

CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE CERIO DOPADO CON LANTANO PARA LA REACCION DE WATER-GAS SHIFT

Rozenblit Abigail, Poggio-Fraccari Eduardo, Mariño Fernando, Baronetti Graciela,
Laborde Miguel

ITHES, UBA-CONICET, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria. (1428) Ciudad
Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

eduardoaristidespf@di.fcen.uba.ar

INTRODUCCION

Debido al consumo creciente de combustibles fósiles, y la contaminación asociada, es necesario plantear alternativas más amigables con el medioambiente. Una de ellas reside en el uso del H₂ como combustible, mas precisamente como alimentación de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM). En nuestro grupo de investigación se plantea obtener H₂ a partir de materias primas renovables, tales como etanol o glicerol. A su vez, el resultado de la etapa de producción de H₂ genera corrientes gaseosas con CH₄, CO₂ y CO. Una celda tipo PEM requiere una concentración de CO inferior a 10 ppm, ya que de lo contrario se reduce drásticamente su vida útil. Para ello el grupo plantea emplear dos etapas de purificación vía reacciones catalíticas: Water-Gas Shift (o WGS) (1) y luego la oxidación selectiva del CO remanente.



Como la reacción de WGS se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico es de gran importancia hallar catalizadores tanto activos, como económicos. En esta reacción el CO es oxidado a CO₂; por lo tanto se propone emplear ceria (CeO₂) como soporte, debido a sus buenas propiedades de óxido-reducción [1]. Es habitual emplear dopantes que mejoren estas características redox, comúnmente otra tierra rara como Pr [2], La, Sm ó Nd [3]. El uso de La como dopante además tiene un especial interés económico, ya que es la principal impureza de las sales de cerio [4] cuyo costo puede ser la mitad de una sal de alta pureza. En este sentido resulta útil estudiar la influencia del La en el óxido de cerio (CeO₂), para lo cual se sintetizaron óxidos mixtos con distinto contenido de La, los cuales a su vez fueron impregnados con metales activos como Cu o Ni y evaluados en la reacción de WGS.

EXPERIMENTAL

Los sólidos fueron obtenidos mediante precipitación homogénea con urea [2] y calcinados en aire a 450°C durante 300 min. Las muestras fueron llamadas CeLaX con X el porcentaje atómico de La, siendo 2, y 5% los contenidos de lantano evaluados. Además se sintetizó por el mismo método una muestra (CeLaimp) a partir de la sal impura, cuyo contenido se encuentra es menor al 2% de La. Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente de los soportes, con 5%p/p en total de Cu y Ni (relación 1-1) y su posterior calcinación a 450°C por 5 h. El área de las muestras fue obtenida en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La actividad catalítica fue medida en un reactor de lecho fijo usando 120 mg catalizador (o 240 mg de soporte) diluido con inerte. El caudal total fue de 150 ml/min (85 ml/min para los

soportes) con 8% de CO, 24% de H₂O 45% de H₂ y N₂ como balance (8% de CO, 24% de H₂O y N₂ como balance para los soportes).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los soportes fueron sometidos a una caracterización básica cuyos resultados se muestran en la Tabla 1. Se puede observar que el agregado de La disminuye el área de las muestras y que las muestras CeLaimp y CeLa2 poseen valores muy similares.

Tabla 1. Resultados de área BET

Muestra	BET (m ² /g)
CeO ₂	110,9
CeLaimp	82,7
CeLa2	85,1
CeLa5	77,7

Los soportes fueron probados en la reacción de WGS y todos ellos mostraron cierta conversión de CO. Ello implica que además de cumplir con su objetivo primordial, proveer un sustento mecánico, contribuyen con la actividad catalítica. La conversión de CO, calculada a partir de la ecuación (2), fue bastante similar en todos los casos. Sin embargo, en la zona de alta temperatura se observó que las muestras CeO₂ y CeLaimp se diferenciaron de CeLa2 y CeLa5, presentando estas dos últimas un desempeño similar entre si.

