

INFLUENCIA DE LA SAL PRECURSORA DE NANO-CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS EN NANO-BARRAS DE CERIA SOBRE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO CATALÍTICO DE METANOL

ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA^{1*},
ARTURO CLAUDIO PIEDRAS¹,
BRENDA ALCÁNTAR VÁZQUEZ¹,
A. GUTIÉRREZ MARTÍNEZ^{2*},
RAÚL PÉREZ HERNÁNDEZ²

Los combustibles fósiles son nuestra principal fuente de energía, pero tienen un gran impacto negativo en la salud y en el ambiente. Con el agotamiento de estos combustibles fósiles

debido a la creciente demanda de energía, a los costos altamente fluctuantes de los combustibles derivados del petróleo y a las repercusiones ambientales y de seguridad energética, se ha impulsado la investigación de fuentes alternativas de energía renovable. Desde el punto de vista energético y ambiental, el hidrógeno es la fuente de energía ideal porque puede transformarse en calor y energía mecánica o eléctrica. Actualmente, se ha considerado a los alcoholes (principalmente metanol, etanol, glicerol, n-butanol) como principales portadores de hidrógeno. El metanol ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a las ventajas que presenta: es líquido a temperatura ambiente, tiene una alta relación H/C y baja propensión a la formación de hollín, por lo que puede ser empleado en celdas de combustible para aplicaciones estacionarias y de transporte. El reformado de metanol (SRM) está emergiendo como una alternativa prometedora para la producción de hidrógeno debido a los casi nulos efectos al ambiente, por lo que se llevaron a cabo una gran variedad de estudios sobre la mejora de catalizadores. Varios autores han determinado que cada paso en el proceso de síntesis del catalizador, puede afectar las propiedades catalíticas, es decir, catalizadores similares preparados por distintos métodos tienen diferentes propiedades físico-químicas y catalíticas, siendo los catalizadores a

