

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/Al₂O₃ MODIFICADOS CON Co.

Núñez, Natalia E. ^(1,2), Bideberripe, Hernán P. ^(1,2), Casella, Mónica L. ⁽²⁾, Siri, Guillermo J. ^(1,2)

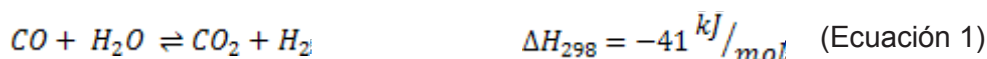
⁽¹⁾ PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata UNLP, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

⁽²⁾ 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.

hernan.bideberripe@ing.unlp.edu.ar

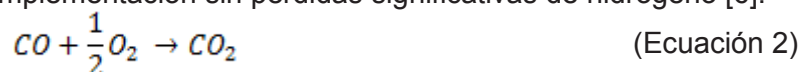
INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), despiertan un amplio interés debido a su eficiencia para la generación de energía eléctrica. Estas celdas se basan en una reacción electroquímica por lo que su eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot y presentan ventajas como alta eficiencia, baja temperatura de operación, rápido encendido y principalmente no emiten contaminantes al ambiente [1]. Los principales procesos disponibles para la obtención de hidrógeno son a través de la producción de gas de síntesis [2]. Este gas consiste en una mezcla de H₂, CO₂ y CO. El CO se adsorbe fuertemente sobre el electrodo de platino que constituye el ánodo de la PEMFC, siendo la máxima cantidad tolerable de CO de 10 a 100 ppm [3]. El gas de síntesis posee entre 3% a 10% de CO [4], por lo que debe eliminarse CO. Para esto, la mezcla debe someterse a la reacción de Water Gas Shift (WGS) (ecuación 1) en dos etapas, la primera a alta temperatura (HTS) entre 350°C a 600°C y la segunda a baja temperatura (LTS) entre 150°C a 300°C [5]. Esto permite reducir el contenido de CO, a valores entre 0.2% y 2%.



Si bien la WGS es efectiva para la conversión de CO a CO₂, es termodinámicamente desfavorable a elevada temperatura [5].

Entre los métodos para reducir aún más el contenido de CO en una corriente rica en H₂ se destaca la *oxidación preferencial de monóxido de carbono* (PROX) (ecuación 2) [3], debido al bajo costo y su sencilla implementación sin pérdidas significativas de hidrógeno [6].



Debiendo evitarse la oxidación de hidrógeno (ecuación (3)) durante el proceso.



Los principales requerimientos que deben cumplir los catalizadores a usarse en PROX son: alta actividad a baja temperatura, esto es, conversión mayor a 99%, a temperaturas de entre la de la WGS a baja temperatura (150 °C-300 °C) y la de la PEMFC (80 °C-100 °C); alta selectividad hacia la de oxidación de CO; y resistencia a la desactivación [1, 7].

El catalizador de platino sobre alúmina (Pt/Al₂O₃) fue propuesto como un efectivo medio para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en exceso de hidrógeno por Cohn en 1963 [7]. Varios autores, reportaron que el Pt fue el metal más activo entre varios metales soportados sobre alúmina a temperaturas cercanas a 170 °C [6, 8].

Los catalizadores de cobalto han sido investigados para varias reacciones. Entre ellas PROX, oxidación de hidrocarburos y para la síntesis de Fischer–Tropsch [9]. Los mismos han sido comparados con otros metales de transición para la reacción PROX en presencia de H₂ y han mostrado la actividad más alta a baja temperatura [6, 10].

Los catalizadores de Pt conteniendo un segundo metal, son una alternativa eficiente para mejorar la actividad de los catalizadores de Pt soportados, ya que éstos presentan la desventaja de tener baja actividad a bajas temperaturas (por debajo de 100 °C) [8]. Los sistemas más interesantes para la reacción PROX son aquellos que combinan este metal noble con algún metal fácilmente reducible [2].

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de platino, promovidos con cobalto, y se ensayaron en la reacción PROX.

