando con inertes. Encontrándose el oxígeno en proporción estequiométrica con respecto al CO .

Previamente a los ensayos, la muestra de catalizador fue reducida *in situ*, con $60\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, enfriada bajo corriente de H_2 hasta alcanzar $50\text{ }^\circ\text{C}$, que es la temperatura a la que se comenzaron a realizar los ensayos. Los ensayos se realizaron a temperatura creciente. Con el fin de verificar la existencia de desactivación del catalizador, una vez que se completó el programa se repitió la determinación a la temperatura en la que se obtuvo la máxima conversión. La diferencia entre los valores de conversión alcanzados para las dos experiencias obtenidas en las mismas condiciones da una indicación de la desactivación.

La composición de los productos de reacción fue analizada en línea por medio de dos cromatógrafos, un Carlo Erba Fractovap serie 2150 con un detector de ionización de llama

(FID) y un Shimadzu GC 8A con detector de conductividad térmica (TCD). El cromatógrafo Carlo Erba fue empleado para analizar las concentraciones de CO y CO₂ presentes en la corriente efluente del reactor. La separación de estos productos fue llevada a cabo usando H₂ como gas portador en una columna rellena con Porapak Q de 60/80 mesh, de 3,6 m y 1/8" de longitud y diámetro interno respectivamente, a 30 °C. Luego de la separación el CO y el CO₂, en presencia de hidrogeno (carrier), fueron metanizados haciendo uso de un reactor de lecho fijo con un catalizador de Ni/γ-Al₂O₃ a 400 °C. De esta manera, la masa de CO y la de CO₂ fueron determinadas por el detector de llama como metano. El cromatógrafo Shimadzu fue empleado para analizar las concentraciones de O₂, N₂ 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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterizaciones

BET

Los resultados obtenidos por el método BET se detallan en la tabla 2. Estos ensayos muestran que el agregado de 5,73 % de Fe sobre la alúmina provoca una disminución poco mayor al 10 % del área y del volumen de poros que presenta el soporte, mientras que la posterior adición de Pt no modifica sustancialmente estas características.

Tabla 2. Área específica y volumen de poros

Catalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	266	0,63
Fe200	237	0,58
PtFeD200	231	0,58

TPR

En la figura 1 se muestran los diagramas de reducción a temperatura programada (TPR).

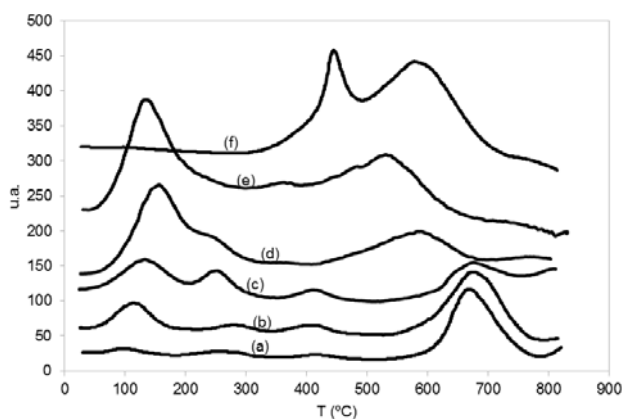


Fig. 1. Diagramas TPR para muestras de Pt (a), PtFe1020 (b), PtFeD020 (c), PtFeD100 (d), PtFeD200 (e) y Fe200 (f).

La línea a, corresponde al catalizador de Pt, donde se pueden apreciar 4 picos, el observado a 680 °C correspondería a la reducción del Al³⁺ superficial del soporte, mientras que los restantes a 110, 280 y 410 °C corresponden a la reducción de Pt con diferentes grados de interacción con el soporte. Estos resultados concuerdan con lo publicado por Jia et al. (1999) con excepción del primer pico que corresponde a Pt con baja interacción con el soporte que este autor no detecta probablemente debido a que la carga metálica del catalizador del trabajo mencionado es 1/3 de la del evaluado en este trabajo.

La línea b, corresponde al catalizador PtFeI020, mientras que las líneas c, d y e corresponden a los catalizadores PtFeD020, PtFeD100 y PtFeD200 respectivamente. Puede observarse cómo el pico correspondiente a la reducción del Al^{+3} superficial aparece a menores temperaturas al aumentar la carga de Fe, llegando a temperaturas por debajo de los 550 °C en la muestra con 5,73% de Fe. Esto podría deberse a la interacción conjunta del Fe y el Pt con el soporte, puesto que en el diagrama de reducción del soporte modificado con 5,73% de Fe (línea f), este corrimiento no es tan importante. Se puede observar también como a medida que la carga de Fe en el soporte aumenta, el pico de reducción de Pt a menor temperatura incrementa su tamaño relativo a los otros dos, evidenciando que el Pt favorece la reducción del Fe.

