

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS A BASE DE CU-NI SOBRE CERIA PROMOVIDA CON PR PARA LA REACCION DE WATER GAS SHIFT

Abele Antonella, Poggio-Fraccari Eduardo, Baronetti Graciela, Mariño Fernando

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

eduardoaristidespf@di.fcen.uba.ar

INTRODUCCION

Nuestro grupo de investigación tiene como objetivo la obtención de H₂ a partir de bio-alcoholes, para alimentarlo a una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM). El CO obtenido como subproducto debe removerse de la corriente de H₂, desde 8%v/v hasta 10 ppm, para evitar el envenenamiento de la celda. Para este fin, se usan dos reacciones: la Water-Gas Shift (WGS) (Ec. 1), y la oxidación preferencial del CO, COPrOx [1].



La finalidad del actual trabajo es obtener catalizadores para la WGS aptos para operar a escala piloto, para ello se preparan sólidos de Cu y/o Ni sobre esferas de alúmina y monolitos, ambos comerciales, forrados con óxidos de Ce y Pr[2,3].

EXPERIMENTAL

Las esferas γ -Al₂O₃ fueron sumergidas durante 5 horas en una solución de nitratos de cerio y praseodimio en agitación. Posteriormente, se secaron a 70°C durante una noche, y calcinaron a 450°C durante 5 horas, incrementando el peso en un 30%p/p [2].

En el caso de los monolitos, la impregnación consistió en inmersión durante 3 minutos sin agitación. Esto fue seguido por el secado con una corriente de N₂ dos segundos por cada cara, para evitar la obstrucción de conductosa temperatura ambiente [4]. Se procedió a la calcinación de igual forma que en la preparación de las esferas. Esta etapa se repitió una segunda vez para obtener la carga deseada de 30%p/p. Tanto los monolitos como las esferas, fueron impregnadas con relaciones 5%p/p o 15%p/p de Pr sobre Ce + Pr.

Los catalizadores se obtuvieron realizando los mismos procedimientos en cada sólido ya calcinado, empleando soluciones de nitratos de Cu y/o Ni. Posteriormente fueron secados y nuevamente calcinados en las mismas condiciones ya mencionadas. La carga metálica en cada sólido utilizado fue de 1%p/p.

La actividad catalítica fue determinada en un reactor de lecho fijo utilizando 630 mg de cada sólido, 150 ml/min de caudal con 8% de CO, 24% de H₂O 45% de H₂ y N₂ como balance. La corriente gaseosa se analizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con un detector de conductividad térmica (TCD) y N₂ como estándar interno. La conversión de CO Ec. 2 y Selectividad Ec. 3 se definieron como:

$$x_{CO} = \frac{F_{CO}^e - F_{CO}}{F_{CO}^e} = \frac{A_{CO}^e - A_{CO} \frac{A_{N_2}^e}{A_{N_2}}}{A_{CO}^e} \quad (2)$$

$$S = \frac{F_{CO_2}}{F_{CO_2} + F_{CH_4}} = \frac{\alpha_{CO_2} A_{CO_2}}{\alpha_{CO_2} A_{CO_2} + \alpha_{CH_4} A_{CH_4}} \quad (3)$$

donde “A” son las áreas del TCD de los gases correspondientes a la entrada o salida del reactor (denotadas por el superíndice e o s), y α el factor de calibración respectivo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se reportan los resultados de conversión para los catalizadores de Cu ensayados. Se observa que tanto para monolitos como para esferas, un contenido de promotor de 15%p/p mejora la actividad respecto del valor de 5%p/p, en concordancia con estudios previos [3].

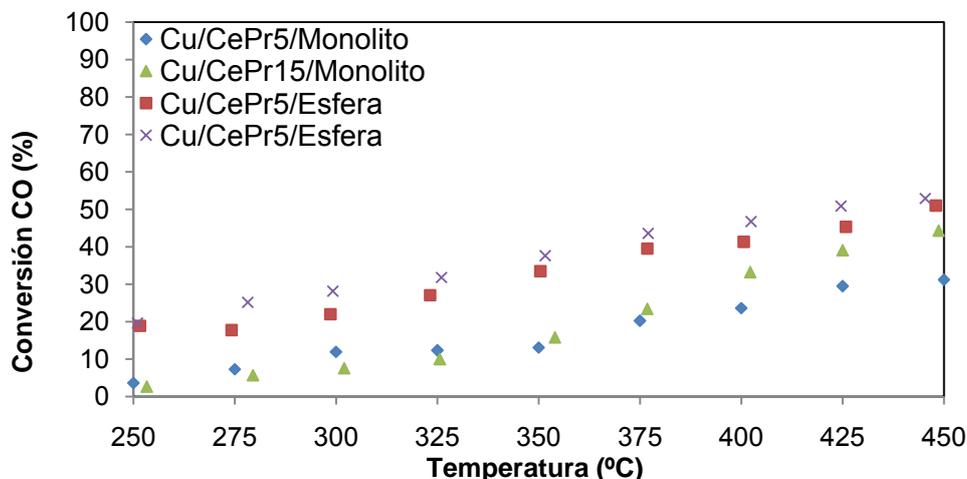


Fig. 1 Conversión de CO vs. temperatura para catalizadores de Cu.

