

CATALIZADORES DE Ce-Zr-Sc PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE METANO EN ÁNODOS DE SOFC

P. Curyk^(a), L.M. Toscani^(b), J.R. Casanova^(b), S.A. Larrondo^(b)

^(a) Depto. Ing. Química, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, FIUBA, 1428 Buenos Aires, Argentina. luciatoscani@gmail.com

^(b) CINSO, UNIDEF-CONICET, J.B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica de manera directa, siendo más eficientes y produciendo energía de manera más limpia en comparación con las máquinas térmicas convencionales. Actualmente, una de las metas principales es la de reducir la temperatura de operación de dichas celdas al rango de temperatura entre 600-800°C. En dicho rango, se han desarrollado materiales para electrolitos y cátodos con un excelente rendimiento, por lo que el objetivo actual es obtener un material de ánodo eficiente, especialmente cuando se usan hidrocarburos, como el metano, en la alimentación. El material a utilizar debe ser capaz de entregar fácilmente el oxígeno de su estructura de modo tal de oxidar la molécula de metano y evitar procesos de des-hidrogenación con la consiguiente formación de depósitos carbonosos [1]. Los catalizadores derivados del óxido de cerio resultan promisorios para las aplicaciones mencionadas. La incorporación del ZrO₂ a la red del CeO₂ ha sido objeto de numerosas investigaciones dado que el agregado Zr⁴⁺ desalienta el sinterizado del material y mejora la actividad catalítica. En particular, el material de composición Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ presenta excelentes propiedades redox y actividad para la oxidación total de metano [2].

En el presente trabajo se estudia el efecto del co-dopado del óxido de cerio con ZrO₂-Sc₂O₃. Se espera que el agregado de un dopante aliovalente favorezca la conductividad iónica en el material mediante la generación de vacancias dentro de la red cristalina y mejore la actividad catalítica para la reacción de oxidación del metano.

Experimental

El método de síntesis utilizado para sintetizar los catalizadores de este trabajo fue el de complejación con ácido cítrico [3]. Se obtuvieron sólidos con la siguiente composición: Ce_{0,9}Sc_xZr_{0,1-x}O₂ con x=0;0,02; 0,04; 0,06, de ahora en más llamados CeZr, CeZrSc2, CeZrSc4 y CeZrSc6, respectivamente. Las muestras fueron calcinadas en aire a 350°C y caracterizadas por medio de difracción de rayos X, fisisorción de N₂ (BET) y reducción a temperatura programada (TPR).

Para llevar a cabo los ensayos de catálisis las muestras fueron previamente calcinadas a 800°C. Los ensayos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica, con un flujo total de 300 cm³ (STP).min⁻¹ de metano y aire (relación molar en la alimentación de CH₄:O₂:N₂ = 8:4:88). Las mediciones se efectuaron en un amplio rango de temperaturas: 400-800°C. La masa de catalizador utilizada fue de 75 mg, diluida con material inerte en una relación másica inerte/catalizador igual a 6/1 para prevenir la formación de puntos calientes. La composición de la alimentación y de los gases de salida fue analizada por cromatografía

gaseosa en línea y los resultados se expresan como conversión de CH₄ (flujo molar de CH₄ convertido/flujo molar de CH₄ alimentado).

Resultados

En la Figura 1 se muestran los perfiles de reducción de TPR en función de la temperatura y en la Tabla 1 se muestran los consumos de hidrógeno y las superficies BET de las muestras calcinadas a 350°C. Se observa en todos los casos un pico no resuelto con un máximo alrededor de los 550°C que suele atribuirse a la reducción de las especies de Ce superficiales. La muestra de CeZr presenta un mayor volumen de H₂ consumido y porcentaje de reducción total seguida por la muestra que contiene 4%Sc. En cuanto a la superficie específica, se observa una disminución de la misma con el agregado de Sc. Un aumento en la temperatura de calcinación (T_c=800°C) se traduce en una disminución en la superficie específica, siendo la muestra de 4Sc la que presentó un valor menor, aunque no significativo, de 35 m²/g. Los resultados de rayos X muestran la formación de la fase cristalina de tipo fluorita, característica del CeO₂ sin indicios de segregación de Sc₂O₃ ni ZrO₂.

