

CATALIZADORES PARA LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES DE HIDRÓGENO A ALIMENTAR EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Jaume, Ramiro

Becario Fundación BSF (FIQ- INCAPE, UNL – CONICET). Estudiante de Ing. Química (FIQ – UNL)

Área: Ingeniería

Sub-Área: Materiales

Grupo: Y

Palabras clave: síntesis, mesoporosos, soportes estructurados

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno como combustible es una posibilidad creciente en el panorama mundial actual y significa un reemplazo de los motores convencionales en pos de celdas de combustible, donde la concentración de CO no debe superar las 10 ppm. El hidrógeno obtenido por reformado debe ser purificado entonces mediante reacciones de Water Gas Shift y oxidación preferencial de CO (COPrOx). En esta última se ha encontrado que el sistema CuO-CeO₂ presenta actividad y selectividad favorable (Reina y col., 2016). En este trabajo se estudian la síntesis de catalizadores y su impregnación en sólidos de superficie específica elevada que le permiten una adecuada dispersión de la fase activa. Un material mesoporoso con cualidades afines es la SBA-15, cuya estructura le provee de la estabilidad necesaria para soportar condiciones de reacción (Meynen y col., 2009). Por último, se estudia la deposición y uso de material estructurado para favorecer la distribución equitativa del sustrato y permitir un paso homogéneo y relativamente libre de la corriente de gas (Pennemann y col., 2016).

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizadores

La obtención de SBA-15 se lleva a cabo mediante una síntesis hidrotermal en medio ácido. La relación molar utilizada para la preparación es: **1 TEOS : 5,87 HCl : 194 H₂O : 0,017 P123** (Meynen y col., 2016). Inicialmente, al surfactante (P123) se le adiciona el agua y luego el ácido clorhídrico. Por último, lentamente la cantidad necesaria de TEOS. Tras las etapas de condensación e hidrólisis se coloca en estufa a 80°C durante 15,5 hs, etapa conocida como de envejecimiento. Finalmente, el material se filtra, se lava con abundante agua destilada a fin de extraer el surfactante que haya quedado en exceso y se seca en estufa. Para la eliminación del surfactante que queda dentro de los poros el método elegido fue la calcinación en mufla a 550°C.

Para la incorporación de los óxidos se utiliza la técnica de impregnación a humedad incipiente. Como fuentes se usan los correspondientes Cu(NO₃)₂·3H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O. Se preparan muestras incorporando las cantidades necesarias para obtener distintas relaciones deseadas. Se lleva a cabo a través de impregnación única,

agregando gota a gota una solución de etanol con la fuente de metal disuelta a la SBA-15. Como indicio, se observan viscosidad y adhesión elevadas del sólido consigo mismo. Luego de la impregnación se seca el material en estufa a 45°C y se calcina en flujo de aire a 450°C.

Para los catalizadores estructurados se realizó el washcoating, con las suspensiones en agitación para disminuir la viscosidad y mejorar la formación de finas capas de revestimiento. En forma alternada entre capa y capa se procede a la remoción del exceso de suspensión mediante un soplado o centrifugado y secado en estufa. El desarrollo se monitorea pesando el soporte estructurado luego de cada etapa; pudiendo determinar el fin del procedimiento al obtenerse una carga de catalizador adecuada (Perez y col., 2010). Se utilizan como sustratos estructurados monolitos de cordierita (óxidos de silicio, magnesio y aluminio) y espumas de silicato de aluminio.

Se varían cantidades y aditivos para la obtención de una relación óptima en la suspensión; el agregado de un aglutinante se analiza a través del uso de Ludox (solución coloidal de sílice al 40 %). Para emular la abrasión que presentan las condiciones de reacción se realizan experiencias de ataque a la muestra haciendo uso de éter de petróleo y ultrasonido.