EXPERIMENTAL

Preparación del catalizador

El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃ con partículas de entre 60 y 100 mesh, previamente calcinado en aire a 500 °C por 4 horas. El platino se agregó mediante impregnación, usando una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) de concentración tal de proporcionar una carga de 1% p/p. La solución y el soporte se dejaron en contacto por 48 horas para permitir el intercambio iónico entre ambos; luego se quitó el sobrenadante y se secó en estufa a 100°C por 3 horas. Posteriormente, el catalizador se redujo a 500 °C por 20 minutos bajo 20 cm³/min de H₂. A continuación, se lavó en repetidas oportunidades con una solución acuosa de NH₄OH hasta la total eliminación de cloruros. Finalmente, se secó a 100 °C durante 60 minutos.

El uso de H₂PtCl₆ como precursor se debe a que sobre alúmina se realiza una impregnación con interacción, lo que permite obtener una alta dispersión del metal activo [11]. El agregado de Co para se efectuó por impregnación a volumen de poro de Co(NO₃)₂·6H₂O mediante solución acuosa. Se dejó reposar por 30 minutos, luego de los cuales se llevó a estufa a 100 °C por 1 hora. Los catalizadores preparados y sus cargas metálicas se detallan a continuación (Tabla 1). En el caso de los catalizadores bimetálicos el Co se agregó sobre el Pt:

Tabla 1: Nomenclatura usada en los catalizadores ensayados.

Catalizador	Pt (% p/p)	Co (% p/p)	Co: Pt (at/at)
1Pt	1	0	0
1.5Co	0	0.45	-
4Co	0	1.20	-
1Co1Pt	1	0.30	1
1.5Co1Pt	1	0.45	1.5
2Co1Pt	1	0.60	2
4Co1Pt	1	1.21	4

Caracterización del catalizador

El área superficial del soporte se obtuvo mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), usando un analizador automático Micromeritics ASAP 2020. La adsorción se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del N₂ líquido [12]. Antes de la medición, las muestras se someten a vacío durante 24 horas para eliminar sustancias gaseosas en los microporos.

Los patrones de XRD de las muestras se registraron mediante un difractómetro Philips PW 1050/70 usando radiación CuK α (λ =1.517 Å), con un filtro de Ni, una corriente de 20 mA y con 40 kV en el suministro de alto voltaje. Los difractogramas fueron explorados en ángulos de barrido (2 θ) de 5° a 70° y escaneando a una velocidad de 2.00°/min.

Los ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se llevaron a cabo utilizando un equipo construido en el laboratorio, sobre 50 mg de muestra, en un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro, desde 20 a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El caudal de la mezcla reductora fue 10 cm³/min, compuesta por 5% en volumen

de H₂ en Ar. El consumo de H₂ fue registrado en una celda de conductividad térmica (TCD) de un cromatógrafo Shimadzu GC-8A.

Test catalítico (PROX)

Los ensayos de actividad de fueron realizados sobre 50 mg de catalizador en un reactor de vidrio de 6 mm de diámetro a presión atmosférica. La temperatura de reacción fue registrada mediante una termocupla interna. Los gases de salida del reactor se analizaron mediante dos cromatógrafos gaseosos: uno equipado con un TCD y otro con un detector de ionización de llama (FID). En el cromatógrafo con FID se determinaron CO y CO₂ realizando la separación de los mismos con una columna rellena con Porapak Q de 60/80 mesh, longitud de 3 m y diámetro interno de 3mm, usando H₂ como gas portador, realizando una posterior metanación a 450°C. El cromatógrafo con TCD permitió cuantificar: O₂, H₂ y N₂.

Antes de llevarse a cabo la PROX, es fundamental activar el catalizador [12]. La especie activa del platino es Pt⁰, por esto, el catalizador se redujo desde temperatura ambiente hasta 500°C, a 10 °C/min con un flujo de 60 cm³/min de H₂. Luego se enfrió a 50 °C bajo H₂. La reacción PROX se llevó a cabo con exceso de hidrógeno y relación estequiométrica O₂/CO. La composición molar porcentual de la mezcla reactiva fue: O₂=0.75; N₂=24.25; CO=1.5; He=13.5; H₂=60. Los ensayos de actividad se realizaron desde 50 °C hasta 300 °C.

