

APPICE

Asociación Española
de Pilas de Combustible

 **conappice**
2010

**IV CONGRESO
NACIONAL DE
PILAS DE
COMBUSTIBLE**

2

LIBRO DE COMUNICACIONES

Patrocinado por:



Agencia Andaluza de la Energía
CONSEJERÍA DE ECONOMÍA, INNOVACIÓN Y CIENCIA

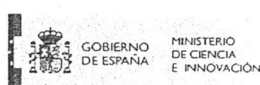
HYNERGREEN



Colabora:



CSIC



Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



Organiza:



APPICE

Asociación Española
de Pilas de Combustible

Presidencia:

C/ Marie Curie, 2
Campus Cantoblanco
28049 Madrid

Tel.: +34 91 110 25 95

Fax: +34 91 585 47 60

www.appice.es

E-mail: gestion@appice.es

**LIBRO DE COMUNICACIONES
IV CONGRESO NACIONAL DE
PILAS DE COMBUSTIBLE
CONAPPICE 2010**

Sevilla, 16-18 Junio 2010

ISBN: 978-84-693-2841-1

CuO/CeO₂ SOPORTADO EN SBA-15 DOPADA CON Zr COMO CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE CO₂ Y H₂O

A. Reyes Carmona¹, A. Arango Díaz¹, E. Moretti², A. Talon², L. Storaro², M. Lenarda²,
A. Jiménez López¹, E. Rodríguez Castellón^{1*}

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga

² NSTM UdR di Venezia, Dipartimento di Chimica, Università Ca' Foscari, Via Torino 155/b 30172 Mestre, Venezia (Italia)

RESUMEN: Se ha estudiado la aplicación del sistema catalítico CuO/CeO₂, soportado en sílices mesoporosas tipo SBA-15 dopadas con Zr, en la reacción de oxidación preferencial de CO en corrientes de hidrógeno para su uso en pilas de combustible. La adición del 20% de Ce y 6% de Cu en peso es la óptima para la reacción CO-PROX. Además se estudió la influencia del CO₂ y H₂O en la alimentación para simular las condiciones reales de operación en una pila de combustible de electrolito polimérico alimentada por un gas de reformado a partir de alcoholes. Los catalizadores se caracterizaron, mediante DRX, adsorción-desorción de N₂ a -196°C, TEM y XPS antes y después de la reacción. La incorporación de Zr al soporte modifica la reducibilidad del sistema, mejorando la conversión y la selectividad, comparadas con el mismo material sin Zr incorporado.

ABSTRACT: It has been studied the application of the catalytic system CuO/CeO₂ supported over SBA-15 mesoporous silica doped with Zr to the preferential oxidation of CO on hydrogen streams to be used this in fuel cells. Once it was found out that the addition of 20% (wt.) Ce and 6% (wt.) Cu was optimal for the CO-PROX reaction. The influence of CO₂ and H₂O was also studied in order to simulate the real operation conditions of a PEMFC fed stream based on an alcohol reforming gas. These catalysts were characterized before and after their reaction by XRD, adsorption-desorption of N₂ at -196°C, TEM and XPS. The system reducibility was modified by the Zr incorporation to the support, improving the conversion and selectivity of the catalytic system, compared to the same material without Zr.

Palabras clave: purificación de hidrógeno, pila de combustible, PROX, CuO/CeO₂

Keywords: hydrogen purification, fuel cell, PROX, CuO/CeO₂

1. INTRODUCCIÓN

La implementación de las pilas de combustible como sistema de producción de energía en fuentes móviles, requiere un suministro sostenible de hidrógeno. El uso de alcoholes como materia prima para la obtención de hidrógeno para las pilas de combustible [1-3] está cobrando cada día mayor protagonismo. Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC), son las que actualmente presentan una mayor eficiencia energética, pero requieren hidrógeno libre de CO para su correcto funcionamiento, ya que el CO actúa como veneno en los ánodos de estas pilas [4].

