

**Título:** ON THE RATE-LIMITING STEP OF THE WGS REACTION: DESIGN OF THE MODEL CATALYST.

**Nombre:** García Moncada, Nuria

**Universidad:** Universidad de Sevilla

**Departamento:** Química inorgánica

**Fecha de lectura:** 15/12/2017

**Mención a doctor europeo:** concedido

**Programa de doctorado:** Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales por la Universidad de Extremadura y la Universidad de Sevilla

**Dirección:**

> **Director:** JOSE ANTONIO ODRIUZOLA GORDON

> **Tutor/Ponente:** FRANCISCA ROMERO SARRIA

**Tribunal:**

> **presidente:** Javier Fernández Sanz

> **secretario:** OIHANE SANZ ITURRALDE

> **vocal:** JOSE RODRIGUEZ MIRASOL

> **vocal:** Enrico Tronconi

> **vocal:** Tomás Ramirez Reina

**Descriptor:**

> CATALISIS

> PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MATERIALES INORGANICOS

> QUIMICA DEL ESTADO SOLIDO

> CINETICA QUIMICA

**El fichero de tesis** ya ha sido incorporado al sistema

> 401595\_1033594.pdf

**Localización:** ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO (EIDUS)

**Resumen:** La reacción de desplazamiento del gas de agua o Water Gas Shift (WGS) es muy útil en todos los procesos de producción de H<sub>2</sub> y su aplicación como vector energético, ya que, además de aumentar la producción a H<sub>2</sub>, disminuye a su vez la de CO, siempre presente y muy contaminante para los dispositivos que usan hidrógeno como combustible, como es el caso de las celdas de combustible. En este contexto, el requerimiento de un mayor rendimiento de la reacción de WGS promovió el estudio y desarrollo de catalizadores que, teniendo en cuenta la exotermicidad de la reacción (-41 kJ/mol), era necesario un compromiso entre la termodinámica y la cinética.

Desde la segunda mitad del s. XX y hasta la actualidad, la reacción de WGS se desarrolla industrialmente en

dos reactores adiabáticos en serie. El primero, denominado reactor de alta temperatura (HT-WGS), opera entre 310 – 450 °C sobre un catalizador de óxidos de Fe-Cr. En esta primera etapa se reduce el contenido de CO proveniente de los gases de reformado hasta una concentración c.a. 1-3 %. El segundo reactor, de baja temperatura (LT-WGS), opera entre 150 – 250 °C sobre un catalizador de Cu reduciendo la concentración de CO hasta niveles del 0.1 %. Estos dos reactores, ampliamente establecidos a nivel industrial, requieren volúmenes muy elevados ya que la reacción de WGS se desarrolla a velocidades de ~3000 – 4000 h<sup>-1</sup> en el reactor de alta temperatura y a ~1000 – 2000 h<sup>-1</sup> en el de baja temperatura, requiriendo tamaños que los hacen inadecuados para una posible aplicación móvil.

Ante esta problemática y debido a la necesidad de generar combustibles y energía alternativos a los procedentes de los residuos fósiles, durante el s. XXI la producción de hidrógeno ha sufrido un gran desarrollo y, consecuentemente, una amplia investigación sobre catalizadores de WGS más eficientes. Además, el empleo de H<sub>2</sub> como combustible alternativo ha llevado a la búsqueda de catalizadores que permitieran velocidades espaciales de 40000 h<sup>-1</sup> para su aplicabilidad en dispositivos móviles y, que además, evitaran desventajas como la piroforicidad del Cu o la toxicidad del Cr. Tal es el caso de los catalizadores basados en metales preciosos (Pt, Au, Pd, Rh...) que, generalmente soportados sobre óxidos parcialmente reducibles, han proporcionado resultados muy prometedores a temperaturas intermedias y bajas. Sin embargo, estas formulaciones resultan aún ineficientes para su aplicabilidad móvil o a pequeña escala.

