

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO MEDIANTE CATALIZADORES DE Cu Y Pt SOBRE CeO₂-Al₂O₃

Núñez Natalia E.^{a,b}, Bideberripe Hernán P.^{a,b}, Casella Mónica L.^{a,b}, Siri Guillermo J.^{a,b}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP - CCT La Plata - CONICET, 47 N°257, 1900 La Plata, Argentina.

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

Palabras Claves: PROX, Platino, Cobre, Óxido de cerio.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) despiertan interés debido a que son alternativas eficientes para la generación de energía eléctrica, tanto en fuentes móviles como fijas. Estas celdas, que utilizan hidrógeno como combustible, basan su funcionamiento en una reacción electroquímica por lo que no tienen las limitaciones de eficiencia de los ciclos térmicos. Las celdas PEM poseen alta eficiencia, baja temperatura de operación, rápido encendido y no despiden contaminantes al ambiente [1].

Actualmente, los principales procesos disponibles para la obtención de hidrógeno son: reformado de hidrocarburos o alcoholes y fermentación de compuestos orgánicos. De los anteriores, los métodos más utilizados para obtener gas de síntesis son el reformado de gas natural, metanol o gasolina [2]; el gas resultante posee entre 3% a 10% de CO [3]. El CO debe eliminarse porque envenena el electrodo de Pt, que es el ánodo de la celda. De acuerdo a los estándares actuales, la máxima cantidad aceptable de CO en la alimentación es de 100 ppm [4]. Luego del reformado, la mezcla gaseosa se somete a la reacción de Water Gas Shift (WGSR) (ecuación 1) en dos etapas: la primera etapa a alta temperatura (HTS) entre 350°C a 600°C y la segunda etapa a baja temperatura (LTS) entre 150°C a 300°C [5]. Esta reacción permite reducir aún más el contenido volumétrico de CO, obteniéndose concentraciones de salida de entre el 2% y el 0,2%:



La reacción WGSR es efectiva en la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono, pero a causa de su leve exotermicidad es termodinámicamente desfavorable a alta temperatura. Por consiguiente, un aumento en la temperatura provoca que la conversión de CO disminuya [5].

Existen varios métodos para reducir aún más el contenido de CO en una corriente rica en H₂ y lograr una mezcla factible de ser alimentada a la celda de combustible, entre ellos se pueden mencionar: metanación catalítica de CO, difusión selectiva usando membranas de Pd [1], adsorción mediante cambio de presión y oxidación preferencial de monóxido de carbono (PROX). La oxidación preferencial tiene bajo costo y sencilla implementación sin que implique pérdidas significativas de hidrógeno [6-8]. La reacción de oxidación preferencial de CO está representada mediante la siguiente reacción (ecuación (2)):



Debiendo evitarse la oxidación de hidrógeno (ecuación (3)):



Los principales requerimientos que deben cumplir los catalizadores a usarse en la reacción PROX son: alta actividad a una temperatura que se debe encontrar entre la temperatura operación de la reacción WGS a baja temperatura (150 °C-300 °C) y la de PEMFC (80 °C-100 °C); alta selectividad hacia la oxidación de CO evitando oxidar el hidrógeno (tal acción decrece la eficiencia global del proceso) y resistencia a la desactivación causada por CO₂ y H₂O en la corriente de alimentación [1, 9, 10].

El clásico catalizador de platino sobre alúmina (Pt/Al₂O₃) fue propuesto como un efectivo medio para la oxidación selectiva de CO por Cohn en 1963 [9]. Catalizadores de Pt sobre zeolita demostraron que oxidan el CO más selectivamente que el catalizador de platino sobre alúmina, pero es necesario adicionar un exceso de O₂ [4]. Varios autores reportaron que el Pt fue el metal más activo entre varios metales soportados sobre alúmina a alta temperatura [6, 9, 11]. A bajas temperaturas, catalizadores de Au soportados han demostrado ser activos, pero la selectividad decrece rápidamente a medida que la temperatura aumenta [6].