La actividad de los catalizadores puede cuantificarse mediante las ecuaciones 4 a 6 [7].

$$\text{Conversión de CO (\%)} = \frac{[CO]_{\text{Entra}} - [CO]_{\text{Sale}}}{[CO]_{\text{Entra}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\text{Conversión de O}_2 \text{ (\%)} = \frac{[O_2]_{\text{Entra}} - [O_2]_{\text{Sale}}}{[O_2]_{\text{Entra}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$\text{Selectividad hacia CO (\%)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[CO]_{\text{Entra}} - [CO]_{\text{Sale}}}{[O_2]_{\text{Entra}} - [O_2]_{\text{Sale}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

$[X]_{\text{Entra}}$ y $[X]_{\text{Sale}}$ son las concentraciones del gas X a entrada y salida, respectivamente.

Debe ser mencionado que la ecuación (6) supone que el CO es convertido en CO₂, sin que se presenten formación de coque o metano; esta es una suposición adecuada a temperaturas bajas para los catalizadores ensayados [12]. La conversión de CO es fuertemente dependiente de la relación O₂/CO y la temperatura. El exceso de oxígeno puede mejorar la conversión de CO, pero disminuye la selectividad al oxidar parte del H₂ [1, 6].

La estabilidad se evaluó sobre el catalizador 2:1 CoPt a 125 °C, durante 5 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador

Las características texturales de γ -Al₂O₃ son: Área superficial = 252.1 m²/g, Volumen de poros = 0.364 cm³/g y Tamaño de poros = 57.8 Å.

Se analizaron los patrones XRD del soporte calcinado y de diversos catalizadores. Todas las cargas metálicas de cobalto, fueron muy bajas para generar óxidos metálicos observables [13]. No se observan picos de difracción de Pt, esto también indica que el método de preparación empleado genera cristales metálicos pequeños [12].

Los gráficos de consumo de H₂ obtenidos en los TPR se muestran en la figura 1. En los catalizadores con Pt podría existir un pico a 400 °C debido a la descomposición de cloruros [14], la cual se descarta debido al tratamiento químico para remoción de los cloruros durante la etapa de preparación. De igual manera, en los catalizadores que contienen Co, se descarta la presencia de picos debido a descomposición de nitratos, ya que la calcinación a 500 °C asegura la descomposición de estas especies, que tiene lugar a 300 °C [15].

Los catalizadores monometálicos de Co presentan un único pico de reducción centrado entre 450-470 °C que puede asignarse a la reducción de Co₃O₄ a CoO. Se observa que la temperatura de este pico se incrementa cuando aumenta la carga de Co,

esto evidencia un cambio en el grado de interacción entre el metal y el soporte. De acuerdo a la literatura, es posible encontrar otro pico a 600 °C que corresponde a la reducción de diferentes tipos de aluminatos y CoO a cobalto metálico [16].

En el TPR de la muestra de 1Pt se observan dos picos a 185 y a 460 °C. El primero es asignado a la reducción de especies PtO_x que están interaccionando con átomos de oxígeno presentes en el soporte. Estas especies están relacionadas con la habilidad que posee la alúmina de estabilizar partículas de óxido de Pt. El segundo pico, puede atribuirse a partículas altamente dispersas con una fuerte interacción con el soporte [17,18].