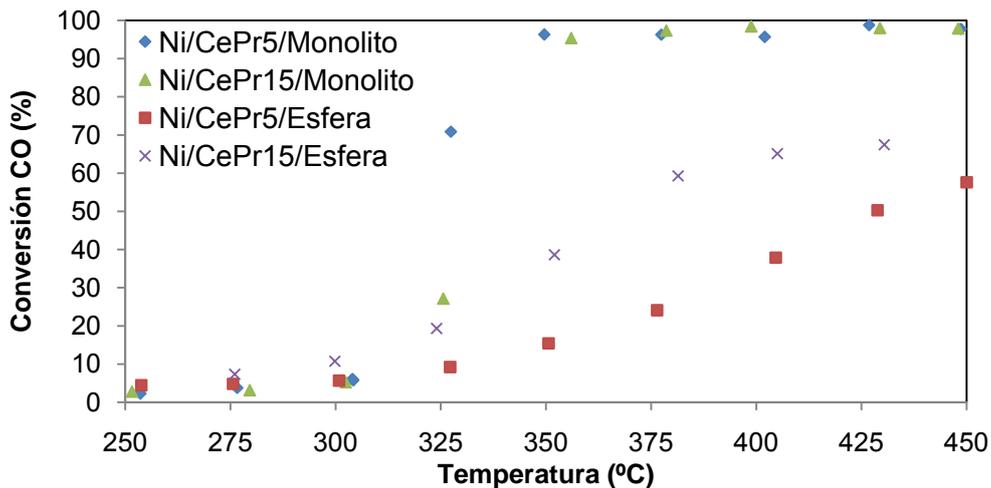


Fig. 2 Conversión de CO vs. temperatura para catalizadores de Ni.

Los monolitos de Ni alcanzaron el 100% de conversión para temperaturas superiores a 350°C, mientras que las esferas de alúmina mostraron valores menores. En ambos casos, los sólidos con 15%p/p de promotor tuvieron un mejor desempeño que aquellos con 5%p/p. En la corriente de salida del reactor, se halló CH₄ debido a la ocurrencia de reacción indeseada de metanación de CO (Ec.4), lo que explica la mayor conversión observada. Cabe destacar que en la metanación, se consume H₂ por lo que resulta necesario moderarla. Analizando la selectividad, Fig 3, se puede ver que los monolitos presentaron un valor muy pobre de selectividad a temperaturas superiores a 350°C. Los catalizadores preparados sobre esferas mostraron una mejor selectividad en todo el rango de temperaturas.

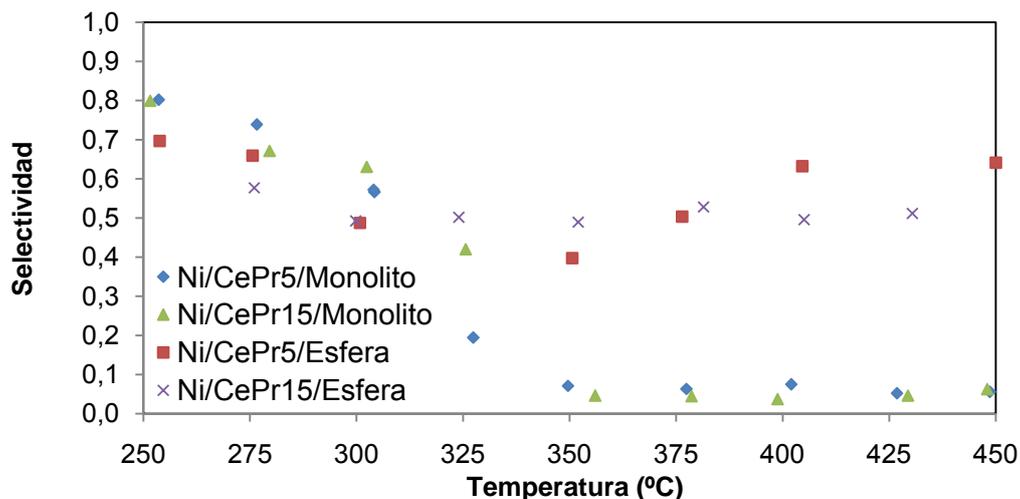
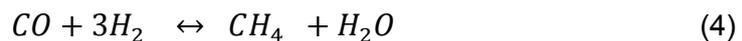


Fig. 3 Selectividad hacia la reacción WGS vs. temperatura para catalizadores de Ni.