De acuerdo con la multitud de estudios sobre el mecanismo de la reacción sobre los distintos catalizadores propuestos, se establecen dos mecanismos generales: el mecanismo redox y el mecanismo asociativo. El mecanismo desarrollado, o cuál prevalece más, depende de las condiciones de reacción y de la naturaleza del catalizador. Sin embargo, cualquiera que sea el mecanismo que se desarrolle, ha quedado reflejado la importancia de la etapa de activación del agua, esto es, de la adsorción y disociación del agua, así como de su disponibilidad para reaccionar con el CO adsorbido. Así, se han encontrado importantes mejoras en el rendimiento de un catalizador cuando éste es soportado sobre óxidos capaces de adsorber y disociar agua. También, diversos autores han realizado estudios cinéticos y mecanísticos, así como cálculos energéticos, donde la disociación de agua se presenta como etapa lenta y de alto requerimiento energético en la reacción de WGS, cualquiera que sea el mecanismo propuesto. Además, diversas formulaciones catalíticas patentadas reflejan la presencia de óxidos mixtos que mejoran la capacidad de disociación y disponibilidad del agua para reaccionar con el CO.

Consecuentemente, parece que la adición de óxidos mixtos y, más específicamente, aquellos que contienen tierras raras, son beneficiosos para el rendimiento de los catalizadores de WGS. Éstos parecen ser conductores protónicos, ya que dichos materiales, a través de sus vacantes de oxígeno (O<sub>v</sub>) son capaces de disociar y difundir especies iónicas a través de su red, facilitando, en este caso, la disociación del agua y su movilidad para reaccionar más fácilmente.

Así surge la idea y el objetivo de la presente tesis: el estudio de la influencia de óxidos mixtos como conductores protónicos añadidos físicamente a un catalizador tipo de WGS. Concretamente, un catalizador de Pt soportado sobre una CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Puralox, 20:80 ceria-alúmina), nombrado PtCeAl, y conductores protónicos basados en zirconias cúbicas dopadas, ya que presentan conductividad protónica y alta estabilidad. Tanto el catalizador, PtCeAl, como los diversos conductores protónicos han sido sintetizados y ampliamente

caracterizados (capítulo 3) mediante varias técnicas (detalladas en el capítulo 2). Concretamente, el catalizador ha sido sintetizado mediante impregnación húmeda del Pt sobre el soporte comercial. Las técnicas de caracterización realizadas han determinado la síntesis de un material mesoporoso de 110 m<sup>2</sup>/g de superficie específica con un ~2 %pp. de Pt, tal y como se esperaba. Por su parte, el tamaño de partícula de Pt no ha podido ser determinado mediante DRX o TEM. Sin embargo, experimentos de adsorción de CO analizados in situ mediante espectroscopía FTIR han permitido estimar una alta dispersión de Pt (79 %) con un tamaño de partícula comprendido entre 1.5 – 2 nm, lo que explicaría que fueran difíciles de detectar mediante DRX o TEM. Esta alta dispersión queda también respaldada por el análisis EXAFS del material, donde el estudio de la perturbación tras excitar al cerio (Ce L3-edge) no ha causado contribución correspondiente a la dispersión causada por los átomos de Pt superficiales.

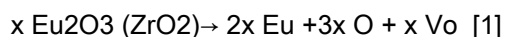
Mediante el análisis XANES-EXAFS, se ha determinado la estructura del catalizador sintetizado, donde la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expone la cara (111), sobre la que casi una monocapa (~89 % de la monocapa) de ceria cúbica Fm3m es formada en estado oxidado Ce<sup>4+</sup>.

Finalmente, el estudio de TPR en H<sub>2</sub> del catalizador determina que hay un exceso de consumo de hidrógeno debido, además de la reducción del Pt (~220 °C), a la reducción de posibles impurezas de especies carbonáceas así como de la ceria del soporte. Por lo tanto, se ha determinado el proceso de activación del catalizador en un 10 % de H<sub>2</sub> a 350 °C durante 30 min., para asegurar así la completa reducción del Pt sin sobrepasar la temperatura de calcinación.