Existen diferentes procesos para eliminar el CO de corrientes de hidrógeno, como la metanación de CO, el uso de membranas y adsorbentes. Pero es la oxidación preferencial de CO a CO₂ (CO-PROX), el proceso que mejor puede implementarse en fuentes móviles [5,6]. Se han propuesto distintos sistemas catalíticos, basados en metales nobles soportados (Au, Pt, Ru), pero el sistema de óxidos CuO/CeO₂ tiene unas prestaciones superiores a estos sistemas, además de una buena tolerancia al CO₂ y el H₂O.

Este sistema ha sido estudiado por distintos autores [7,8,9-11] encontrándose que la presencia de Zr modifica las propiedades redox [11] del par Cu/Ce, mejorando el comportamiento catalítico en la reacción PROX.

En este trabajo se estudiará el sistema CuO/CeO₂ soportado en distintas sílices mesoporosas SBA-15 dopadas con Zr. Estos materiales se caracterizarán antes y después de reacción para encontrar una correlación entre actividad y comportamiento catalítico

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los soportes se utilizó el método propuesto por Zajac y cols. [12] utilizando unas relaciones atómicas Si/Zr=10 y Si/Zr=∞. Además se preparó una SBA-15 según el trabajo de Gómez-Cazalilla y cols. [13] a la cual se ha incorporado ZrO₂ por el método de impregnación a humedad incipiente a partir de acetato de Zr(IV) con una relación Si/Zr=10 calcinando posteriormente a 550 °C durante 6 h. Los soportes se nombrarán

como SBAZr10, SBA y SBAZrO₂10 respectivamente. Para la incorporación de la fase activa se utiliza el método de impregnación a humedad incipiente. Se incorporó un 20 % de Ce y un 6% de Cu en peso, utilizando acetatos como sales precursoras. Los materiales obtenidos se calcinan 4 h. a 550 °C. Se usará como nomenclatura YCe20Cu6, siendo Y el soporte utilizado.

Los difractogramas de rayos X (DRX) se registraron usando un equipo *Philips X'pert PRO MPD* utilizando radiación Cu K_{α1} ($\lambda = 0.1540$ nm) con un monocromador de Ge(111) trabajando a 45 kV y 40 mA. Las medidas se realizaron con un tamaño de paso de 0.0167°.

La caracterización textural se llevó a cabo utilizando medidas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, mediante un sistema *ASAP 2020* de *Micromeritics*. Las muestras se desgasificaron durante 12 h. a 200 °C en un vacío de 1×10^{-2} Pa. Para determinar el área superficial específica, se utilizó la ecuación BET y el volumen específico de poro (V_p) se calculó a $P/P_0=0.98$. La distribución de y el valor medio de tamaño de poros se calculó utilizando el método BJH.

Las micrografías TEM se obtuvieron usando un microscopio *Philips CM200*. Las medidas de energías dispersivas de rayos X (EDX) se registraron usando una sonda *EDAX CM200ST* basada en un detector tipo SiLi. Las muestras se montaron sobre rejillas de Ni, para evitar interferencias en la medición del Cu.

Los estudios con espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se llevaron a cabo con un espectrómetro *Physical Electronic PHI 5700* usando una fuente no monocromática de radiación Mg K_α (300W, 15 kV, 1253.6 eV). Los espectros obtenidos se analizaron mediante el software *PHI ACESS ESCA-V6.0F* y el procesado utilizando el paquete *Multipak 8.2B*. Los valores de la energía de ligadura se refieren a la señal del carbono adventicio (284.8 eV). Los espectros se trataron utilizando una línea base tipo Shirley y curvas tipo Gauss-Lorentz, para determinar las energías de ligadura de los diferentes elementos, la contribución de cada especie y las concentraciones atómicas superficiales relativas. Para minimizar la fotorreducción [11] de las especies Cu²⁺ y Ce⁴⁺ debido a la radiación y al vacío, se utilizaron tiempos de adquisición cortos (menos de 10 minutos) para examinar las regiones del Cu 2p y el Ce 3d.

Los ensayos catalíticos se realizaron utilizando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se introdujeron 100 mg de catalizador con un tamaño de partícula entre 0.05-0.011 mm en un reactor tubular de vidrio Pyrex (5 mm d.i.) dentro de un bloque calefactor de aluminio.