Los catalizadores de Pt presentan la desventaja de tener baja actividad a bajas temperaturas (cercasas a los 100 °C que es la temperatura de operación de PEMFCs) la adición de un segundo metal es una alternativa eficiente para mejorar la actividad del catalizador monometálico [11]. Los sistemas más interesantes para la reacción PROX son aquellos que combinan este metal noble con algún metal que presente un comportamiento redox [3]. El agregado de cobre como metal promotor es ampliamente usado y presenta muy buena actividad en reacciones de oxidación [12, 13]. Es posible también modificar el soporte del catalizador con diferentes clases de óxidos. El óxido de cerio, debido a su alta capacidad para almacenar y liberar oxígeno, es usualmente empleado como promotor de otro metal, como soporte o para modificar el mismo. El agregado de cerio modificando el soporte mejora el suministro de oxígeno, condición favorable en reacciones de oxidación [14]. Buenos resultados se logran usando Cu y Ce. Durante la reacción, el cerio y el cobre sufren un proceso redox. Su alta eficiencia se asocia a la movilidad que tiene el oxígeno en la estructura del óxido de cerio y a que el Cu mejora la capacidad de acumular oxígeno del Ce [15].

El objetivo de este trabajo es diseñar catalizadores de platino, promovidos con cobre, soportados sobre alúmina modificada con cerio, que sean efectivos en la reacción PROX, obteniendo bajas concentraciones de CO entre los límites de temperatura previamente mencionados.

EXPERIMENTAL

El soporte CeO₂/Al₂O₃ se preparó impregnado γ -Al₂O₃, de entre 60 y 100 mesh, previamente calcinada en aire a 500 °C durante 4 horas, con soluciones de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ de diferentes concentraciones. El agua se eliminó por medio de un rotavapor. Se prepararon soportes con 5 y 15% p/p de CeO₂.

El platino se agregó mediante intercambio iónico usando una solución de (NH₄)₂[PtCl₄], de concentración tal de proporcionar una carga de platino 1% p/p. La solución y el soporte se dejaron en contacto durante 48 horas para que fuera posible el intercambio iónico entre ambos. Transcurrido este tiempo, se quitó el sobrenadante se lavó en varias oportunidades con agua destilada y se secó en estufa durante 3 horas a 100 °C. Posteriormente, el catalizador se redujo a 500 °C durante 20 minutos bajo una corriente de hidrógeno. A continuación se realizó el lavado del catalizador en repetidas oportunidades con una solución acuosa de NH₄OH hasta la total eliminación de cloruros. Finalmente, se secó en estufa a 100 °C durante 60 minutos.

El agregado de cobre para obtener los catalizadores bimetálicos se efectuó impregnando los catalizadores previamente preparados con soluciones acuosas de nitrato de cobre preparadas a partir de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de manera tal de lograr varias concentraciones de cobre. La impregnación se realizó a volumen de poros. Se dejaron reposar los catalizadores durante 30 minutos y se llevaron a estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora para eliminar el agua presente. Los catalizadores preparados y sus composiciones se detallan a continuación (Tabla I):

Tabla I: Nomenclatura usada en los catalizadores ensayados.

Nombre	Catalizador	CeO ₂ / (CeO ₂ +Al ₂ O ₃)	Cu	Pt
(a)	1Pt/Al ₂ O ₃	0%	0% p/p	1% p/p
(b)	1Pt/5%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	5%	0% p/p	1% p/p
(c)	1Pt/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	15%	0% p/p	1% p/p
(d)	1.5Cu-1Pt/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	15%	1.5% p/p	1% p/p
(e)	4Cu-1Pt/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	15%	4% p/p	1% p/p

Los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como área superficial, volumen de poros y reducción a temperatura programada.

Los ensayos de actividad se efectuaron en un reactor de flujo, calentando desde temperatura ambiente hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$. Cada catalizador se activó reduciéndolo con hidrógeno gaseoso a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Para la reacción de oxidación se alimentó al reactor con una mezcla gaseosa con la siguiente composición: 0.97% CO, 8.71% He, 0.49% O₂, 15.85% N₂ y 73.98% H₂. Los gases de salida del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos gaseosos: uno equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y otro equipado con un detector de ionización de llama (FID). En el cromatógrafo equipado con FID se determinan las concentraciones de CO y CO₂ realizando la separación de los mismos mediante una columna Porapak-Q mantenida a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez separados el CO y el CO₂, se efectúa la metanación de los mismos a $450\text{ }^\circ\text{C}$, usando un catalizador de níquel sobre alúmina. Para proveer el H₂ necesario para la metanación se utiliza H₂ como gas portador. El cromatógrafo equipado con TCD permite cuantificar: O₂, H₂ y N₂.