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{CO_{\text{entrada}} - CO_{\text{salida}}}{CO_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad (2)$$

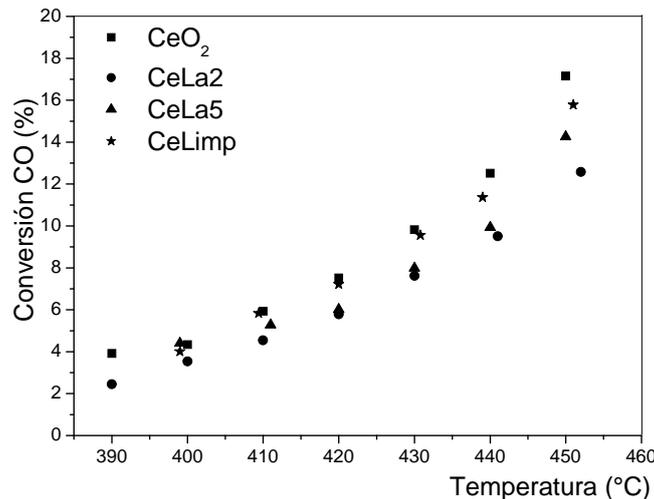


Figura 1. Resultados de actividad catalítica para los soportes.

De los soportes testeados, se seleccionaron dos óxidos mixtos, CeLaimp, por su interés económico, y CeLa5 por su mayor contenido de La, para ser impregnados con los metales activos Cu y Ni [2]. Posteriormente los catalizadores se probaron en la reacción y los resultados se reportan en la Figura 2. Como puede verse los valores de

conversión de CO son muy similares a pesar del cambio del área, Tabla 1, y de la diferencia de conversión de los soportes, Figura 1. Ello implica que la adición intencional de La en bajas cantidades (<5%), no cambia sustancialmente el sólido y puede ser empleada tanto la sal de alta pureza, como aquella de menor calidad y mitad de costo.

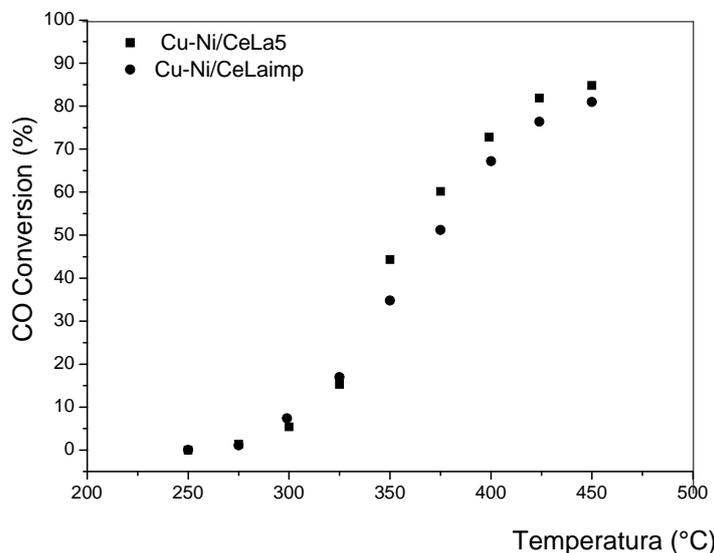


Figura 2. Resultados de actividad catalítica para los catalizadores.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto del agregado de La a la ceria y la posibilidad del empleo de una sal precursora de Ce de menor pureza. Los resultados de caracterización muestran que no hay un cambio significativo en el área BET cuando se emplea la sal impura, pero si cuando el contenido de La es mayor. Los soportes además mostraron cierta actividad catalítica. Los catalizadores mostraron un desempeño catalítico similar entre ellos, con una pequeña diferencia a alta temperatura. Esto implica que tanto el catalizador con mayor contenido de La (CeLa5), como el sintetizado con la sal impura, CeLaimp, son buenos candidatos para ser probados en etapas posteriores.

Los resultados preliminares indican como favorable el uso de la sal de menor pureza, pudiéndose abaratar los costos de los catalizadores sintetizados.

REFERENCIAS

- [1] Trovarelli (Ed.). Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London, (2002), capítulo 7, pp: 186-189
- [2] E. Poggio Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, G. Baronetti, Appl Catal A: General 460 (2013) 15-20.
- [3] Y. She, Q. Zheng, L. Li, Y. Zhan, C. Chen, Y. Zheng, X. Ling, Int. J. Hydr. Energy 34 (2009) 8929-8936.
- [4] Trovarelli (Ed.), Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London, (2002), capítulo 1, pp: 1-6.