

INFLUENCIA DEL SOPORTE EN CATALIZADORES FePt PARA LA REACCIÓN DE CO-PROX

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

^{a,d} Departamento Ing. Química Facultad de Ingeniería, UNLP - Av. 1 esq. 47, La Plata, Provincia de Buenos Aires

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CCT La Plata – CONICET - 47 N° 257, La Plata, Provincia de Buenos Aires, República Argentina CP 1900
e-mail: hernan.bideberripe@ing.unlp.edu.ar

Resumen

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de 1% Pt/ γ -Al₂O₃ y 1% Pt/SiO₂ sobre los que se depositaron diferentes cargas de Fe. Estos fueron evaluados en la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) entre 60 y 270 °C con relación estequiométrica O₂/CO. Los catalizadores fueron estudiados por reducción a temperatura programada (TPR), revelando que existe una fuerte interacción entre los metales.

Los resultados de los ensayos de actividad muestran que el agregado de Fe en los catalizadores Pt/Al₂O₃ mejora la conversión de CO y que la adición de Fe en el catalizador Pt/SiO₂ conduce a conversiones similares a las del catalizador 1% Pt/SiO₂, aunque a menores temperaturas.

Cada serie presenta una carga óptima de hierro con la cual se logró la mayor conversión de CO.

Palabras clave: Catálisis; CO-PROX; FePt/Al₂O₃; FePt/SiO₂; TPR.

Introducción

Las celdas de combustible del tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane), tienen la capacidad de producir electricidad a bajas temperaturas, utilizando H₂ como combustible y O₂ del aire como comburente (1), esto hace promisorio su uso como fuente de energía en vehículos. La fuente más económica de H₂ es el reformado de hidrocarburos de bajo peso molecular. Una opción atractiva sería combinar celdas de combustibles con un sistema de reformado en el propio vehículo (2). Los electrodos de las celdas PEM deben trabajar con concentraciones de CO por debajo de las 100 ppm (3), pero el gas producido por reformado seguido por la reacción de gas de agua (WGS) contiene alrededor de 0,1 y 1% (1, 4). La oxidación preferencial de CO (CO-PROX) es una de las principales opciones (5) para alcanzar las concentraciones de CO compatibles con las celdas PEM.

Entre los catalizadores estudiados para PROX, se destacan los basados en metales nobles, los cuales han sido estudiados intensivamente, se han reportado investigaciones utilizando catalizadores basados en Pt, Ir, Ru, Rh, Pd y Au dispersos sobre soportes como, SiO₂, Al₂O₃, USY, TiO₂ y óxidos mixtos de Ce y Zr (6-8).

La actividad de estos catalizadores se ve mejorada mediante la adición de diferentes promotores como Sn, Ge, Fe, K, Na, Co (9-11). 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 (11).

En el presente trabajo se realiza una comparación de la actividad de catalizadores de Pt soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂, modificados con Fe con el fin de determinar el impacto del soporte y de la carga de Fe.

Parte experimental

Para realizar los ensayos se prepararon dos series de catalizadores, una basada en el catalizador de 1% Pt/ γ -Al₂O₃ y la otra en el catalizador 1%Pt/SiO₂, respectivamente. A alícuotas de cada serie le fueron agregado diferentes cantidades de Fe. Las composiciones de los catalizadores y la nomenclatura se detallan en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de los catalizadores ensayados.