La conversión de CO a CO₂, excluyendo coque y CH₄ (suposición adecuada a temperaturas bajas para los catalizadores ensayados aquí), se calculó de acuerdo a la siguiente expresión (ecuación (4)):

$$\text{Conversión CO (\%)} = \frac{([\text{CO}]_{in} - [\text{CO}]_{out})}{[\text{CO}]_{in}} \times 100 \quad (4)$$

Siendo [CO]_{in} y [CO]_{out} la concentración de entrada y de salida de CO, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de área superficial BET de los soportes se detallan a continuación: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=285\text{ m}^2/\text{g}$, $5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3=197\text{ m}^2/\text{g}$, $15\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3=171\text{ m}^2/\text{g}$, lo que representa una disminución del área superficial a medida que aumenta la carga de ceria.

En la **Figura I** se presentan los diagramas de reducción a temperatura programada (TPR). En la curva (a) se observan los dos picos de reducción característicos del Pt/Al₂O₃ a

alrededor de 180°C y 450°C. Los picos se asocian a óxidos de platino con distinto grado de interacción con la alúmina [17, 18].

En las curvas (b) y (c) de la **Figura I** se observa la aparición de un nuevo pico alrededor de 300 °C relacionado con la reducción de los oxígenos superficiales del CeO₂ [18, 19].

Los catalizadores que poseen 15% de CeO₂ tienen un crecimiento continuo y poco definido en el consumo de H₂ a partir de 600°C, relacionado con la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, asociado a la formación superficial de CeAlO₃ y Ce₂O₃ [18-20]. El pico centrado en 400°C que aparece en los diagramas (d) y (e), se asigna a la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ [20]. Además en estas curvas se observa el crecimiento del pico de baja temperatura correspondiente a la reducción de Pt, lo que estaría indicando que al menos parte del Cu se halla en íntimo contacto con el Pt.