La línea f corresponde al soporte modificado con 5,73% de Fe. Se observa, además del no tan pronunciado descenso de la temperatura de reducción del Al^{+3} superficial, otro pico a 440 °C, el cual correspondería a la reducción de especies Fe^{+3} a Fe^{+2} .

FTIR

En la figura 2 se observa el espectro de infrarrojo de una muestra de PtFeC005. En la zona ampliada se advierten las bandas características de los grupos CN en los cianocomplejos.

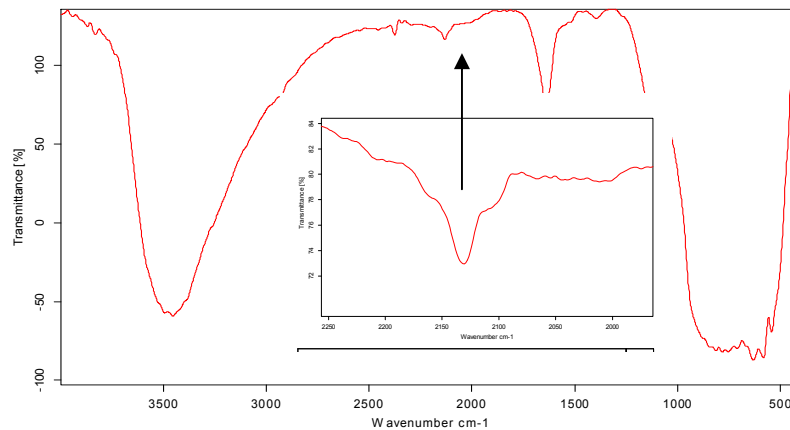


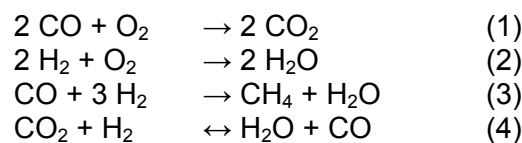
Fig. 2. Espectro FTIR del PtFeC005.

Ensayos de Actividad

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

$$\begin{aligned} \text{Conversión de CO} \quad X_{CO} &= \frac{[CO]_{\text{entrada}} - [CO]_{\text{salida}}}{[CO]_{\text{entrada}}} \\ \text{Selectividad de } O_2 \text{ a } CO_2 \quad X_{CO} &= 0,5 \frac{[CO]_{\text{entrada}} - [CO]_{\text{salida}}}{[O_2]_{\text{entrada}} - [O_2]_{\text{salida}}} \end{aligned}$$

Las reacciones posibles de producirse son las que se detallan a continuación.



Siendo la de oxidación de CO (eq. 1) la deseada, y las 3 restantes, reacciones indeseadas que pueden suceder paralelamente, que consumen H_2 , y además en el caso de reacción del gas de agua inversa (Reverse Water Gas Shift RWGS) (eq. 4) el CO_2 formado reacciona

para generar CO nuevamente. Cabe destacar que experimentalmente no fue detectado CH_4 , lo que implica que estos catalizadores no promueven la reacción de metanación (eq. 3).

Catalizadores monometálicos

La conversión de CO usando el soporte modificado Fe200 comienza a visualizarse a temperaturas por encima de los 250 °C, mientras que la de O_2 alcanza valores cercanos al 50 %, situación que deriva en selectividades a CO_2 muy bajas. El ensayo a temperaturas de aproximadamente 320 °C muestra una conversión de CO cercana al 7 % consumiéndose la totalidad de O_2 que ingresó al reactor.

El catalizador monometálico de Pt muestra actividad a temperaturas cercanas a los 150 °C, a la cual la conversión de CO alcanza valores de aproximadamente 10 %, el máximo de conversión es de 40% a aproximadamente 210 °C. La presencia de un máximo en la conversión de CO puede deberse a que a temperaturas superiores a los 200 °C la RWGS comienza a ser apreciable, como reportan Huang et al. (2007)

Catalizadores PtFeD

En la figura 3 se muestran las conversiones de CO y selectividades a CO_2 en función de la relación atómica Fe/Pt, a diferentes temperaturas para catalizadores PtFeD. La mayor conversión es de 73 % a 115 °C a una relación Fe/Pt de 3 con consumo total de O_2 .

Para relaciones Fe/Pt mayores que 5 la conversión de CO disminuye apreciablemente, especialmente a temperaturas entre 100 y 250 °C. Esto puede deberse a una migración de Fe sobre los cristales de Pt, disminuyendo así la superficie activa a la adsorción de CO.