Catalizadores soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	%Pt (p/p)	%Fe (p/p)	Relación atómica Fe/Pt	Catalizadores soportados sobre γ -SiO ₂	%Pt (p/p)	%Fe (p/p)	Relación atómica Fe/Pt
PtA	1	0	0	PtS	1	0	0
FePt005A		0,14	0,5	FePt010S		0,29	1,0
FePt010A		0,29	1,0	FePt015S		0,43	1,5
FePt020A		0,57	2,0	FePt020S		0,57	2,0
FePt030A		0,86	3,0	FePt030S		0,86	3,0
FePt050A		1,43	5,0				

Previamente a la impregnación de la fase catalítica, la γ -Al₂O₃ fue calcinada a 500 °C, molida y tamizada obteniéndose partículas de tamaño entre 60 y 100 mesh. El Pt fue depositado por intercambio iónico mediante soluciones acuosas de H₂PtCl₆. La mezcla se dejó en contacto por 24 h, se separó el líquido y el sólido se secó a 120 °C y se calcinó a 500 °C. Luego se redujo a 500°C bajo corriente de 20 cm³/min H₂, se lavó con solución de NH₄OH de pH 10,4 para eliminar los iones Cl⁻, se enjuagó con agua destilada, se secó a 120 °C y calcinó nuevamente a 500 °C. Este catalizador fue denominado PtA.

La SiO₂ fue calcinada a 500 °C y funcionalizada mediante solución de NH₄OH. El Pt fue depositado con una solución amoniacal de (Pt(NH₃)₄)Cl₂. La mezcla fue mantenida en agitación durante 24 h a temperatura ambiente, siendo al comienzo el pH de 10. El sólido fue filtrado, lavado con agua destilada, secado a 120 °C hasta peso constante y reducido a 500 °C en flujo de 20 cm³/min de H₂. Este catalizador fue designado PtS.

Sobre alícuotas de PtA y PtS se depositó Fe por el método de humedad incipiente, utilizando para esto soluciones acuosas de Fe(NO₃)₃. Las muestras de sólido fueron secadas a 120 °C hasta peso constante y luego calcinadas en aire a 300 °C para descomponer el ión nitrato (12). Estos catalizadores se denominaron FePtxA o FePtxS, según estén soportados sobre alúmina o sílice, respectivamente, siendo x un número indicativo de la relación atómica Fe:Pt presente (ver Tabla 1).

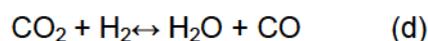
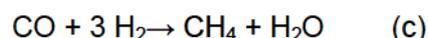
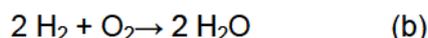
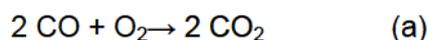
Todos los ensayos catalíticos se realizaron sobre muestras de 50 mg de catalizador en un reactor de flujo convencional de cuarzo de 6 mm de diámetro interno.

Para los ensayos de TPR, la alimentación consistió de 7,3 cm³/min de mezcla compuesta por 5% de H₂ en Ar. Las experiencias se llevaron a cabo entre 0 y 800 °C con un calentamiento de

10 °C/min. El consumo de hidrógeno en la corriente effluente del reactor fue monitoreado a través de una celda de conductividad térmica.

La muestra de catalizador usada en los ensayos de actividad fue previamente reducida a 500 °C 20 cm³/min de H₂. El caudal de alimentación al reactor fue de 100 cm³/min compuesto por 0.97 % CO, 8.71 % He, 0.49 % O₂, 15.85 % N₂ y 73.98 % H₂.

En las condiciones de reacción, pueden tener lugar las reacciones que se enumeran a continuación, siendo deseada solo la reacción (a) que corresponde a la oxidación de CO.



En las condiciones de alimentación del reactor, el O₂ y el CO se encuentran en relación estequiométrica para la reacción de oxidación de CO.

El CO, CO₂ y CH₄ de la corriente de salida del reactor fueron cuantificados mediante un cromatógrafo con detector de ionización de llama (FID), separados previamente en una columna rellena con Porapak Q de 7,2 m a 30 °C utilizando H₂ como gas portador. Luego de la separación, el CO y el CO₂ fueron metanizados en un reactor provisto de catalizador de Ni a 400 °C para poder ser cuantificados como metano en el detector FID. El He, H₂, O₂, N₂ y CO, fueron cuantificados utilizando un cromatógrafo equipado de un detector de conductividad térmica (TCD), estos compuestos fueron separados en una columna de tamiz molecular 5A de 6 m a 50 °C usando Ar como gas portador.