Considerando estos resultados, se buscó aprovechar las ventajas presentadas por cada metal activo, la reactividad del Ni y la selectividad del Cu. Se ensayaron entonces catalizadores bimetalicos tanto en esferas como en monolitos, con el mejor de los soportes, (CePr15) y relación metálica Ni:Cu 1:1.

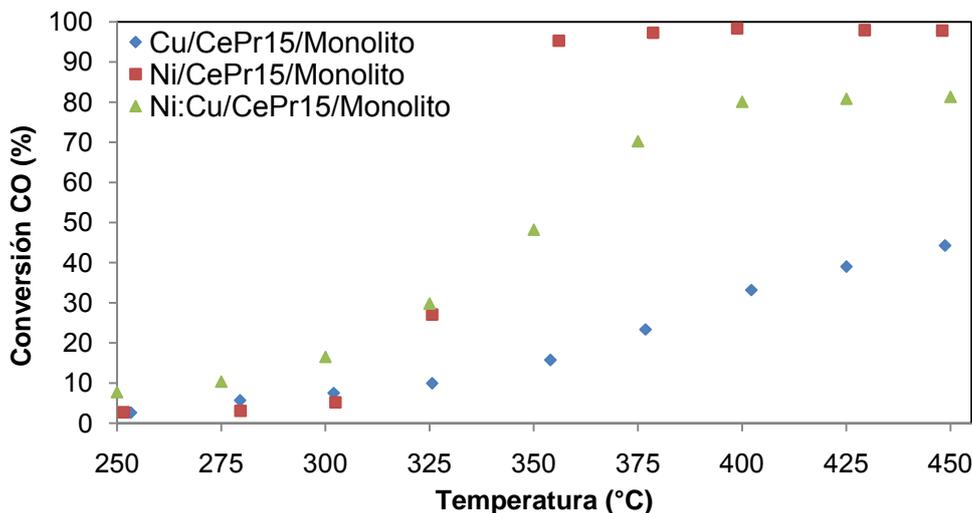


Fig. 4: Conversión de CO vs. temperatura usando monolitos Cu y/o Ni sobre CePr15

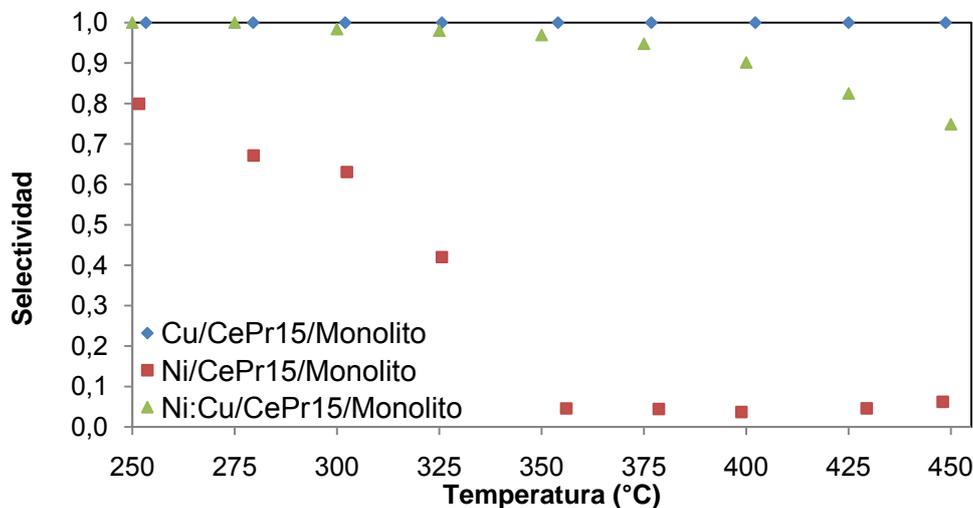


Fig. 5: Selectividad hacia la reacción WGS vs. temperatura para monolitos Cu y/o Ni sobre CePr15.

En el caso de los monolitos, ver Fig 4 y 5, el catalizador bimetalico presentó una conversión bastante más elevada que el sólido con Cu, y una selectividad superior a aquel monometálico de Ni. Este mismo comportamiento se evidenció en el caso de las esferas, ver Fig. 6 y 7.