Por otro lado, conductores iónicos han sido preparados mediante co-precipitación. Óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub> y Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZrEu<sub>x</sub>) con distinto contenido molar del óxido de europio (x = 2, 5, 7, 9, 10, 12 y 15 % molar de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub> (ZrEuMo<sub>x</sub>) con ZrO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proporción molar fija de 95-5 y distinto contenido molar del óxido de molibdeno (x = 5, 7 y 10 % molar de MoO<sub>3</sub>) han sido sintetizados. Los materiales ZrEu<sub>x</sub> han formado solución sólida con estructura cúbica tipo fluorita (Fm3m) hasta un contenido máximo de 9 % molar de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir del cual fase segregada de óxido de europio es identificable. La adición de Mo, sin embargo, no ha supuesto ninguna alteración en la estructura de la solución sólida formada por el Zr y el Eu, con lo que la introducción del Mo en la estructura puede ser, en principio, descartada. Esta estimación queda respaldada cuando los análisis por FRX y XPS determinan que las composiciones de todos los óxidos mixtos están en concordancia con los valores deseados en la síntesis, sin embargo, los de XPS muestran una clara concentración de Mo en la superficie. Además, el estudio de estos materiales mediante espectroscopías UV, RAMAN y XPS han permitido concluir que el óxido de Mo no sólo se coloca en la superficie, sino que lo hace de manera preferencial sobre los átomos de europio, influyendo en el entorno y simetría de éste afectando a su luminiscencia y a su energía de absorción. Además, de acuerdo con los datos recogidos de la literatura y con los experimentos mediante espectroscopía RAMAN con láser rojo, se ha podido determinar que el óxido de molibdeno superficial está formando molibdatos y polimolibdatos octaédricos sin llegar a formar una monocapa de MoO<sub>3</sub> completa. Estas estructuras superficiales también quedan justificadas mediante los análisis de reducción con H<sub>2</sub> (TPR) ya que muestran un desplazamiento a más bajas temperaturas con respecto a una muestra MoO<sub>3</sub> no soportada. Además, los perfiles de reducción muestran muy probablemente la formación de estructuras bronzes (H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>) en torno a los 200 °C previas a la reducción hacia la fase MoO<sub>2</sub> (T > 380 °C).

Todos estos materiales muestran una mesoporosidad en torno a 2-3 nm y cuya superficie específica es mayor

para los sólidos que contienen Mo (~80 m<sup>2</sup>/g). Además, la creación homogénea de vacantes de oxígeno es esperada ya que las soluciones sólidas ZrEu<sub>x</sub> muestran homogeneidad en composición interior y superficial, cuya formulación en notación de Kröger-Vink queda:



Estos defectos (Vo) son los que permiten la conductividad iónica y la cual ha sido medida mediante espectroscopía de impedancia (IS) en distintas atmósferas desde temperatura ambiente hasta 700 °C (capítulo 4). De estos análisis cabe destacar que la máxima conductividad la presenta la muestra ZrEu<sub>5</sub> en todas las atmósferas en el rango de temperatura investigado. Esto indica un contenido óptimo de dopante (5 % molar de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de acuerdo con este tipo de conductores iónicos. Los materiales preparados en este trabajo son semiconductores tipo p, cuya conductividad se debe a la movilidad de las vacantes formadas. El aumento de dopante implica una mayor formación de vacantes de oxígeno, las cuales, a partir de un cierto valor, se asocian con los iones dopantes (Eu en este caso) disminuyendo su movilidad, aumentando la energía de activación requerida y, consecuentemente, reduciendo su conductividad. Además, las medidas de impedancia en atmósfera húmeda así como el análisis de adsorción de agua mediante in situ DRIFTS, han permitido determinar la aparición de conductividad protónica a bajas temperaturas (< 300 °C) cuya contribución supone el aumento de conductividad total de la muestra en este rango de operación. Esta conductividad protónica sigue el mecanismo de Grotthuss, el cual requiere de agua disociada en las vacantes de oxígeno y de agua superficial fisisorbida.

Posteriormente, en el capítulo 5, se ha investigado la actividad catalítica del catalizador de PtCeAl combinado físicamente con los diversos conductores iónicos sintetizados (ZrEu<sub>x</sub> y ZrEuMo<sub>x</sub>) en la reacción de WGS. Manteniendo siempre las mismas condiciones de operación (tamaño de partícula, volumen de lecho de reacción, velocidad espacial de 80000 ml·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) y cantidad de catalizador (0.1g de PtCeAl). Se han ensayado dos composiciones de alimentación, denominadas Model (4.5 % CO y 30 % H<sub>2</sub>O diluidos en N<sub>2</sub>) e Industrial (9 % CO, 30 % H<sub>2</sub>O, 11 % CO<sub>2</sub> y 50 % H<sub>2</sub>). La velocidad espacial empleada es muy elevada con respecto a las usadas comercialmente y en los estudios recogidos en la literatura con el objetivo de dificultar el alcance de conversión de equilibrio termodinámico, para así ampliar el rango de temperaturas de control cinético y poder observar el efecto del conductor iónico. Además, atendiendo a una futura aplicación móvil, es de especial interés que el efecto promotor del conductor protónico sea aplicable a altas velocidades espaciales.