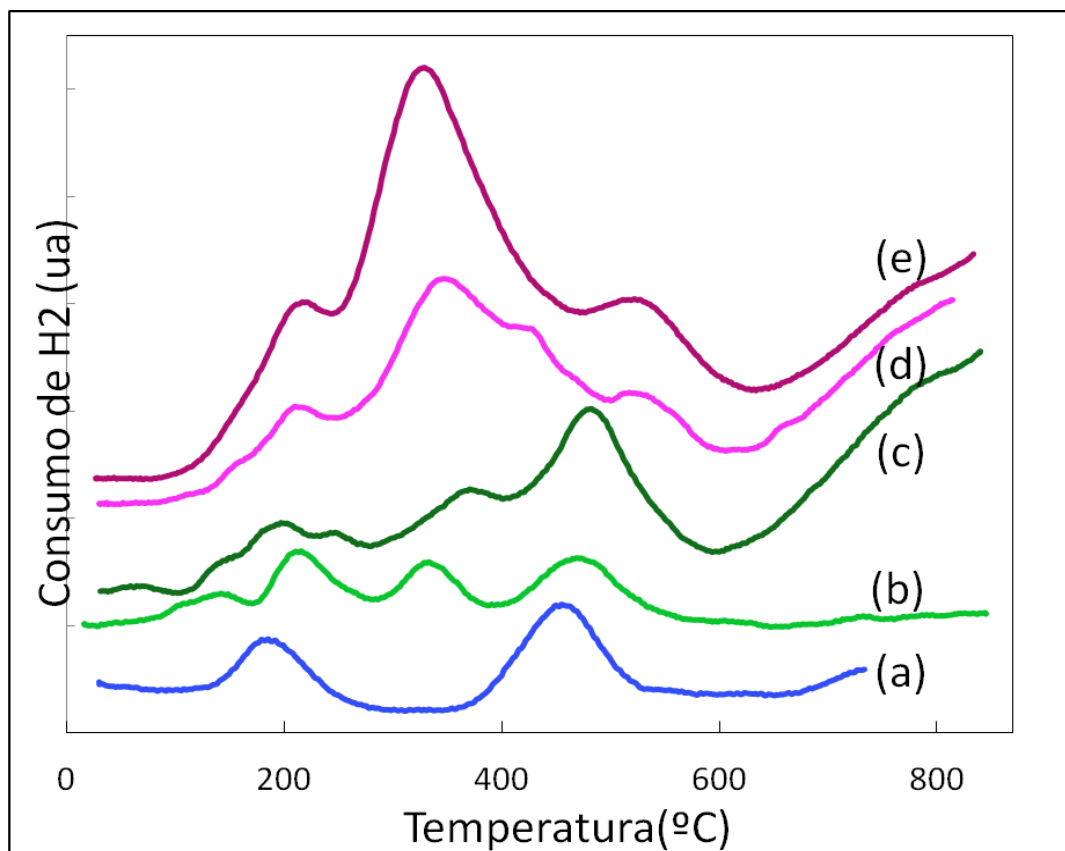


Figura I: Resultado de los análisis de TPR

En la **Figura II** se muestran las curvas de conversión del monóxido de carbono en función de la temperatura para los distintos catalizadores analizados. La curva (a) corresponde al catalizador Pt/Al₂O₃.

Los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina modificada con CeO₂, curvas (b) y (c), muestran una significativa mejora en la conversión, con respecto al catalizador de Pt soportado sobre alúmina sin modificar, siendo esta mejora proporcional al contenido de ceria.

Los catalizadores bimetálicos, curvas (d) y (e), muestran un aumento en la conversión de CO superior a la de los monometálicos a la misma temperatura. Este aumento es mayor a mayor contenido de Cu.

El efecto positivo del CeO_2 se podría atribuir a sus propiedades redox y su capacidad de acumular oxígeno, siendo este óxido una fuente de oxígeno atómico que permite que la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono se lleve a cabo mediante un mecanismo no competitivo de dos sitios en lugar del mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood competitivo de un solo sitio que es el aceptado en los catalizadores monometálicos $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [8, 10, 18].

El agregado de cobre mejora aún más la actividad de los catalizadores aportando probablemente otro tipo de sitio proveedor de oxígeno. Para lograr este objetivo el cobre debe encontrarse en íntimo contacto con el platino, tal como sugieren los resultados de TPR.

Se observó que excepto en el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por encima de 130 C la conversión de CO comienza a disminuir. Esto puede deberse a que a altas temperaturas la reacción de gas de agua inversa (RWGS) cobra mayor importancia, indicando que estos catalizadores serían activos para la misma.

