

# Nuevos catalizadores estructurados para la obtención de hidrógeno limpio de CO

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía



Ana Arango Díaz

Málaga, 2015



Publicaciones y  
Divulgación Científica

AUTOR: Ana Arango Díaz

 <http://orcid.org/0000-0002-5100-439X>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)

## **LISTADO DE PUBLICACIONES**

1.- **“Comparative study of CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts in the CO-PROX reaction”**, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 39, Issue 8, 6 March 2014, Pages 4102-4108, ISSN 0360-3199

Autores: A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón

**DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.04.062.**

**Resumen:** *Se prepararon tres catalizadores de CuO soportados en CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> y Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Los tres soportes nanocristalinos (la ceria y las disoluciones sólidas de ceria modificadas con circonio y aluminio) se sintetizaron por el método de liofilización y el CuO se incorporó a los soportes mediante impregnación a humedad incipiente con disoluciones acuosas de acetato de Cu(II) al 6% en peso y posterior calcinación a 400 °C. Estas muestras se probaron en la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) en una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub>. Todos los catalizadores se mostraron activos y selectivos a bajas temperaturas. De los tres estudiados, el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub> resultó ser la muestra más activa y estable. Además, se estudió el efecto de la presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la corriente gaseosa sobre los resultados catalíticos.*

2.- **“CuO-CeO<sub>2</sub> supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream”**, Catalysis Today, Volume 253, 15 September 2015, Pages 126-136, ISSN 0920-5861.

Autores: J.A. Cecilia, A. Arango-Díaz, F. Franco, J. Jiménez-Jiménez, L. Storaro, E. Moretti, E. Rodríguez-Castellón

**DOI:10.1016/j.cattod.2015.01.040**

**Resumen:** *En este capítulo se recoge la preparación y la caracterización de heteroestructuras porosas de arcillas PCH en inglés) y su empleo como soportes de elevada área superficial de catalizadores de CuO-CeO<sub>2</sub> para la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) en exceso de H<sub>2</sub>. Tras la formación de*

las galerías de sílice (Si-PCH) y sílice-circonia (SiZr-PCH) en la montmorillonita, la fase activa Cu-Ce se añadió por impregnación húmeda manteniendo constante la proporción de cerio en todas las muestras (20% en peso) y variando la de cobre (3-6-12% en peso). Las galerías de sílice y sílice-zirconia insertadas en el espacio interlaminar de la arcilla natural permiten la formación de un soporte de gran área superficial propiciando la dispersión de la fases activas y favoreciendo la formación de un elevado número de sitios de Cu-Ce en la superficie, responsables de la gran actividad catalítica de estos sistemas en la reacción CO-PROX. A partir de los datos registrados durante la caracterización de los materiales mediante las técnicas de DRX, fisisorción de N<sub>2</sub>, TPR-H<sub>2</sub>, XPS y TPD-CO se sugiere que el método de síntesis seguido ha permitido que se preparen unos catalizadores con especies de cobre muy dispersas en la superficie de los soportes, y muy activos y selectivos en la reacción CO-PROX. Los catalizadores presentaron conversiones de CO muy altas destacando el catalizador con un 6% de cobre soportado en Si-PCH, cuyos resultados son comparables a los reportados para catalizadores de metales nobles, incluso a bajas temperaturas. La reducibilidad de los sistemas se vio afectada por la incorporación del circonio en el soporte. Los valores de conversión del CO disminuyeron ligeramente en comparación con los alcanzados por las muestras sin Zr. Con la intención de simular las condiciones de operación de una PEMFC se añadió CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a la alimentación y así poder estudiar el efecto que tenían estos productos sobre la actividad de los catalizadores. Se observó que existía una correlación entre los resultados catalíticos y las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

3.- **“Characterization and performance in preferential oxidation of CO of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized using polymethyl metacrylate (PMMA) as template”**, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 34, 14 September 2015, Pages 11254-11260, ISSN 0360-3199

Autores: A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, E.R. Losilla, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón

**DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.04.094.**

**Resumen:** En este trabajo se ha preparado una serie de catalizadores de CuO-CeO<sub>2</sub> con un contenido de cobre variable (del 1% al 9% de Cu en peso). En el proceso de síntesis se han usado como precursores acetato de cobre(II) y acetato de cerio(III) y, se han empleado microesferas de polimetilmetacrilato (PMMA) como plantilla con la intención de obtener una estructura de materiales nanocrystalinos de poros homogéneos, una distribución uniforme de tamaño de poro y un alto grado de dispersión de la especies de cobre. Los catalizadores se

han caracterizado mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopía Raman, Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, reducción termoprogramada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos materiales se han probado en la reacción CO-PROX y, todos, han alcanzado altas conversiones (>95%) a 115 °C. Además, se han realizado ensayos catalíticos añadiendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a la alimentación del reactor con la intención de simular una planta de CO-PROX. Bajo estas condiciones se han obtenido valores eficaces de conversión, superiores al 90% a 115 °C, lo que indica una alta tolerancia hacia estos compuestos por parte de los catalizadores sintetizados.