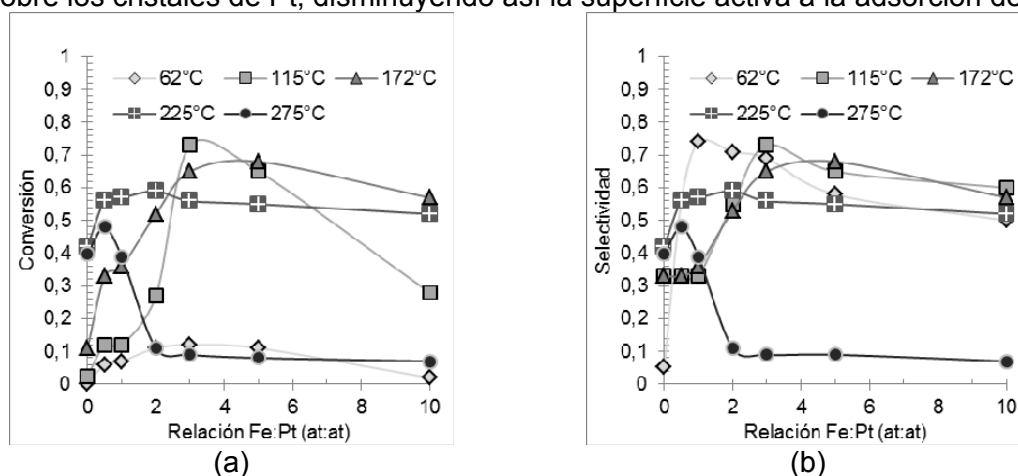


Fig. 3. Conversión (a) y selectividad (b) en función de la carga de Fe de catalizadores PtFeD.

Con respecto a la selectividad de O_2 a la reacción de oxidación de CO, el máximo se desplaza a mayores temperaturas a medida que la cantidad de Fe agregado incrementa.,

Se observó también que en catalizadores con relaciones Fe/Pt superiores a 3 la conversión de O_2 es completa. Esto puede deberse a que a altas temperaturas, la interacción CO/Pt decae más fuertemente que la correspondiente a la del H_2 /Pt, favoreciendo la reacción de formación de agua. Este fenómeno puede también ser responsable de la caída de conversión registrada a altas temperaturas en conjunto con la mayor importancia de la reacción RWGS.

Catalizadores PtFeI

En la figura 4 se representan los gráficos de conversiones de CO y selectividades a CO₂ en función de la relación atómica Fe/Pt, para diferentes temperaturas para catalizadores PtFeI. La mayor conversión de CO alcanzada es apenas superior al 50% a 225 °C para el PtFeI010. Con consumo total de O₂.

Las mayores actividades para los catalizadores PtFeI se alcanzan con un menor contenido de Fe y a mayor temperatura que para con los PtFeD. Esto puede deberse a que el Fe depositado luego del Pt cubre parte de los cristales de este metal, inhibiendo sitios activos.

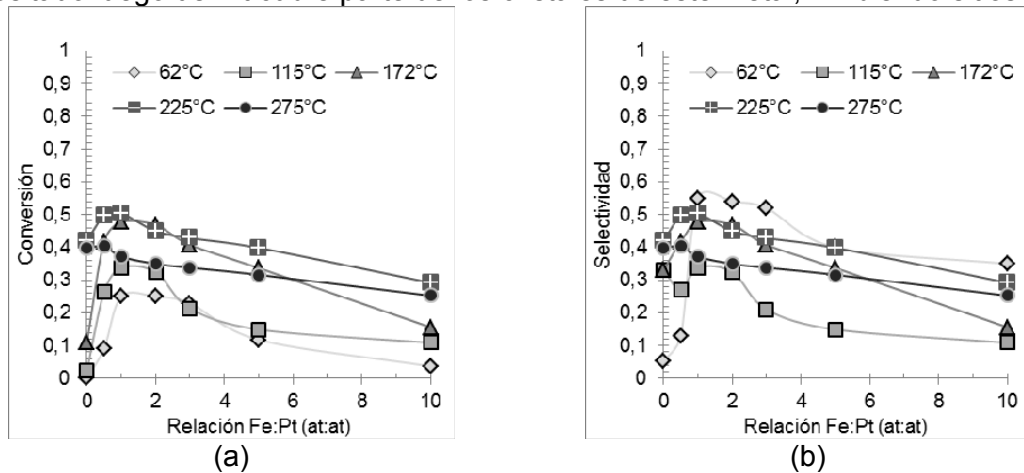


Fig. 4. Conversión (a) y selectividad (b) en función de la carga de Fe de catalizadores PtFeI.

En general, la actividad de los PtFeI es menor que la de los PtFeD. Aún para catalizadores con poca carga de Fe es el consumo de O₂ es total.