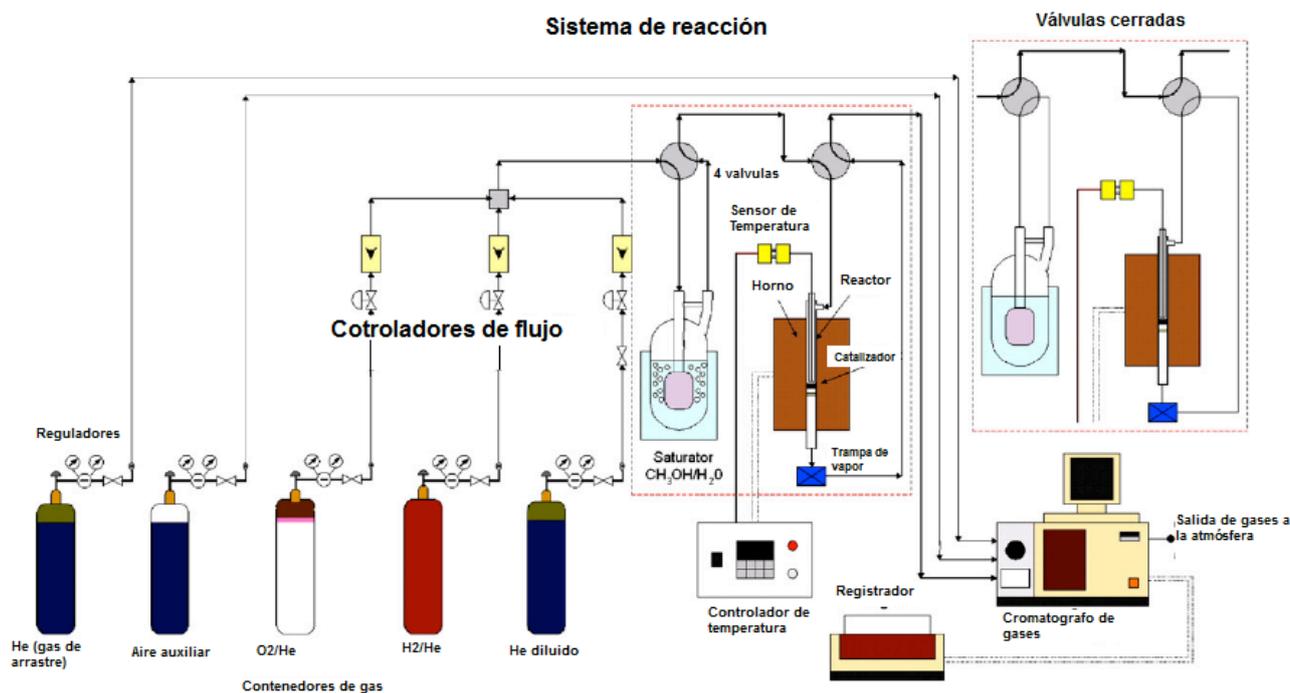


Figura 1. Diagrama del sistema de reacción catalítica de metanol

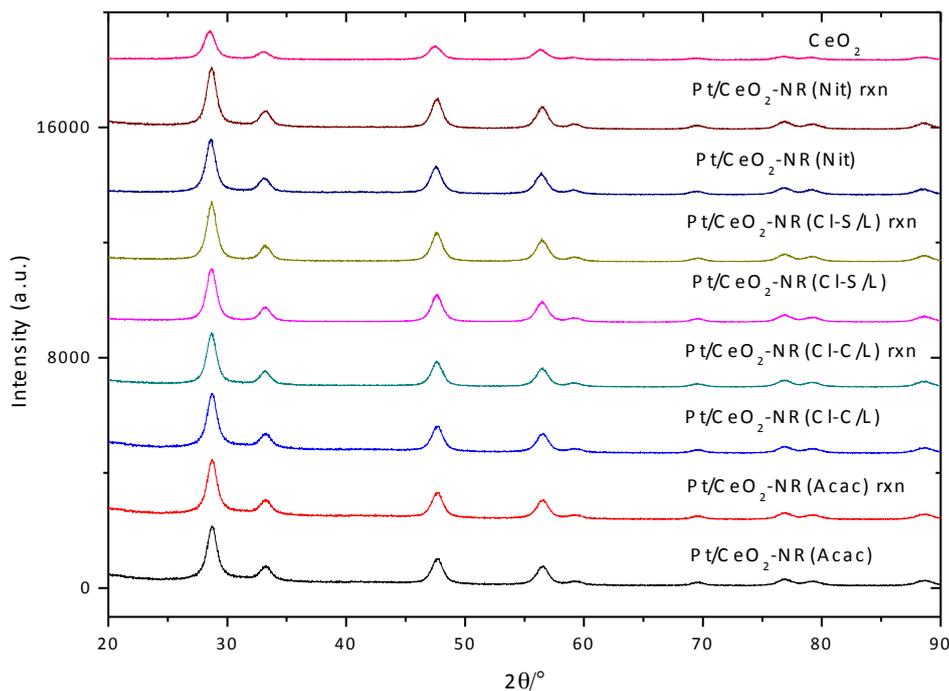


Figura 2. Patrones de difracción XRD del CeO_2 -NR puro y de los nano-catalizadores de Pt/CeO_2 -NR(X) antes y después de reacción (rxn)

base de cobre y los de los grupos 8-10 (Pd, Pt y Ni) los que presentan mejores rendimientos. Aunado a esto, se han empleado diferentes soportes entre los que destacan: Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 y CeO_2 . De estos soportes, la ceria (CeO_2) ha llamado mucho la atención debido a que tiene la capacidad de almacenar y liberar oxígeno por lo que son extremadamente reducibles, además requieren una energía de activación, lo que la hace muy atractiva para procesos de producción de hidrógeno. Por una parte, estudios realizados sobre este tema revelan que las nano-estructuras de óxido de cerio mejoran la conversión de metanol debido a su alta reactividad. Dentro de los principales resultados se observó que los diferentes planos expuestos por las estructuras (partículas, cubos, octaedros, barras y alambres) tienen distintas reactividades, destacando las estructuras unidimensionales (1D), las cuales exponen planos que son mucho más reactivos para la oxidación del CO. Por otra parte, existen pocos estudios centrados en evaluar las propiedades de los catalizadores sintetizados a partir de diferentes precursores, concluyendo que la sal precursora