Resultados y discusión

En las figuras 1a y 1b se representan los diagramas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura para catalizadores soportados sobre alúmina y sílice, respectivamente.

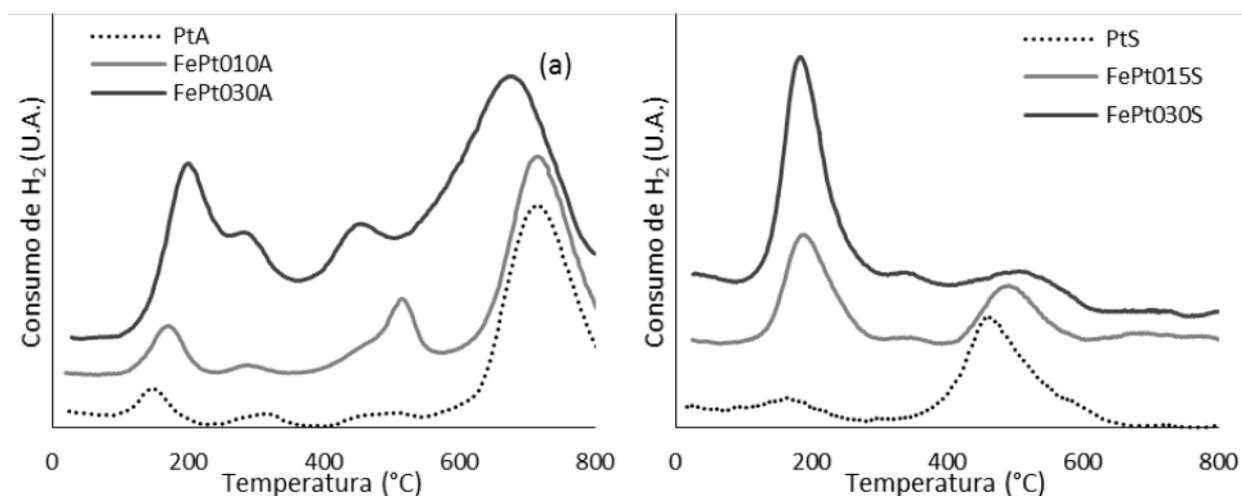


Figura 1. TPR de catalizadores soportados sobre alúmina (a) y sílice (b)

En el catalizador PtA (figura 1a) los picos a 150, 310 y 480 °C corresponden a procesos de reducción de especies de Pt altamente disperso que presentan diferentes grados de interacción con la Al_2O_3 , probablemente PtO_2 (13). En la bibliografía se registra que las temperaturas a las que se producen los picos de reducción dependen de la temperatura a la que fue calcinada la muestra (14). El cuarto pico, que aparece a 715 °C, correspondería a la reducción de Al^{3+} superficial del soporte (13). En los catalizadores bimetalicos, a medida que aumenta el contenido de Fe, se observa un incremento en el área del pico a menor temperatura, acompañado de un corrimiento hacia mayores temperaturas, sugiriendo que se produce una reducción conjunta de óxidos de Pt-Fe. El segundo pico no sufre un cambio importante con respecto al del catalizador monometálico. En cambio, se observa que el tercer pico se corre hacia menores temperaturas a medida que aumenta el contenido de Fe. El cuarto pico, asignado a la reducción de alúmina superficial, también se desplaza hacia temperaturas menores, sugiriendo que también existe una fuerte interacción entre el Pt, el Fe y los cationes Al^{3+} (13).