Evaluación catalítica

Los materiales preparados, polvos y estructuras, se hacen reaccionar con corrientes de gases en un sistema de flujo con un reactor de lecho fijo para analizar la reacción de COPrOx. La alimentación está compuesta por: 40 % de H₂, 1 % de CO, 1 % de O₂ y balance de He. La relación masa de catalizador/flujo total (W/F) fue de 0,0021 g.min/mL. Se evalúa la conversión de CO a CO₂ y la selectividad del O₂ a CO₂.

Técnicas de caracterización aplicadas

Las medidas de adsorción de gases se realizaron en un equipo ASAP (CCT Santa Fe). Dicho estudio permite obtener las isotermas de adsorción, proporcionando información acerca del tipo de poros, la distribución de tamaño de poros del material, el volumen y diámetro de poro y estimar la superficie específica del sólido. La morfología y el análisis elemental de las películas de los catalizadores estructurados fueron examinados con un SEM (Preline-FIQ).

RESULTADOS

Síntesis de catalizadores en polvo y estructurados

Se procede a informar a continuación en la Tabla 1 algunas de las síntesis de materiales mesoporosos, SBA-15 madre y cuatro materiales con diferentes relaciones molares entre los óxidos metálicos. Se define en la misma como SBA-15 al material mesoporoso sin impregnar y como CuCe a muestras de SBA-15 que contienen dichos óxidos en las relaciones especificadas. Las síntesis de SBA-15 llevadas a cabo mostraron valores de áreas alrededor a 600 m²/g y diámetros de poro de 7 nm. En los catalizadores se observa una disminución del volumen de poro lo cual se asume se debe a la presencia de los óxidos en el material mesoporoso madre. Las variables analizadas y optimizadas fueron el porcentaje en peso de catalizador en polvo en la suspensión acuosa y la condición de calcinado o no calcinado del mismo. Un valor de alrededor al 15 % en peso parecería el óptimo de acuerdo al número de washcoating necesario; además el catalizador en su forma calcinada requirió de un número menor de inmersiones.

Muestra	Relación molar CuO/CeO ₂	CuO (%p)	CeO ₂ (%p)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15	-	-	-	574	0,709	6,5
CuCe	0,39	4,4	24,3	335	0,420	6,9
CuCe	0,55	4,8	18,7	430	0,52	6,2
CuCe	1	7,2	15,7	381	0,51	6,5
CuCe	2,2	10,0	9,8	313	0,45	6,7

Tabla 1. Muestras en polvo y sus propiedades fisicoquímicas

Se presenta a continuación en la Tabla 2 los resultados obtenidos del washcoating de distintos soportes: espumas de silicato de aluminio y monolitos de cordierita. A modo de ilustración se anexan fotografías de las muestras impregnadas, correspondiendo la Figura 1 a un monolito de cordierita impregnado con CuCeSBA-15 no calcinado,; mientras que la Figura 2 muestra una espuma de silicato de aluminio con CuCeSBA-15 calcinado.

Nótese que en las espumas se adiciona ludox (solución de partículas de sílice coloidal) la cual favorece la adherencia del material a depositar en estas estructuras, reduciendo el número de washcoating necesario para su preparación y mejorando la resistencia mecánica evidenciada en los test de estabilidad.

Muestra	CuO/CeO ₂	% CuCeSBA en susp.	Condiciones del material	Nº WC
ELI1	0,55	8,0	calcinado	16
ELI2	0,55	14,7	calcinado	10
ELI4	0,55	18,0	calcinado	5
ELI6	0,55	18,0	no calcinado	7
ELI3	0,39	18,0	calcinado	5
ELI5	0,39	14,7	no calcinado	14
ELI7	0,39	14,7	calcinado	6
M0,55	0,55	15,0	no calcinado	7
M0,39	0,39	15,0	no calcinado	9

Tabla 2. Muestras preparadas. Relaciones y número de washcoating. ELI: Espumas, M: Monolitos. Todas las espumas contienen 0,053%p de ludox.