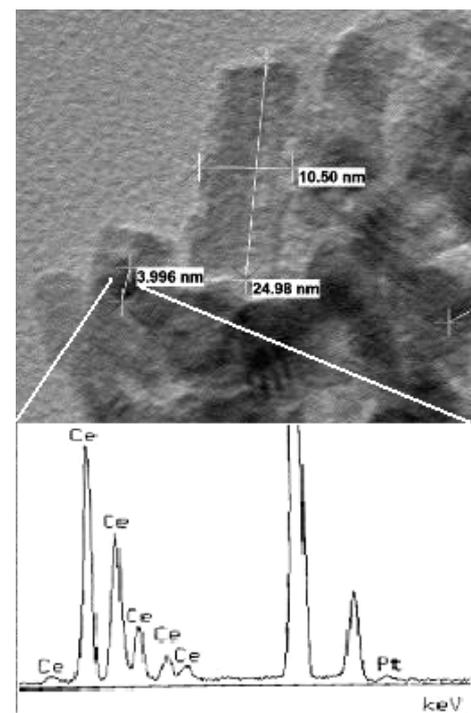


Figura 3. Imagen STEM del nano-catalizador de Pt/CeO_2 -(Nit) con espectro EDS

empleada en la síntesis también puede afectar el rendimiento catalítico.

Por ese motivo, el grupo de Procesos fisicoquímicos para el tratamiento de agua y aire del IIUNAM ha estudiado el efecto de las sales precursoras de Pt en las propiedades de nano-catalizadores Pt/CeO_2 -NR para la producción de hidrógeno por la reacción de reformado de metanol con vapor. En ese estudio, se sintetizaron y evaluaron nano-catalizadores de Pt soportados en CeO_2 -NR (CeO_2 -nano-barras) en la reacción de reformado de metanol con vapor (SRM) para la producción de hidrógeno. Se investigó el efecto del precursor de Pt sobre la eficiencia de estos materiales, empleando sales de nitrato de tetraaminplatino ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), acetilacetato de platino ($\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3$)₂Pt y ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con (L) y sin lavado (S/L) empleando el dispositivo experimental mostrado en la figura 1. Los nano-catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de Adsorción-Desorción de N_2 (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), reducción de temperatura