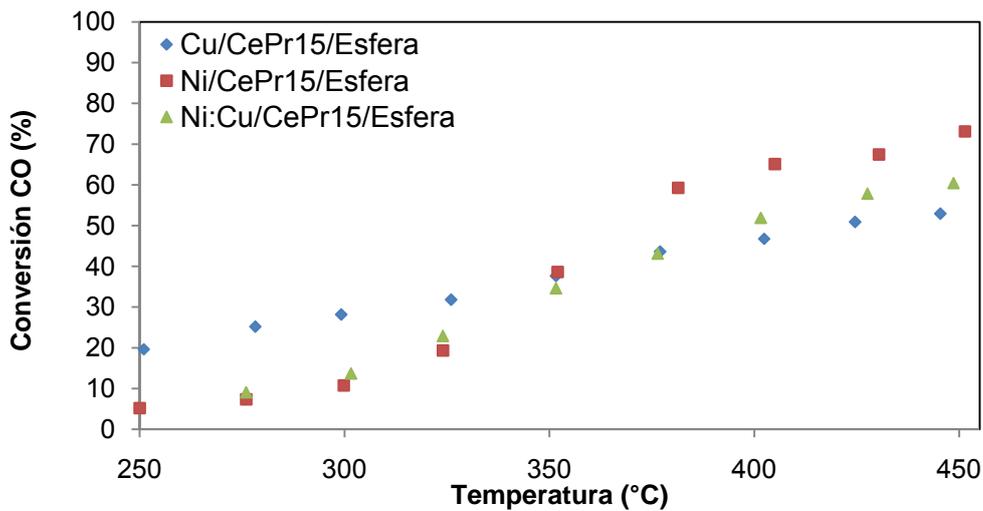


Fig. 6: Conversión de CO vs. temperatura usando esferas Cu y/o Ni sobre CePr15

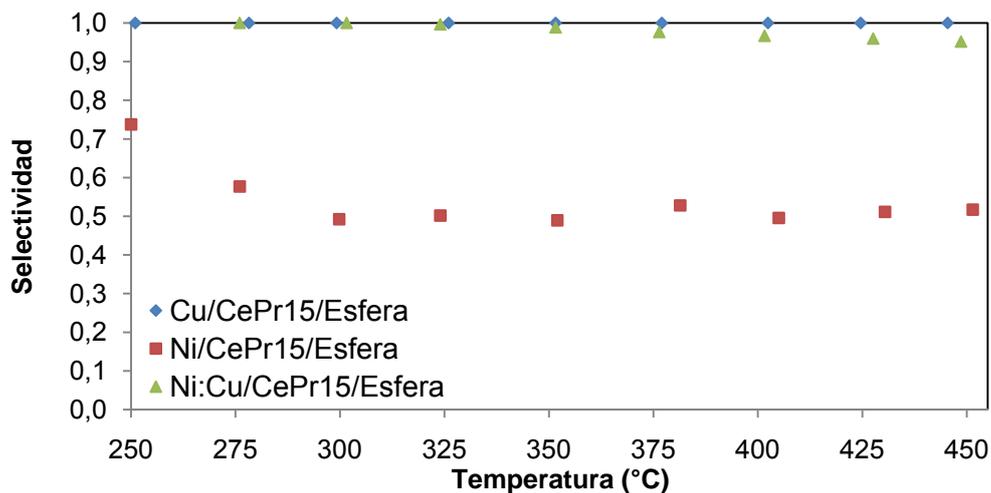


Fig. 7 Selectividad hacia la reacción WGS vs. temperatura para monolitos Cu y/o Ni sobre CePr15.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la posibilidad de utilizar catalizadores estructurados para la reacción de WGS. Ambos tipos de catalizadores (monolitos y esferas) mostraron un buen desempeño en reacción, lo que convierte a estos sólidos en buenos candidatos para ser usados a escala piloto. Los sólidos con Ni tuvieron un buen desempeño en reacción, pero favorecieron la metanación indeseada de CO. Por otro lado, aquellos de Cu tuvieron conversiones moderadas pero selectividad perfecta hacia WGS. El contenido de promotor (praseodimio) más adecuado probó ser 15%p/p, mejorando tanto la actividad como la selectividad. Los catalizadores bimetálicos balancearon

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

adecuadamente la relación actividad-selectividad y, especialmente aquel sintetizado sobre el monolito, es un buen candidato para continuar optimizando variables operativas a escala piloto.

REFERENCIAS

[1] P Giunta, C Mosquera, N Amadeo, M. Laborde, J. Power Sources 10 (2007) 336

[2] E Poggio-Fraccari, B Irigoyen, G Baronetti, F Mariño, Appl. Catal. A 485 (2014) 123

[3] E Poggio-Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, G Baronetti, Appl Catal A 460 (2013) 15

[4] N Zitta, Tesis de Grado, FIUBA, 2013