

## CATALIZADORES BIMETÁLICOS EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE COPROX

Bustos, Camila Sol

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (FIQ-UNL)*  
*Director/a: Gómez, Leticia E.*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Catalizador, Na-Mordenita, Caracterización

### INTRODUCCIÓN

La producción a nivel industrial de hidrógeno gaseoso por medio del reformado de hidrocarburos conlleva la obtención de monóxido de carbono (CO) como producto secundario, además de otros subproductos como el agua y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). La purificación de corrientes de hidrógeno provenientes de dicho proceso, tendiente a eliminar el CO, resulta en una etapa clave para su posterior utilización en celdas de combustible. Uno de los métodos más comúnmente empleados es a través de la vía catalítica, mediante la oxidación preferencial de CO (COPrOx). El sistema COPrOx comprende las siguientes reacciones:



El desarrollo de un catalizador altamente activo y selectivo resulta en una etapa crítica para la aplicación de un sistema COPrOx. Se propuso el estudio de catalizadores monometálicos, de cobalto (Co), cobre (Cu) y platino (Pt), y bimetalicos, de platino promovidos con Co o Cu, teniendo en cuenta estudios previos. En ambos casos, se emplea mordenita como soporte para lograr una mejor dispersión de los metales.

### OBJETIVOS

- Estudiar la actividad de los catalizadores monometálicos y bimetalicos por medio de evaluaciones catalíticas.
- Caracterizar los catalizadores por espectroscopía de Láser Raman y TPR.
- Relacionar los resultados catalíticos con los obtenidos mediante las caracterizaciones.

Título del proyecto: CATALIZADORES BIMETÁLICOS EMPLEADOS EN LA EN LA REACCIÓN DE COPROX

Instrumento: Práctica Extracurricular de Investigación

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: Agencia I+D+i; UNL

Director/a: Gómez, Leticia E.

## METODOLOGÍA

### Preparación de catalizadores

Los catalizadores en polvo se prepararon por intercambio iónico. Se empleó zeolita comercial Na-Mordenita (Si/Al=6.5) [Na<sub>7</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>41</sub>]. Co-MOR y Cu-MOR se prepararon por intercambio iónico utilizando una solución de nitrato de cobalto y nitrato de cobre, respectivamente con una relación zeolita / solución = 2 g·L<sup>-1</sup>. En el caso de Pt-MOR, se empleó una solución de nitrato de tetraamin platino con una relación zeolita / solución = 0,3 g·L<sup>-1</sup>. Los diferentes materiales se mantuvieron bajo agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, fueron filtrados y lavados con agua, y luego secados en estufa durante 12 horas. CoPt-MOR y CuPt-MOR se prepararon mediante un segundo intercambio de los materiales monometálicos Co-MOR y Cu-MOR con la solución de Pt (nitrato de tetraamin platino), utilizándose una relación zeolita / solución = 0,3 g·L<sup>-1</sup> y manteniendo las mismas condiciones que en el primer intercambio. Nuevamente, los catalizadores fueron obtenidos por filtración, lavado y secado en estufa durante 12 h. Todos los catalizadores fueron calcinados en un flujo de aire con una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta 400°C durante 8 horas.

### Evaluación catalítica

Las evaluaciones se realizaron en un reactor de vidrio colocado dentro de un horno eléctrico con controlador de temperatura. La corriente gaseosa a tratar estaba compuesta por 1% vol CO, 1% vol O<sub>2</sub>, 40% vol H<sub>2</sub> y He (hasta completar balance) en una relación de masa de catalizador/caudal total de 2,1 mg·min·cm<sup>-3</sup>. El análisis de la composición de la corriente gaseosa a la salida del reactor se realizó empleando un cromatógrafo de gases. Para determinar la conversión de CO (X<sub>CO</sub>) se hace uso de la expresión (1), mientras que, para obtener la selectividad de O<sub>2</sub> hacia CO<sub>2</sub> (S<sub>O<sub>2</sub></sub>) se emplea la expresión (2).

$$X_{CO} = \frac{C^{\circ}_{CO} - C_{CO}}{C^{\circ}_{CO}} 100\% \quad (1)$$

$$S_{O_2} = 0,5 \frac{(C^{\circ}_{CO} - C_{CO})}{(C^{\circ}_{O_2} - C_{O_2})} 100\% \quad (2)$$

Donde  $C^{\circ}_{CO}$  y  $C_{CO}$  representan las concentraciones de CO iniciales y finales, respectivamente, y  $C^{\circ}_{O_2}$  y  $C_{O_2}$  las respectivas concentraciones iniciales y finales de O<sub>2</sub>.

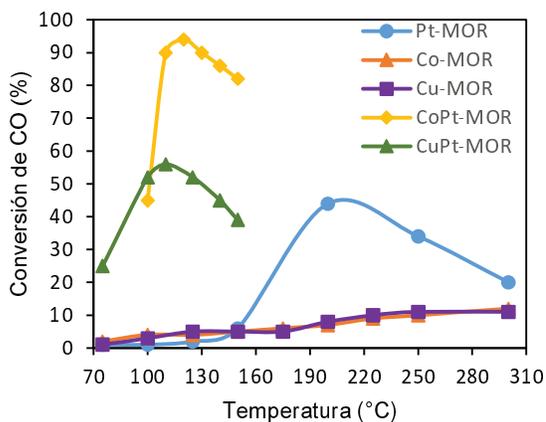
### Caracterización

La caracterización de los catalizadores por espectroscopía Láser Raman se realizó con un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) conectado a un microscopio confocal Olympus y con un detector CCD. Se empleó un láser 532 nm y se fijó a una potencia de 30 mW. Además los catalizadores bimetálicos se caracterizaron mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR), empleando un equipo Micromeritics 2920. Se utilizó una corriente reductora H<sub>2</sub>(2%)/Ar y velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C