Las muestras se pretrataron a 400 °C durante 1 h. en un flujo de aire. El flujo de entrada se ajustó para

trabajar con una $W/F = 0.18 \text{ g s cm}^{-3}$ ($GHSV = 22000 \text{ h}^{-1}$) consistente en una mezcla de 1.25% de CO, 1.25% de O₂, 50% de H₂ y He. Para el estudio del efecto del CO₂ y el H₂O se añadieron un 15 % de CO₂ y un 10 % de H₂O. A la salida del reactor se colocó una trampa de agua-hielo para condensar la mayor parte del agua producida en la reacción. Los productos de reacción se cuantificaron usando un CG equipado con un TCD *HP6890* y usando una columna *CP Carboplot P7* con He como gas de fase móvil.

Las medidas se realizaron entre 40-190 °C una vez alcanzado el estado estacionario. En todos los ensayos se utilizó una relación $\lambda = 2$, dada por la expresión:

$$\lambda = 2 \times \frac{n_{O_2}^{entrada}}{n_{CO}^{entrada}} \quad (1)$$

encontrándose ésta como óptima en trabajos anteriores [10-12], para la reacción de CO-PROX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos Catalíticos

Se ensayaron los tres materiales propuestos en la reacción PROX, según las condiciones expuestas. En la Fig. 1 se muestran las curvas de conversión y selectividad en función de la temperatura, encontrándose que todos estos materiales son activos y selectivos como catalizadores para esta reacción.

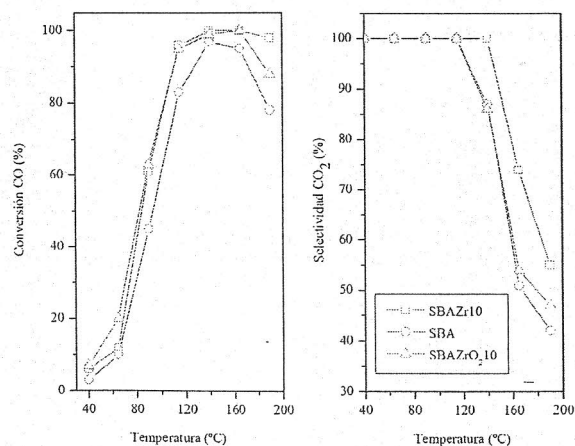


Fig. 1. Curvas Conversión-Selectividad de los catalizadores estudiados para la reacción PROX. Condiciones: 50% H₂, 1.25% CO, 1.25% O₂, resto He, $\lambda = 2$, $GHSV = 22000 \text{ h}^{-1}$

El catalizador que utiliza como soporte la SBAZr10 presenta una conversión y selectividad del 100 % a 145 °C. En la Fig. 2 se representan las curvas de conversión-selectividad del material cuando se incorpora CO₂ y H₂O a la corriente de alimentación. La actividad catalítica de este material

disminuye al incorporar CO₂ en la corriente al igual que la selectividad, y a mayores temperaturas por entrar en competición con la reacción de desplazamiento de agua inversa. Del mismo modo, la incorporación de H₂O perjudica aun más el comportamiento catalítico. Sin embargo, a 165°C presenta una conversión del 82% y selectividades en torno al 75%.

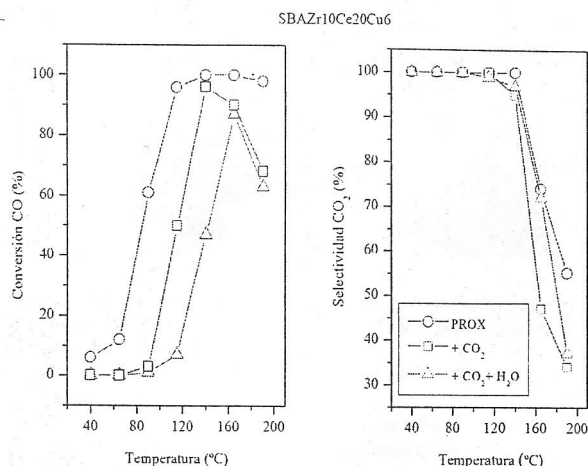


Fig. 2. Ensayos del catalizador SBZr10Ce20Cu6 en la reacción PROX en presencia de CO₂ y H₂O. Condiciones: 50% H₂, 1.25% CO, 1.25% O₂, 0-15% CO₂, 0-10% H₂O resto He, $\lambda = 2$, GHSV = 22000 h⁻¹