Los catalizadores bimetales muestran 3 picos de consumo de hidrógeno. El primero y tercero corresponden a la reducción de especies Pt, equivalentes a las observadas a temperaturas similares en el catalizador 1Pt. El segundo pico, a temperaturas cercanas a 350 °C se asigna a la reducción de óxidos de cobalto que interacciona con el Pt, que podría indicar la presencia de fase Co-Pt. Además, se observa que este pico aparece a menores temperaturas en comparación con el observado en 1.5Co y 4Co, esto puede deberse a la influencia del platino que produce que disminuya la interacción entre las especies de cobalto con el soporte [19,20]

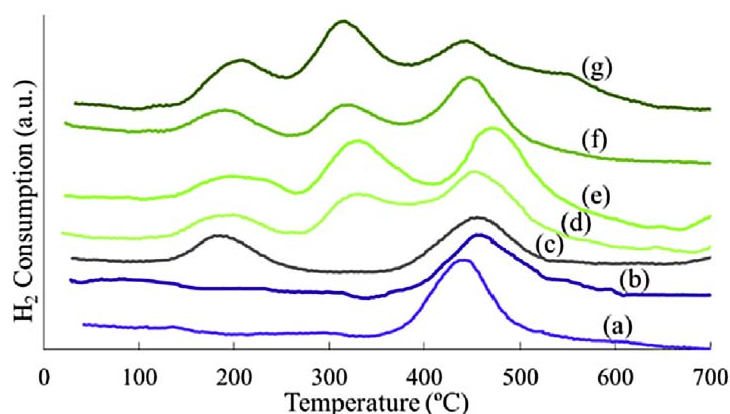


Figura 1: Resultado de ensayos TPR de (a) 1.5Co; (b) 4Co; (c) 1Pt; (d) 1Co1Pt; (e) 1.5Co1Pt; (f) 2Co1Pt; (g) 4Co1Pt

PROX

Los resultados de los ensayos de actividad en la reacción PROX se muestran en la Figura 2. La forma de la curva correspondiente a la conversión de CO sobre el catalizador de Pt/ Al_2O_3 es la esperada de acuerdo a experiencias anteriores [2]. A bajas temperaturas, casi no se presenta la reacción de oxidación entre CO y O_2 .

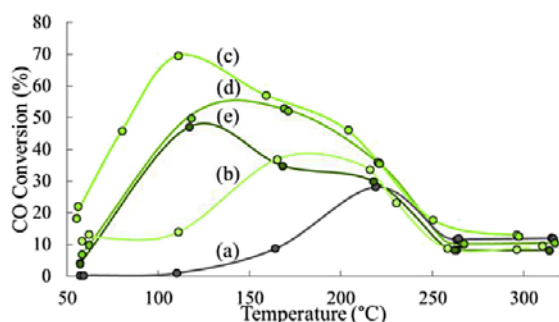


Figura 2: Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores (a) 1Pt; (b) 1Co1Pt; (c) 1.5Co1Pt; (d) 2Co1Pt; (e) 4Co1Pt

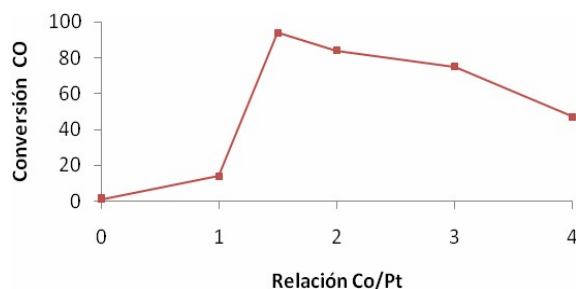


Figura 3: Efecto de la relación de Co/Pt sobre la conversión de CO_2 en reacción PROX a 110°C.

Termodinámicamente el CO se adsorbe más fuertemente sobre el Pt que el H_2 o el O_2 . Por esto, a baja temperatura, el CO se encuentra cubriendo casi toda la superficie del Pt, impidiendo que otras especies puedan adsorberse. Entonces, el propio CO presenta un efecto de inhibición a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, a aproximadamente

115 °C, comienza la desorción del CO, dejando sitios libres para que se adsorban el O₂ y el H₂.

La máxima conversión y selectividad para la reacción PROX se alcanza a los 220 °C, por encima de esta, toma relevancia el aumento en la adsorción y posterior oxidación de H₂, como así también la WGSR inversa se ve favorecida termodinámicamente. Esto conlleva a una disminución de la conversión de CO y de la selectividad [21,22].