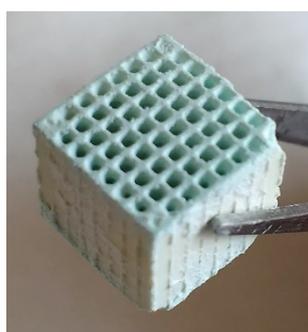


Figura 1. Monolito de cordierita impregnado (no calcinado)



Figura 2. Espuma de silicato de aluminio (calcinaada)

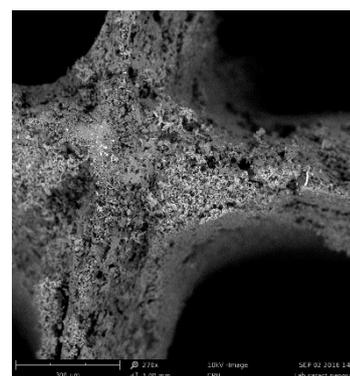


Figura 3. SEM de catalizador monolítico (perfil)

En la Figura 3 se muestra una vista de perfil de M0,55, permitiendo discernir entre el material depositado y la cordierita correspondiente al monolito. Además, pudo observarse la deposición de una gruesa capa de catalizador, con un engrosamiento en los ángulos.

Comportamiento catalítico

Se llevó a cabo el estudio en COPrOx de algunos de los catalizadores en polvo y estructurados (soporte monolitos). Estos últimos alcanzaron cargas que rondan los 200 mg, masa requerida de acuerdo al W/F estudiado y permitido por caudalímetros y reactor. En la Figura 4 se comparan las relaciones seleccionadas en catalizadores en polvo y estructurados, observando las diferencias obtenidas en las conversiones de CO frente a la temperatura.

En los materiales en polvo, de acuerdo a estudios previos, se alcanzó la conversión total del CO a 165 °C para la relación molar 0,55; mientras, para las demás relaciones, se obtuvieron menores valores de conversión a temperaturas más altas. La actividad catalítica de las estructuras monolíticas para las formulaciones M1,00 y M2,20 mostró un mejor desempeño respecto de su polvo original, mientras que para M0,55 la conversión máxima de CO alcanzó el 87 % a 165 °C. Es probable que el efecto de dispersión de los materiales en un soporte favorezca la conversión de monóxido.

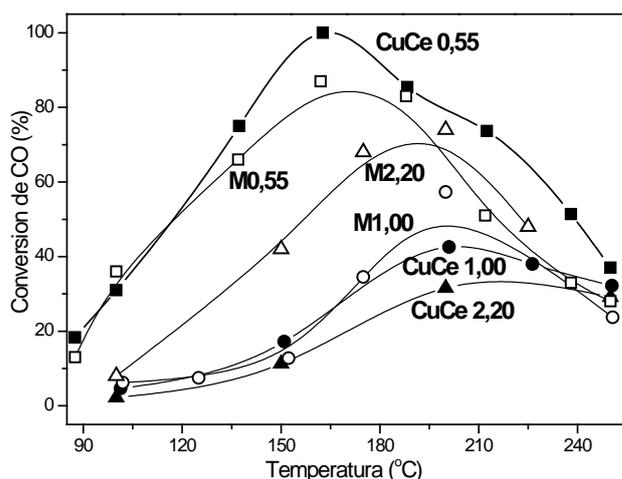


Figura 4. Actividad catalítica. Símbolos llenos catalizadores en polvo, símbolos huecos catalizadores estructurados.

Conclusiones

Se presentaron los resultados de la preparación de muestras con las diferentes relaciones molares CuO/CeO₂ en polvo y estructuras rígidas, y sus correspondientes caracterizaciones. Respecto a los catalizadores estructurados, el análisis realizado permite alcanzar un valor óptimo en proporciones de material, fases activas y aglutinantes. Se observa una conversión máxima para la relación molar 0,55 entre óxidos en monolitos de cordierita impregnados y polvos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. Micropor. Mesopor. Mater. 125 (2009) 170-223.
Pennemann, H., Kolb, G. Catal. Today. In Press (2016).
Perez H., Navarro P., Montes M., Chem. Eng. J. 158 (2010) 325.
Reina, T., Ivanova, S., Laguna, O., Centeno, M., Odriozola, J. App. Catal. B: Environmental 197 (2016) 62-72.