En el catalizador PtS (figura 1b) se perciben dos picos de reducción a temperaturas similares a las del primero y tercero descritos en el PtA. De igual manera a lo que sucede en la serie de catalizadores FePtA, en los FePtS se observa que el área del primer pico de reducción (180 °C) aumenta con el contenido de Fe, pero a diferencia con los primeros, la temperatura a la que se produce esta etapa de la reducción no varía, indicando que si bien el Pt y el Fe estarían interactuando entre sí, la cantidad de Fe presente no afecta la intensidad de esta interacción. En cambio, el segundo pico se desplaza a mayores temperaturas y disminuye su intensidad al aumentar el contenido de Fe.

Los resultados del ensayo catalítico se muestran en la figura 2a y 2b, en las que se pueden observar las conversiones de CO en función de la temperatura de reacción para las series de catalizadores soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 , respectivamente. Además en estos gráficos se representa la conversión de CO de equilibrio termodinámico de la reacción de gas de agua (WGS) (ecuación d), la cual se obtuvo mediante un programa propio realizado siguiendo la bibliografía (15).

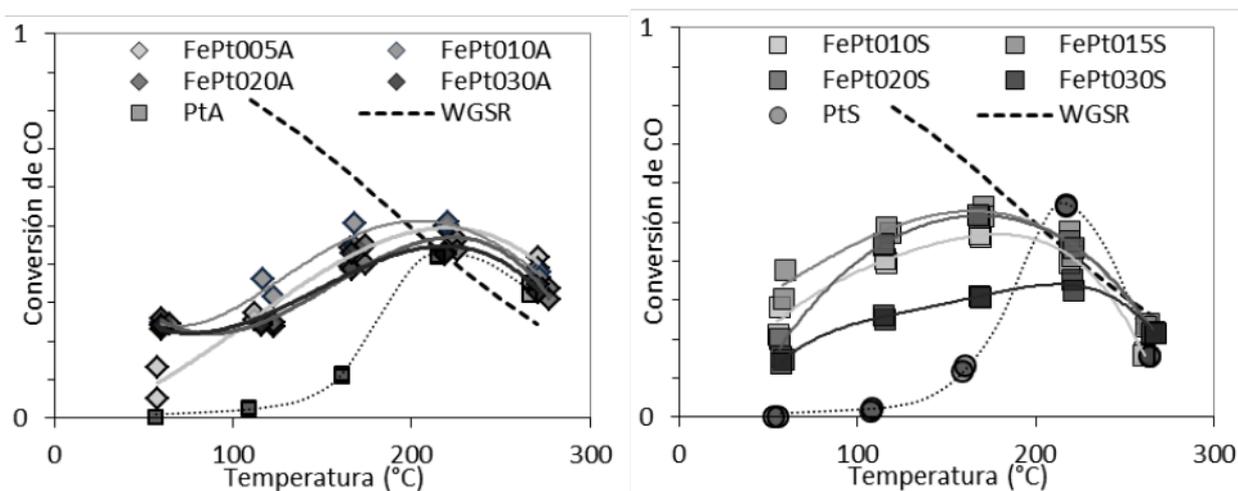


Figura 2. Conversión de CO para catalizadores soportados sobre alúmina (a) y sílice (b)

Como se observa en la figura 2a, el PtA comienza a ser activo a temperaturas por encima de los 100 °C, alcanzando una conversión de CO máxima de 40% a una temperatura cercana a los

220 °C, mientras que los catalizadores FePt_xA presentan actividad a temperaturas del orden de los 60 °C. La conversión de CO aumenta con el contenido de Fe hasta relaciones atómicas Fe:Pt 1:1 (catalizador FePt010A), este fenómeno puede deberse a que el Fe forma los sitios de activación de O₂ necesarios para la oxidación como sugieren Jain et al. (16). A mayores contenidos de Fe la conversión máxima comienza a disminuir, probablemente debido a que a estas concentraciones el Fe cubre parte de los sitios activos de Pt donde debe adsorberse el CO para poder reaccionar. El catalizador más activo de esta serie es el FePt010A, alcanzando una conversión de 50% a 220 °C.