Cuando a los catalizadores de platino se les adicionan ciertos promotores metálicos de elementos de transición, por ejemplo, cobalto, la cinética de la reacción PROX se explica a través de un mecanismo no competitivo de Langmuir-Hinshelwood con dos tipos de sitios activos. Los átomos de oxígeno son adsorbidos disociativamente sobre la superficie del metal promotor en estado de baja oxidación, es decir que activa al O₂. Igual que en el caso sin promotor, el CO es adsorbido sobre la superficie del Pt y reacciona con los átomos de oxígeno. Esta reacción ocurre en la interfase del catalizador y es selectiva a la oxidación de CO [12].

Un buen promotor debe adoptar fácilmente diferentes estados de oxidación y debe permitir la movilidad de las vacancias de oxígeno [2].

En todos los casos se observa que la adición de cobalto mejora la actividad del catalizador 1Pt. Siendo el catalizador que presenta mejor actividad y selectividad el 1.5Co1Pt.

Para entender la disminución en la actividad de todos los catalizadores a partir de los 200 °C se debe tener en cuenta la presencia de las reacciones secundarias. La reacción entre H₂-O₂ procede por un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood y la adsorción de H₂ está limitada por la velocidad [23]. Adicionalmente, la oxidación de H₂ no es dominante a baja temperatura debido a su alta energía de activación [6].

Efectos de la adición de Co

En la Figura 3 se observa el efecto de la concentración de cobalto sobre la reacción PROX.

Esta mejora no se observa a la máxima concentración de Co, sino en un punto intermedio, en la relación 1.5 Co/Pt. A relaciones mayores, el Co produce un efecto de bloqueo físico de los sitios activos de Pt [24].

Esto está respaldado por ensayos de quimisorción que indican que el agregado de Co reduce la cantidad de sitios activos en los cuales pueda adsorberse el CO [2]. Entonces, a bajas concentraciones de Co, se observa que la reacción muestra una mejora con respecto al monometálico, porque: presenta sitios activos sobre los cuales adsorberse el O₂ (promotor). Esta mejora en la actividad continúa hasta que la relación 1.5 Co/Pt a partir de la cual, se impide la adsorción física de monóxido porque el cobalto ha bloqueado gran parte de los sitios activos, reduciendo la posibilidad de que se produzca la reacción PROX.

Estabilidad

En la Figura 4 se presenta el comportamiento del catalizador 2:1 CoPt a temperatura constante de 125°C. Se observa que la conversión de CO comienza a decrecer a medida que se desarrolla la reacción.

Estudios de oxidación de CO indican que a medida que transcurre la reacción, el cobalto, que se halla formando la fase bimetálica Co-Pt, es oxidado durante la misma [25]. Durante la reacción PROX, esta especie provee un oxígeno al CO recuperándolo a partir del O₂ de la fase gaseosa. Entonces, es posible inferir que la pérdida de actividad se debe a cambios en la estabilidad de los óxidos de cobalto formados durante la reacción. Estos óxidos tienen mayor estabilidad, y por lo tanto, menor tendencia a participar en la oxidación selectiva CO [21,22]. Ensayos posteriores demostraron que la actividad es recuperada luego de realizarse un tratamiento de reducción. Luego del mismo, el catalizador recupera la misma actividad que tenía al inicio de la reacción.

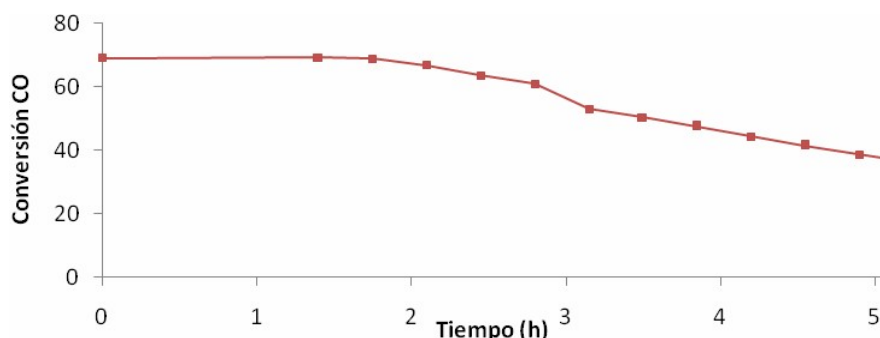


Figura 4: Ensayos de actividad en PROX para 2:1 CoPt a 125°C.