4.- **“The influence of promoters (Zr, La, Tb, Pr) on the catalytic performance of CuO-CeO<sub>2</sub> systems for the preferential oxidation of CO in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O”**, Catalysis Today, Volume 253, 15 September 2015, Pages 115-125, ISSN 0920-5861,

Autores: Juan Antonio Cecilia, Ana Arango-Díaz, Verónica Rico-Pérez, Agustín Bueno-López, Enrique Rodríguez-Castellón

**DOI: 10.1016/j.cattod.2015.02.012.**

**Resumen:** Se ha sintetizado una familia de catalizadores de CuO soportados sobre CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>0,9</sub>X<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, donde X= Zr, La, Tb o Pr. Los materiales basados en la ceria se prepararon usando sus correspondientes nitratos como sales precursoras. Como resultado se obtuvieron unos materiales de ceria de un tamaño de cristalito pequeño interactuando directamente con las diferentes especies de CuO, lo que genera un elevado número de sitios activos en la superficie. La incorporación de cationes a la estructura de la ceria modificó los parámetros de red lo que conllevó a una mejora de las propiedades redox del catalizador. Las muestras se caracterizaron mediante espectrometría de fluorescencia de rayos x, difracción de rayos x, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopía Raman, reducción termoprogramada con hidrógeno y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los catalizadores se testaron en la reacción de oxidación preferencial de CO en una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub>, alcanzando conversiones superiores al 95% entre los 115 y los 140 °C. El catalizador más activo resultó ser el que tenía como soporte la ceria modificada con circonio. Con la intención de simular una estación de CO-PROX se estudió el efecto del agua y el CO<sub>2</sub> sobre la actividad catalítica y se observó una caída en los valores de conversión, corroborando su efecto inhibitor

5.- "Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub> prepared by a freeze-drying method" Applied Catalysis A: General, 477(2014)pp. 54-63.

Autores: Arango-Díaz, A , Moretti, E , Talon, A , Storaro, L., Lenarda, M. , Núñez, P. , Marrero-Jerez, J. , Jiménez-Jiménez, J. , Jiménez-López, A. , Rodríguez-Castellón, E.

DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.033

**Resumen:** En el presente estudio, se ha sintetizado una ceria nanocrystalina con un tamaño medio de cristal de 9,5 nm empleando el método de liofilización y a continuación se ha incorporado la fase activa mediante impregnación a humedad incipiente con disoluciones de acetato de Cu(II) a distintas concentraciones (3, 6 y 12% en peso de Cu). Los materiales CuO/CeO<sub>2</sub> resultantes se han caracterizado mediante Difracción de Rayos de X (DRX), Espectroscopía Raman, Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), Reducción Termoprogramada de Hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Dichos materiales se han testados como catalizadores para la reacción de oxidación preferencial de CO en una corriente rica en H<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas entre 40-190 °C. Todos los catalizadores han resultado ser muy activos y selectivos en la reacción CO-PROX a bajas temperaturas, a pesar de poseer una superficie específica muy baja (15-20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). También se ha estudiado el efecto inhibitor del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O sobre los catalizadores cuando están presentes en la corriente gaseosa, para lo que se ha incorporado un 15% vol. de CO<sub>2</sub> y un 10%vol. de H<sub>2</sub>O a la alimentación. La presencia de ambos desploma la oxidación del CO hasta los 160 °C, pero a partir de esa temperatura se recupera. Se puede decir que a temperaturas altas la presencia de estos compuestos no afecta a la conversión de los catalizadores. Sin embargo, a pesar de la previsible desactivación, todos los catalizadores han alcanzado conversiones superiores al 90% y selectividades en torno a ese valor a los 160 °C. El elevado rendimiento de los catalizadores en esta reacción se podría atribuir a la sinergia entre el alto grado de dispersión de los sitios activos del cobre y a la presencia mayoritaria de especies Ce<sup>4+</sup>.