Tabla 1. Superficie específica (BET) y consumo de H₂ de las muestras

Muestra	Reducción total (%)	H ₂ consumido (ml/mmolCe)	Área específica (m ² /g) T _c =350°C	Área específica (m ² /g) T _c =800°C
CeZr	50	6,2	65	48
CeZrSc2	31	3,9	65	42
CeZrSc4	40	4,8	57	35
CeZrSc6	37	4,5	48	46

En la Figura 2 se muestran los resultados de conversión de metano en función de la temperatura. En todos los casos se observa valores de conversión crecientes en la medida que aumenta la temperatura. A 800°C se puede observar que las muestras CeZrSc4 y CeZrSc6 presentan valores de conversión similares, de aproximadamente 85%. No obstante la muestra con 4% de Sc presenta valores superiores a las demás en todo el intervalo de temperatura con un 75% de conversión a 750°C frente al 60% que presentó la muestra CeZrSc6. El balance de carbono cerró en un 100±3% en todos los casos.

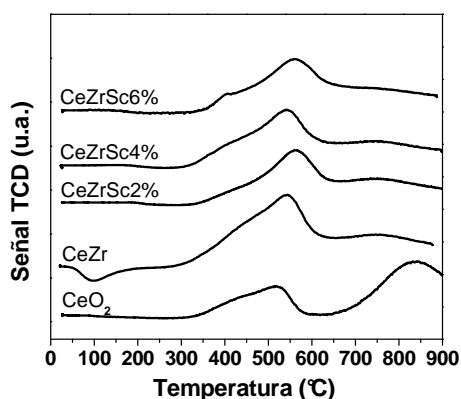


Figura 1. Perfil de TPR de las muestras

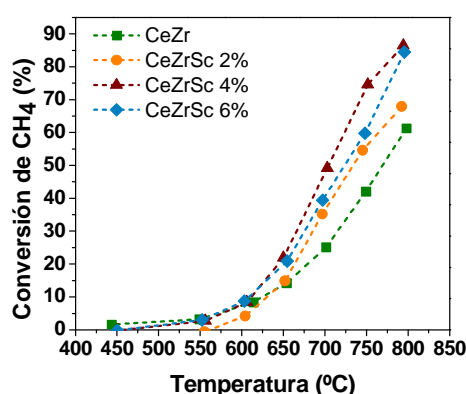


Figura 2. Conversión de metano vs temperatura

El hecho de que un menor consumo de hidrógeno en los resultados de TPR se traduzca en una mejora en la actividad catalítica podría atribuirse a que el agregado de escandio con valencia +3 en la estructura del óxido de Ce-Zr promueve la retención del Ce^{4+} , más activo para la oxidación del combustible.

Conclusiones

El agregado de escandio provoca un significativo aumento en la conversión de metano en el rango de temperatura de 600-800°C. La muestra con 4%mol. de Sc fue la que mostró resultados más satisfactorios con un 85% de conversión a 750°C.

Agradecimientos

Al MINDEF (Proyecto PIDDEF 011/11), a UNIDEF, a CONICET (beca doctoral de la Ing. Lucía M. Toscani) y al Banco Galicia (Premio Banco Galicia 2013 de la Dra. Susana A. Larrondo).

Referencias

- [1] Zimicz, M. G. et al, *Catal. Commun.* 15 (2008) 68.
- [2] Larrondo, S. A et al, *Catal. Today* 107 (2005) 53.
- [3] Shao, Z. et al, *Prog. Mater Sci.* 57 (2012) 804.