CONCLUSIONES

El agregado de cobalto presenta una mejora significativa con respecto al catalizador monometálico de Pt. Esta mejora alcanza su máximo con una relación atómica Co/Pt igual a 1.5. El agregado por encima de la relación Co/Pt igual a 1.5 causa una disminución de la actividad ya que produciría un cubrimiento de los sitios activos del Pt impidiendo la adsorción del CO. Además, para todos los casos bimetálicos, el máximo de conversión se produce alrededor de los 130 °C, este valor se encuentra dentro del rango de trabajo aceptable para este proceso. Un aumento posterior de temperatura genera una disminución en la conversión del monóxido de carbono debido a que a esas temperaturas comienza a ser apreciable la reacción de gas de agua inversa o a que la adsorción de CO ya no es tan fuerte y quedan sitios que libres que son ocupados por el hidrógeno que reacciona para formar agua. Los catalizadores estudiados presentan una leve desactivación luego de varias horas de operación. La actividad original se recupera si son sometidos a un proceso de reducción, lo cual indican que no existe sinterizado durante el transcurso de la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [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) 349355.
- [3] H. Li, X. Yu, S. Tu, J. Yan, Z. Wang; *Appl. Catal. A: General* 387 (2010) 215-223.
- [4] C. Kwak, T. Park, D. Suh; *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 1211 – 1217.
- [5] Caitlin A. 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] K. Uğuz, R. Yildirim; *Turk J Chem* 33 (2009) 545-553.
- [8] T. Komatsu, A. Tamura; *Journal of Catalysis* 258 (2008) 306–314.
- [9] P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson; *Journal of Catalysis* 188 (1999) 300310.
- [10] G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís, A. Fuertes; *Intl. Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6687-6695.
- [11] M.L. Casella, G.J. Siri, G.F. Santori, O.A. Ferretti, M.M. Ramírez-Corredores, *Langmuir*, 16 (2000,) 5639–5643
- [12] M. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez; *Catal. Today* 157 (2010) 404-409.
- [13] G. Jacobs, E. Chenu, P. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B. Davis; *Appl. Catal. A: General* 258 (2004) 203-214.
- [14] R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M. Cruz Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J.L. García Fierro; *Appl. Catal. B Environ.* 55 (2005) 229-241.
- [15] D.I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel; *Appl. Catal. A General* 268 (2004) 51-60
- [16] L.B. Backman, A. Rautiainen, M. Lindblab, A.O.I Krause; *Appl. Catal. A General* 360 (2009) 183-191
- [17] M.S. Zanuttini, C.D. Lago, C.A. Querini, M.A. Peralta; *Catal. Today* 213 (2013) 9-17
- [18] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Prasertthdam; *Catal Commun.* 9 (2008) 546-550

- [19] D.J. Suh, C. Kwak, S.M. Kwon, T.J. Park; *J. Power Sources* 142 (2005) 70-74
- [20] G. Jacobs, T.K. Das, G. Racoillet, B.H. Davis; *Appl. Catal. A: General* 233 (2002) 263-281
- [21] Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, *Intl. Journal of Hydrogen Energy* 24 (1999) 355-358.
- [22] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, U.S. Ozkan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279 (2008) 1-9.
- [23] C. Kwak, T. Park, D. Suh; *Appl. Catal. A: General* 278 (2005) 181-186.
- [24] Y. Mergler, A. van Aalst, J. van Delft, B.E. Nieuwenhuys; *Appl. Catal. B: Environ.* 10 (1996) 245-261.
- [25] E. Park, D. Lee, H. C. Lee; *Catal. Today* 139 (2009) 280-290.