3.2 Caracterización

El estudio de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se realizó mediante difracción de Rayos X. En la Fig. 3 se representan conjuntamente todos los difractogramas de los catalizadores antes y después de la reacción. Destacar que el catalizador cuyo soporte se preparó según [12], no presenta difracciones asociadas al ZrO₂ [11], lo que indica la ausencia de segregación de esta fase. En todas las muestras se observa la presencia de las líneas características del CeO₂ y del CuO. Tras la reacción aparece la reflexión característica del Cu a 43.3°, lo que indica la reducción de las especies de Cu a su estado metálico.

También se observa en la Fig. 3. que la incorporación de Zr a la estructura del soporte favorece la dispersión de las especies de Cu y por tanto aumentando la interacción entre las fases CeO₂ y CuO.

Los parámetros texturales obtenidos por el tratamiento de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C se muestran en la Tabla 1.

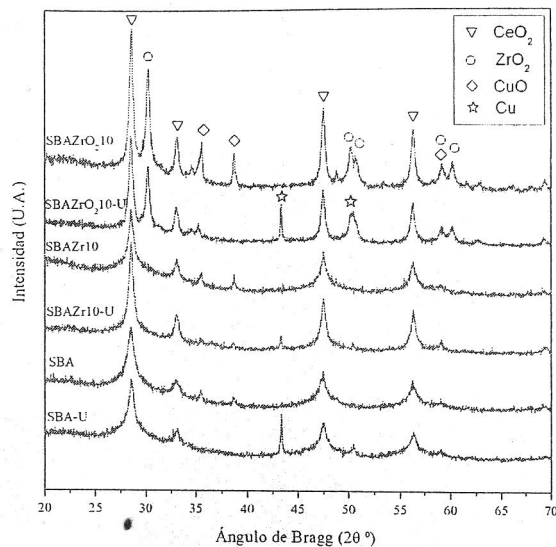


Fig. 3. Difractogramas de los catalizadores frescos y tras la reacción PROX, indicando el soporte utilizado y las señales de difracción principales de las fases.

Los materiales presentan una elevada superficie específica y un tamaño medio de poro en torno a los 4 nm. Las isothermas obtenidas son de tipo IV según la IUPAC, observando una disminución del área superficial y del volumen de poros al incorporar la fase activa.

Tabla 1. Parámetros texturales de los catalizadores estudiados en la reacción PROX

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _{p,BJH} (nm)
SBAZr10	536	0.53	4.2
SBAZr10Ce20Cu6	147	0.17	3.8
SBA	455	0.47	4.0
SBACe20Cu6	139	0.16	3.8
SBAZrO ₂ 10	330	0.35	4.2
SBAZrO ₂ 10Ce20Cu6	215	0.27	3.6

En la Fig. 4. se muestra una micrografía del material SBZr10Ce20Cu6. Se puede apreciar la morfología característica de la SBA-15 de canales con un ordenamiento hexagonal y zonas más oscuras en las que la relación Cu/Ce es mayor, asociada a la presencia de agregados de Cu. Los demás materiales presentan una morfología similar.

El estado químico y la distribución superficial de las especies químicas se determinó mediante espectroscopía XPS. En la Tabla 2, se muestran los parámetros calculados a partir del análisis de las regiones Cu 2p y Ce 3d (Fig. 5). La incorporación de Zr modifica la reducibilidad del Cu, como se puede comprobar a partir de las relaciones Cu_{red}/Cu_{total} y I_{sat}/I_{pp}. Además se encuentra que el

material que presenta un mayor % de Ce^{3+} presenta mayor actividad catalítica.