Todos los catalizadores conformados por la mezcla física (en relación másica 1:5 de catalizador:conductor iónico) proporcionan en todos los casos ensayados un mayor rendimiento catalítico, en términos de conversión de CO, con respecto al catalizador PtCeAl solo. Además, la comprobada inactividad de los conductores protónicos por sí solos, junto con las curvas de actividad obtenidas, donde el efector promotor aparece a partir de los 270 – 290 °C cuando el propio catalizador PtCeAl ya muestra actividad por sí mismo, indica que los óxidos mixtos no proporcionan actividad catalítica extra, sino que actúan como meros ayudantes del catalizador en la activación del agua en el propio mecanismo desarrollado por el catalizador PtCeAl. Estos conductores protónicos aumentan la cantidad de agua disociada y disponible para reaccionar con el CO adsorbido en el Pt, mejorando así esta etapa limitante y quedando reflejado en un mayor rendimiento del catalizador. Además, esta observación queda también secundada por la diferencia de actividad entre los distintos sistemas catalíticos mezcla. Además, la actividad catalítica presentada por el sistema PtCeAl + ZrEu<sub>12</sub> es claramente menor que

los demás sistemas mezcla (con ZrEu\_2, ZrEu\_5 y ZrEu\_7), lo cual está en perfecta congruencia con la tendencia en conductividades iónicas obtenidas para cada material.

Además, se han llevado a cabo ensayos variando el ratio catalizador – conductor iónico y variando la velocidad espacial. En ellos se ha comprobado que el conductor iónico está en exceso, pudiendo reducirse su cantidad y, así, aún más el volumen de lecho, llevando a una mayor velocidad espacial, especialmente interesante para aplicaciones móviles. Por su parte, el estudio de la velocidad espacial ha indicado distintos comportamientos según la composición del flujo de alimentación (Model o Industrial) y distinta tendencia cuando el Mo está presente, tal que en condiciones Model la disminución de actividad con el aumento de velocidad espacial es menor para el catalizador con Mo. Probablemente, la mayor capacidad de adsorción de agua aportada por el material con Mo conlleve a un mayor efecto promotor con respecto a los materiales sin Mo, aguantando así mejor el aumento de velocidad espacial. Sin embargo, en las condiciones Industrial, los materiales con Mo muestran una menor conversión a altas velocidades espaciales, probablemente debido a la alta concentración de H<sub>2</sub> presente en el medio que, como se ha discutido anteriormente, interacciona con el óxido de Mo de la muestra formando bronzes y reduciéndolo.

Durante el capítulo 5 también se estudia la estructuración del catalizador PtCeAl y del sistema catalítico PtCeAl+ZrEuMo\_5 (1:5) sobre micromonolitos metálicos, para descartar así que la favorable influencia del óxido mixto se pudiera deber a efectos térmicos en vez de a un efecto promotor del conductor protónico. La caracterización elemental llevada a cabo demuestra la conservación de las propiedades físico-químicas de los materiales tras su estructuración. Además, se han obtenido espesores de capa ~ 1 µm y ~ 3 µm para los catalizadores estructurados de PtCeAl y PtCeAl+ZrEuMo\_5 respectivamente, pudiendo también descartar así posibles problemas de difusión interna y, consecuentemente, que la mejora observada anteriormente se debiera a un efecto de dilución y mejora de difusión (térmica o másica).

De acuerdo con todo lo anterior, los ensayos catalíticos de los catalizadores estructurados (en las mismas condiciones de operación que las muestras en polvo) en la reacción de WGS muestran también una clara mejora de actividad para el sistema conformado por la mezcla de catalizador y conductor iónico. Demostrándose así un claro efecto promotor del conductor iónico en la activación del agua.

Por último, el estudio de estabilidad del catalizador también se realiza en este capítulo poniendo de manifiesto una gran desventaja de los catalizadores basados en metales preciosos: su rápida desactivación. Se observa una rápida pérdida de actividad (~ 50 % en unas 40 h) antes de su estabilización y que, por tanto, deberá ser tomada en cuenta en el estudio cinético. La comparación entre la desactivación del catalizador mezcla y del PtCeAl solo, además de un estudio de los datos recogidos en la literatura, parece indicar que la desactivación es principalmente debida a la deposición de especies carbonáceas generadas durante la reacción (carbonatos, formiatos...) sobre los sitios activos, especialmente sobre los sitios de activación del agua en el soporte.