Al igual que el PtA, el PtS, es poco activo a temperaturas por debajo de los 100 °C y alcanza la máxima conversión de CO a 220 °C, pero el PtS logra una conversión de 54%. El más activo de la serie de catalizadores FePt_xS fue el FePt015S. Este alcanzó una conversión máxima de 54%, igual que el PtS, pero a una temperatura de 170 °C.

En todos los catalizadores estudiados se observó consumo total de O₂ por encima de los 120 °C, debido a esto y a que el O₂ y el CO se alimentan en relación estequiométrica que a temperaturas superiores, la selectividad a la reacción de oxidación de CO es igual a la conversión de CO alcanzada.

En todos los catalizadores estudiados se observa un máximo de conversión alrededor de 200 °C, que puede deberse a que a partir de esa temperatura la interacción CO/Pt decae más que la del H₂/Pt, favoreciendo la formación de agua (17), o también a que la reacción WGS sea responsable de la caída como reportan Huang et al. (8) Para evaluar el efecto de la WGS, se simuló la conversión de CO que se alcanzaría si esta reacción llegase al equilibrio termodinámico, con consumo total de O₂ obteniéndose las líneas de trazos de los gráficos. La caída en la conversión en los catalizadores bimetálicos sigue la tendencia de la línea de equilibrio termodinámico, particularmente en los catalizadores soportados sobre sílice, insinuando que este es el mecanismo responsable de la merma en la conversión de CO.

Conclusiones

El método de preparación de los catalizadores bimetálicos genera alta interacción entre el Pt y el Fe, lo que se evidencia por la técnica de TPR.

La adición de Fe al catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ mejora la conversión máxima de CO llegando a obtenerse un valor de 50%. El agregado de Fe al catalizador Pt/SiO₂ no modifica el valor máximo de conversión alcanzado, 54%, pero permite lograrlo a menores temperaturas.

La WGS puede ser la responsable de la caída de conversión de CO a alta temperatura de acuerdo con los valores de equilibrio obtenidos para conversión total de O₂.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP 0185), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 1962) y la Universidad Nacional de La Plata Proyectos (UNLP I152 y X633).

Referencias

1 A. Manasilp, E. Gulari, *Appl. Catal., B* **37**, 17 (2002)

- 2 K. Bennaceur, B. Clark, F.M. Orr, T.S. Ramakrishnan, C. Roulet, E. Stout, *Oilfield Rev* **17**, 34 (2005)
- 3 S. M. M. Ehteshami, S. H. Chan, *Electrochim. Acta* **93**, 334 (2013)
- 4 J. A. Francesconi, M. C. Mussati, P. A. Aguirre, *J. Power Sources* **173**, 467 (2007)
- 5 Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, (2004) 1065
- 6 A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, *J. Catal.* **225**, (2004) 259
- 7 F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal., B* **54**, (2004) 59
- 8 C.-Y. Huang, Y.-Y. Chen, C.-C. Su, C.-F. Hsu, *J. Power Sources* **174**, 294 (2007)
- 9 G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun, J. J. Spivey, *Appl. Catal., B* **46**, 601 (2003)
- 10 C. Kwak, T.-J. Park, D. J. Suh, *Appl Catal., A* **278**, 181 (2005)
- 11 X. Liu, O. Korotkikh, R. Farrauto, *Appl Catal., A* **226**, 293 (2002)
- 12 K. Wiczorek-Ciurowa, A.J. Kozak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **58**, 647 (1999)
- 13 J. Jia, J. Shen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang, D. Liang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**, 177 (1999)
- 14 C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **112**, 295 (1996)
- 15 J. Smith, H. Van Ness, M. Abbott, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (1996)
- 16 S.K. Jain, E.M. Crabb, L.E. Smart, D. Thompsett, A.M. Steele, *App. Catal., B* **89**, 349 (2009)
- 17 D. Liu, G.-H. Que, Z.-X. Wang, Z.-F. Yan, *Catal. Today* **68**, 155 (2001)