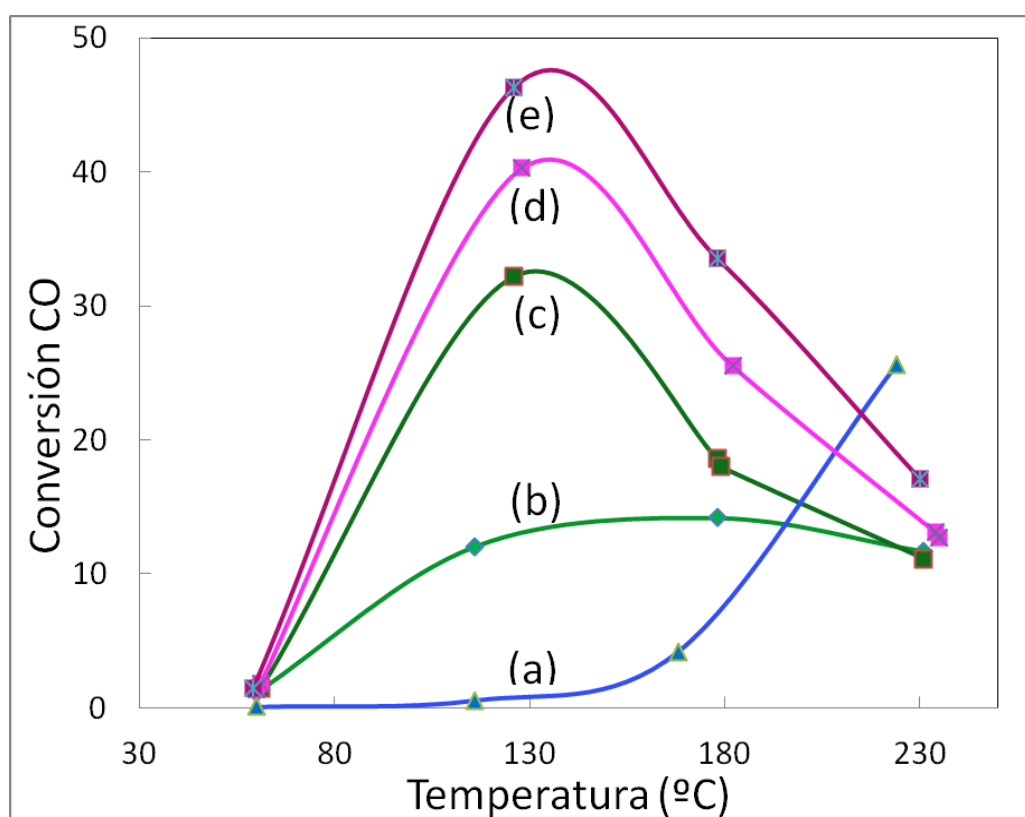


Figura II: Conversión de CO en la reacción PROX en función de la temperatura.

CONCLUSIONES

Todos los catalizadores desarrollados son activos en la reacción de oxidación selectiva de monóxido de carbono. Los catalizadores modificados con ceria y cobre presentan mayores conversiones de CO a menores temperaturas en comparación con el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Con los resultados obtenidos hasta el momento, se concluye que el catalizador que presenta la mayor actividad es el que contiene mayores concentraciones tanto de Ce como de Cu. En estos catalizadores el agregado de cobre y la modificación del soporte con CeO_2 ; generan mejoras sustanciales en la actividad de los catalizadores en la reacción PROX. Esta mejora se puede asignar a la fácil generación de sitios activos y vacancias de oxígeno en la interface entre $\text{Cu}-\text{CeO}_2$. Como ventaja adicional también es posible destacar que, en

las condiciones en las cuales se efectuaron los ensayos experimentales, estos catalizadores no producen metano y no presentan desactivación a medida que transcurre la reacción.

REFERENCIAS

- [1] Z. Zhao, M. Yung, U. Ozkan; Catal. Communications 9 (2008) 1465-1471.
- [2] S. Jain, E. Crabb, L. Smart, D. Thompsett, A. Steele; Appl. Catal. B: Environ. 89 (2009) 349-355.
- [3] C. Kwak, T. Park, D. Suh; Chem. Engineering Science 60 (2005) 1211-1217.
- [4] H. Li, X. Yu, S. Tu, J. Yan, Z. Wang; Appl. Catal. A: General 387 (2010) 215-223.
- [5] C. Callaghan; Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach (2006).
- [6] M. Woods, P. Gawade, B. Tan, U. Ozkan; Appl. Catal. B: Environ. 97 (2010) 28-35.
- [7] E. Ko, E. Park, K. Seo, H. Lee; Catal. Today 116 (2006) 377-383.
- [8] Lobera, Téllez, Herguido, Menéndez; Catal. Today 157 (2010) 404-409.
- [9] K. Uğuz, R. Yildirim; Turk J Chem 33 (2009) 545-553.
- [10] M. González-Marcos, M. Gutiérrez-Ortiz. Intl. J. of Hydrogen Energy 31 (2006) 2231-2242.
- [11] T. Komatsu, A. Tamura; Journal of Catalysis 258 (2008) 306-314.
- [12] P. Park, J. Ledford; Applied Catalysis B: Environmental 15 (1998) 221-231.
- [13] G. G. Jernigan, G. A. Somorjai; Journal of Catalysis 147 (1994) 567-577.
- [14] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez; Journal of Catalysis 240 (2006) 1-7.
- [15] J. Park, J. Jeong, W. Yoon, H. Jung, H. Lee, D. Lee, Y. Park, Y. Rhee; Applied Catalysis A: General 274 (2004) 25-32.
- [16] M. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez; Catal. Today 157 (2010) 404-409.
- [17] J. Wu, Z. Lin, J. Pan, M. Rei; Appl. Catal. A: General 219 (2001) 117-124.
- [18] S. Damyanova, J. Bueno.; Appl. Catal. A: General 253 (2003) 135-150.
- [19] S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J. Bueno; Appl. Catal. A: General 234 (2002) 271-282.
- [20] G. Águila, F. Gracia, P. Araya; Appl. Catal. A: General 343 (2008) 16-24.