## RESULTADOS

Se presentan en la Figura 1 las curvas de conversión en función de la temperatura para cada tipo de catalizador. Se puede observar que los catalizadores bimetálicos CoPt-MOR y CuPt-MOR son más activos que los monometálicos. El catalizador CoPt-MOR resultó ser el más activo con una conversión máxima de 94% a 120°C, mientras que la conversión



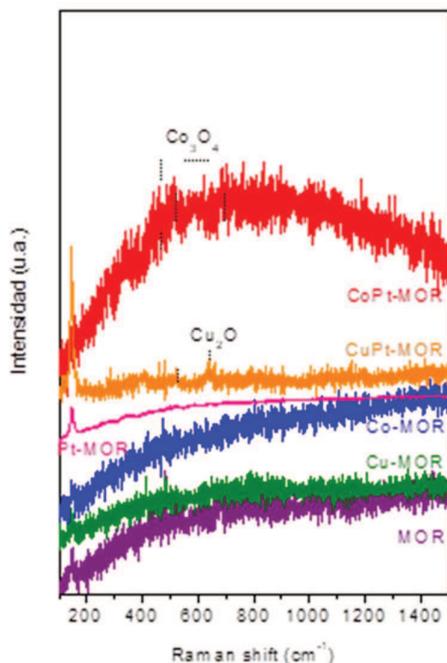


**Figura 1.** Conversión de CO en función de la temperatura.

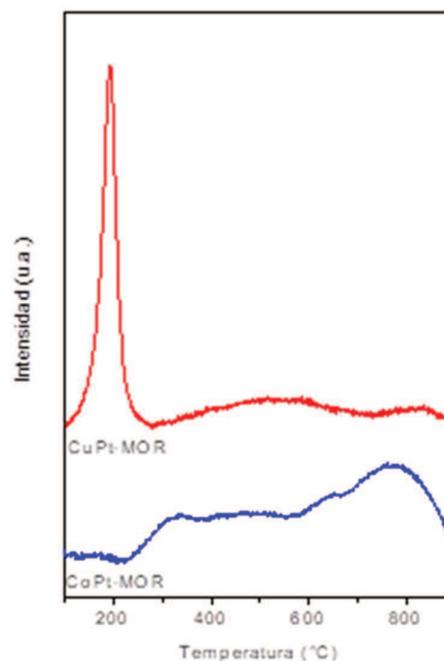
máxima obtenida con el catalizador CuPt-MOR no superó el 60% a 110°C. En relación a la selectividad de O<sub>2</sub> hacia CO<sub>2</sub>, el catalizador CoPt-MOR presentó el mayor porcentaje de selectividad, superior al 50%.

Los espectros obtenidos de la caracterización de los diferentes catalizadores por medio de espectroscopía Láser Raman se presentan en la Figura 2. Para el catalizador CoPt-MOR se detectaron señales que indican la presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además, a 600 cm<sup>-1</sup>, podría encontrarse una señal correspondiente a óxidos de Co<sup>2+</sup> dispersos en el soporte. En el caso del catalizador CuPt-MOR, este presentó señales asociadas a Cu<sub>2</sub>O.

Por otro lado, se presenta en la Figura 3 la caracterización mediante TPR. Se limitó este estudio únicamente a los catalizadores bimetálicos en vista de que fueron los que presentaron mayor actividad. Para el catalizador CuPt-MOR, se obtuvo un pico de reducción intenso a baja temperatura (193°C) que puede corresponder a la reducción de CuO y Cu<sub>2</sub>O y que también contempla la reducción del platino. Para el caso del catalizador CoPt-MOR, se observaron tres regiones de reducción; a baja temperatura (50-250°C) correspondiente a la reducción de especies de platino y cobalto disperso, a temperaturas intermedias (250-600°C) se reduce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y a mayores temperaturas (600-900°C) se observó la reducción de especies de Co<sup>2+</sup> intercambiadas en el soporte.



**Figura 2.** Espectros Raman de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.



**Figura 3.** Caracterización por TPR de catalizadores bimetálicos.

## CONCLUSIONES

En conclusión, se observó que el catalizador bimetálico de platino promovido con cobalto exhibió la mayor conversión en la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono. Por medio de la caracterización, se determinó que el cobalto se encuentra predominantemente en forma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}^{+2}$ . De acuerdo a los resultados obtenidos por TPR, se pudo observar que las partículas se encontraban más dispersas en el soporte, las cuales promueven de forma más efectiva a los sitios de platino. Por otro lado, es posible que las especies de Cu formen partículas de óxido de cobre, que se aglomeren y ocluyan a los sitios de platino.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Bion N, Epron F, Moreno M, Mariño F, Duprez D.** 2008. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks. *Top Catal*; 51:76e88.

**Gómez, L. E.; Múnera, J. F.; Sollier, B. M.; Miró, E. E.; Boix, A. V.** 2016. Raman in Situ Characterization of the Species Present in Co/CeO<sub>2</sub> and Co/ZrO<sub>2</sub> Catalysts during the COPrOx Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 4993–5002.

**Liu K., Wang A., Zhang T.** 2012. Recent Advances in preferential oxidation of CO reaction over platinumium group metal catalysts; *ACS Catal.* 2 1165–1178.