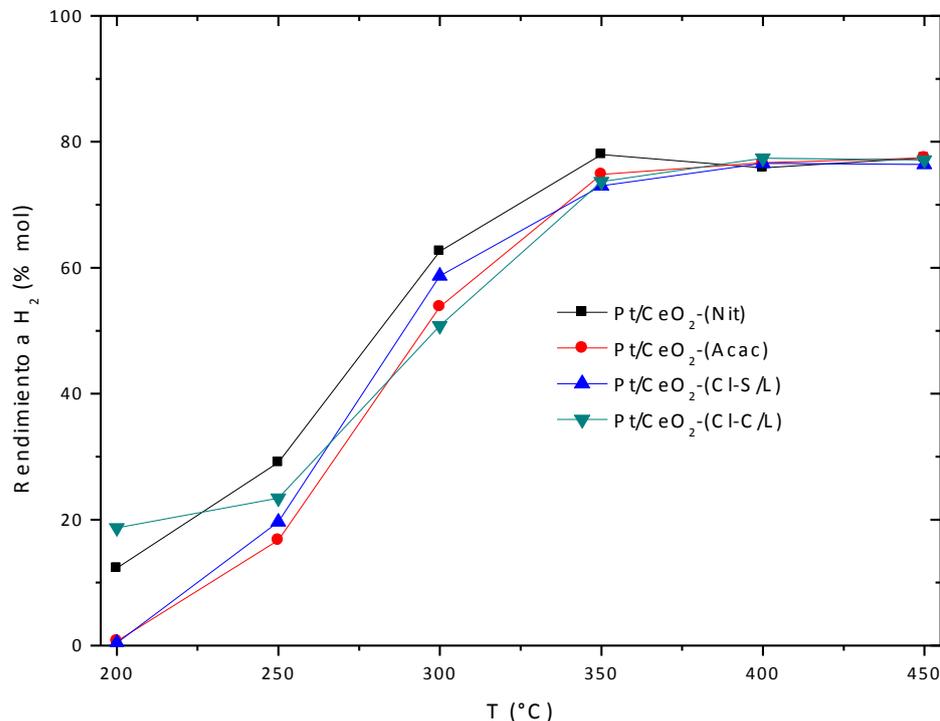
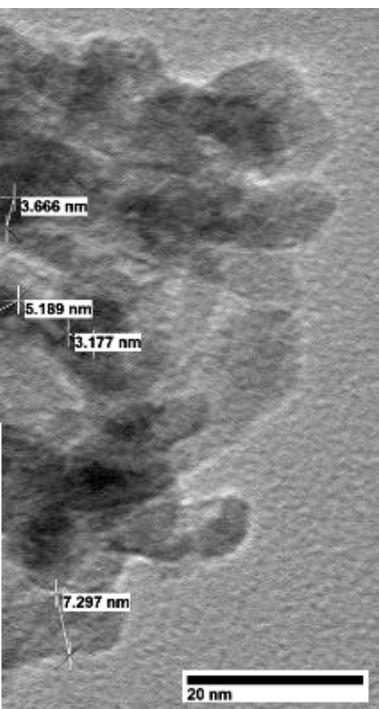


Figura 4. Rendimiento de producción de H₂ por el proceso de reformado catalítico de metanol utilizando los nano-catalizadores sintetizados de Pt/CeO₂-NR(x)

programada (TPR) y microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM-HAADF).

Los resultados de DRX ilustrado en la figura 2 para los nano-catalizadores Pt/CeO₂-NR muestran un difractograma típico de un material cristalino, asociado a la estructura cúbica de la fluorita para el CeO₂; sin embargo, esta técnica no permitió identificar al Pt debido a su límite de detección. Los datos del análisis de TPR mostraron que los catalizadores Pt/CeO₂-NR(Nit) y Pt/CeO₂-NR(Acac) se reducen a una temperatura significativamente más baja respecto a la del Pt/CeO₂-NR(Cl), lo cual significa menor energía requerida. Los resultados de STEM-HAADF (figura 3), mostraron partículas del orden de 1 nm en la superficie de los CeO₂-NR. El orden de actividad y selectividad en la reacción de SRM que ilustra la figura 4 fue: Pt/CeO₂-NR(Nit) > Pt/CeO₂-NR(Acac) > Pt/CeO₂-NR(CI-S/L) > Pt/CeO₂-NR(CI-C/L). Por una parte, el mejor rendimiento observado en el catalizador de Pt/CeO₂-NR(Nit) se asoció a una distribución más homogénea de las nano-partículas de Pt. Por último, el menor rendimiento de los catalizadores sintetizados

a partir de la sal que contiene cloro, se asoció a la formación de especies oxi-cloradas de Pt_xO_yCl_z, las cuales posiblemente afectaron el rendimiento y la selectividad de estos catalizadores en la reacción de SRM.

Contactos

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

RRamirezZ@iingen.unam.mx

Dr. Raúl Pérez Hernández

raul.perez@inin.gob.mx

Referencias:

1. Instituto de Ingeniería, Avenida Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán C.P. 04510, Cd. Mx., México.
2. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca, S/N. La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, 52750, México.