Catalizadores PtFeC

En la figura 5 están representadas las actividades y selectividades utilizando catalizadores preparados mediante la impregnación conjunta de Pt e Fe por medio de complejos.

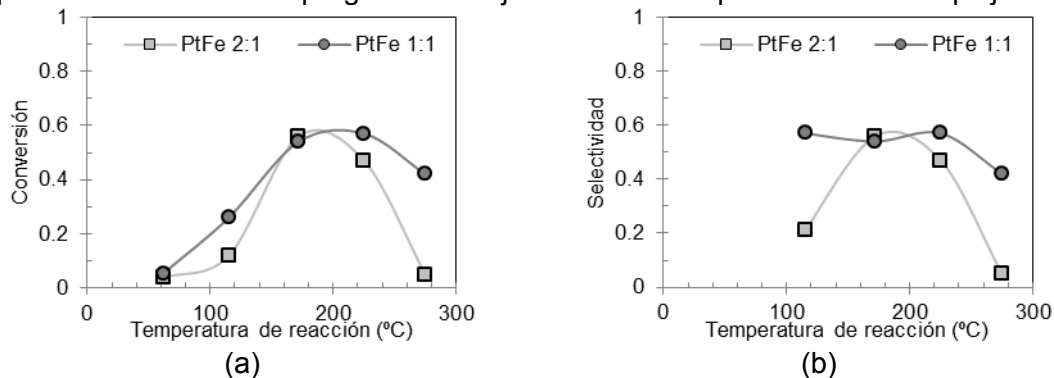


Fig. 5. Conversión (a) y selectividad (b) en función de la temperatura de catalizadores PtFeC.

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.

Estabilidad

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

CONCLUSIONES

Los distintos métodos usados para adicionar el Fe dieron como resultado catalizadores que se comportaron de forma diferentes en lo que respecta a la actividad alcanzada. Los catalizadores PtFeD, tuvieron mejor desempeño que los PtFeI en todo el rango de relaciones Fe/Pt.

Todos los catalizadores presentaron máximos de conversión de CO debido a que a partir de estas temperaturas, la reacción del gas de agua inversa (RWGS reverse water gas shift) comienza a ser importante 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 PtFeC mostraron un mejor comportamiento catalítico que los preparados por impregnaciones sucesivas de igual carga metálica, lo que evidencia la ventaja de lograr una buena interacción entre los dos metales.

Los catalizadores ensayados no muestran evidencia de desactivación.

Bibliografía

- Acres G.J.K., Frost J.C., Hards G.A., Potter R.J., Ralph T.R., Thompsett D., Burstein G.T., Hutchings G.J., *Catal. Today*, 38 (1997) 393.
- Bollinger M.A., Vannice M.A., *Appl. Catal. B Environ.*, 8 (1996).
- Emonts B., Hansen J.B., Jorgensen S.L., Hohlein B., Peters R., *J. Power Sources*, 71 (1998) 288.
- Francesconi J.A., Mussati M.C., Aguirre P.A., *J. Power Sources*, 173 (2007) 467.
- Henriques T., César B., Costa Branco P.J., *Appl. Energy*, 87 (2010) 1400.
- Huang C-Y., Chen Y-Y., Su C-C., Hsu C-F., *J. Power Sources*, 174 (2007) 294
- Jia J., Shen J., Lin L., Xu Z., Zhang T., Liang D., *J. Mol. Catal. A Chemical*, 138 (1999) 177
- Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J., *J. Catal.*, 182 (1999) 430.
- Kim D.H. and Lim M.S., *Appl. Catal. A: General*, 224 (2002) 27.
- Kwak C., Park T-J, Suh D.J., *Appl. Catal. A: General*, 278 (2005) 181.
- Liu X., Korotkikh O., Farrauto R., *Appl. Catal. A: General*, 226 (2002) 293.
- Manasilp A., Gulari E., *Appl. Catal. B: Environ.*, 37 (2002) 17.
- Margitfalvi J.L., Borbáth I., Hegedus M., Szegedi Á., Lázár K., Göbölös S., Kristyán S., *Catal. Today*, 73 (2002) 343.
- Mariño F., Descorme C., Duprez D., *Appl Catal B: Environ.*, 54 (2004) 59.
- Roberts G.W., Chin P., Sun X., Spivey J.J., *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 601.
- Rossignol C., Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V., Rouse J. L. t, *J. Catal.*, 230 (2005) 476
- Schubert M.M., Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J., *J. Power Sources*, 84 (1999) 175
- Takenaka S., Shimizu T., Otsuda K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1065.
- Wootsch A., Descorme C., Duprez D., *J. Catal.*, 225 (2004) 259.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP 6527), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 1962, PICT 25827) y la Universidad Nacional de La Plata Proyectos I134 y X487.