Finalmente, en el último capítulo 6, el estudio cinético de los catalizadores PtCeAl+ZrEuMo\_5 (1:5) en polvo y estructurado a la misma velocidad espacial (80000 ml·h<sup>-1</sup>·gcat<sup>-1</sup>) es analizado. Cabe mencionar que dichos experimentos se llevaron a cabo en colaboración con el Prof. Gianpiero Groppi y la Prof. Alessandra Beretta una estancia de 3 meses en el grupo de Catalisi e Processi Catalitici (Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes – LCCP) de la Politecnico di Milano (Milán, Italia). De dichos experimentos, mediante un análisis de

aproximación a un reactor integral, se han podido extraer expresiones de la ecuación de velocidad para la reacción de WGS que, de acuerdo con la literatura, la velocidad de reacción apenas está influenciada por la concentración de CO, pero es altamente modificada positivamente por la concentración de agua y negativamente por la concentración de H<sub>2</sub>.

Con respecto a la muestra en polvo, se determina la ausencia de problemas de difusión interna mediante el cálculo del módulo de Thiele ( $< 1$ ). Para la ecuación cinética propuesta (Ecuación 3, ver Chapter 6, Eq.6.15), se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales, con una energía de activación,  $E_a$ , de 80.62 kJ/mol comparable a las encontradas para muestras similares en la literatura. Sin embargo, cabe destacar un significativo menor valor del orden de reacción de agua ( $\beta = 0.36$ ), el cual contribuye una vez más a la idea del efecto promotor del óxido mixto como conductor protónico, que aumenta y favorece la concentración de agua disponible para la reacción, haciendo que la velocidad de reacción esté menos limitada por este factor.

Se puede observar también una ligera sobre-estimación de los datos calculados en el rango de temperaturas de 300 – 350 °C. Este hecho podría deberse a la aparición de la reacción de metanación. Sin embargo, la cantidad de metano apreciada es despreciable y, además, se da por encima de los 350 °C. Por otro lado, es más probable que este efecto se deba a la interacción que tiene lugar entre el H<sub>2</sub> de la mezcla y el óxido de Mo del catalizador que, como se ha discutido previamente, a los ~300 °C se pueden estar formando bronzes y una reducción parcial del Mo. Este hecho se observa más intensamente en el análisis cinético de la muestra estructurada, cuya expresión cinética ha tenido que ser modificada con respecto a la anterior de la muestra en polvo. En este caso y, de acuerdo con la discusión anterior, la destacada sobre-estimación a alta temperatura y la modificación de la ecuación ha llevado a tener que incluir otro término de adsorción (CO<sub>2</sub>) cuyo ajuste proporciona, además, un valor inusualmente alto para el orden de reacción del H<sub>2</sub> ( $\alpha = 1.79$ ), indicando así que el término de adsorción de H<sub>2</sub> considerado puede ser inadecuado. Cabría la posibilidad de considerar que los procesos de formación de bronce y reducción parcial del óxido de Mo a dichas temperaturas analizados previamente por TPR fueran tenidos en cuenta en la ecuación de velocidad, como otro término de adsorción cuya constante se definiera mediante la ecuación de Arrhenius, mostrando así su efecto a las temperaturas adecuadas. Para ello sería interesante previamente realizar estudios de la cinética de los procesos estudiados mediante TPR y, así, incluirlo posteriormente en la expresión de la velocidad de reacción.

El último análisis desarrollado durante esta tesis doctoral (estudios en operando de la reacción de WGS mediante DRIFTS en condiciones Model e Industrial) ha llevado a la confirmación de la presencia de bandas asociadas a especies OH generadas en las vacantes de oxígeno (~3724 cm<sup>-1</sup>) así como la presencia de agua superficial (~5239 cm<sup>-1</sup>) que llevan a la aparición de conductividad protónica. Además del agua superficial observada en los materiales ZrEu<sub>x</sub> (capítulo 4), cuando el Mo está presente hay mayor cantidad de agua molecular en la superficie, observándose bandas asociadas a óxido de Mo hidratado (~3633 cm<sup>-1</sup>).

Finalmente, dichos experimentos en condiciones de operación de la reacción de WGS ha puesto de manifiesto la formación de especies carbonáceas (carbonatos, carboxilatos, formiatos) sobre el soporte ceria/alúmina así como sobre la zirconia. Estas observaciones están en concordancia con la desactivación del catalizador previamente observada y discutida.