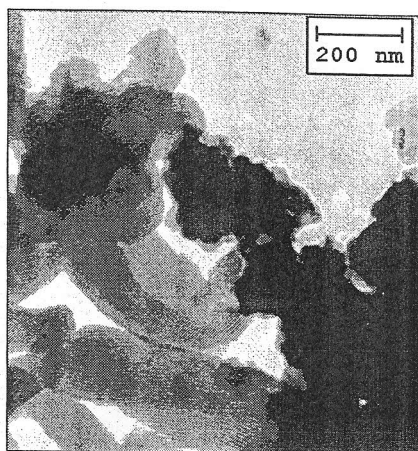


Fig. 4. Micrografía de transmisión de electrones del catalizador SBAZr10Ce20Cu6. Se aprecian claramente regiones más oscuras, correspondientes a agregados de CuO.

Tabla 2. Parámetros rédox de los catalizadores frescos y tras la reacción, calculados a partir de las regiones Cu 2p, Zr 3d y Ce 3d.

Muestra	Zr / Ce	Cu / Ce	% Ce^{3+}	Cu_{red} / Cu_{tot}	I_{sat} / I_{pp}
SBAZr10Ce20Cu6	0.6	1.0	21.5	0.23	0.45
SBAZr10Ce20Cu6U	0.3	0.9	22.0	0.68	0.25
SBACe20Cu6	0	0.7	17.5	0.26	0.45
SBACe20Cu6U	0	0.6	25.8	0.69	0.19
SBAZrO ₂ 10Ce20Cu6	3.1	1.6	16.5	0.20	0.48
SBAZrO ₂ 10Ce20Cu6U	3.2	1.9	15.6	0.73	0.27

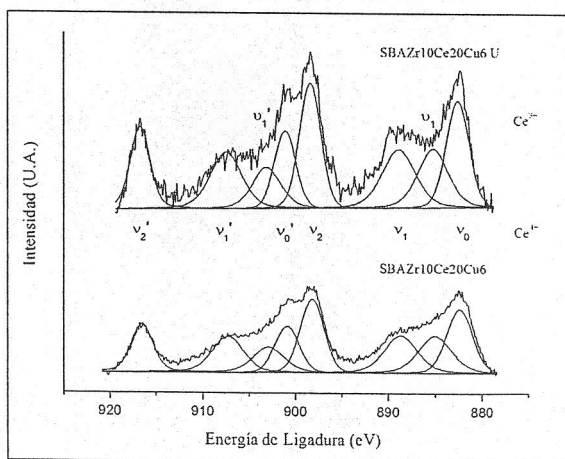


Fig. 5. Deconvolución de la región Ce 3d del catalizador SBAZr10Ce20Cu6 fresco y tras la reacción.

4. CONCLUSIONES

El sistema CuO/CeO₂ soportado sobre sílices mesoporosas tipo SBA-15 es activo y selectivo en la reacción PROX, en las proporciones estudiadas.

La incorporación de Zr en la estructura del soporte, favorece la dispersión y modifica la reducibilidad de las fases activas, mejorando la actividad y la selectividad de estos materiales.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación de España, a través del proyecto MAT2009 10481, Fondos FERDR y a la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia FQM 01661).

Bibliografía

- [1] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronet ti, M. Laborde; Catal.Today, 133-135 (2008) 735-742.
- [2] C. Song; Catal. Today, (2002) 77-17.
- [3] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro; Chem. Rev., (2007) 107-395.
- [4] P.Zhu, J. Li, Q Huang, S. Yan, M. Liu, R. Zhou; Journal of Nat. Gas Chem. (2009) 18.
- [5] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, Catal. Today, 62 (2002) 249.
- [6] A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, Ren. Sust. Energy Rev. 13 (2009) 2430.
- [7] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 1.
- [8] D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, A. Martínez-Arias, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11026.
- [9] E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Appl. Catal. B: Environ. 72 (2007) 149.
- [10] E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, App. Catal. A: General 335 (2008) 46.
- [11] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda, Catal. Lett. 129 (2009) 323.
- [12] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. van der Lee. Microp. Mesop. Mat. 110 (2008) 111-118.
- [13] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Solid State Chem., 180 (2007)