



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O/P

## Estudio DRIFTS-MS *in situ* de la oxidación de CO en condiciones subestequiométricas de oxígeno con un catalizador bimetálico Ni-Ce

**M. Cortés-Reyes\***, R. Granados-Fernández, J.M. Jiménez, S. Molina-Ramírez, M. Pinzón, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071, Málaga, España

\*Autor principal: [marinacr@uma.es](mailto:marinacr@uma.es); [luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)

### 1. Introducción

El interés en la reducción de uno de los principales contaminantes atmosféricos como el monóxido de carbono hace que se hayan propuesto diversas técnicas para su eliminación. Actualmente, la oxidación catalítica a baja temperatura presenta gran interés,<sup>1</sup> siendo los catalizadores soportados que contienen metales nobles, como Pt o Pd, los más estudiados.<sup>2</sup> El uso de CeO<sub>2</sub> ha demostrado mejorar la actividad de las reacciones de oxidación debido a la formación de vacantes de oxígeno<sup>3</sup> y el Ni se presenta como alternativa al uso de los metales nobles. Por lo tanto, este trabajo se centra en el desarrollo y caracterización de un catalizador no soportado Ni-Ce eficiente en la oxidación de CO, así como en el estudio mecanístico del proceso mediante técnicas *in situ* acopladas.

### 2. Experimental

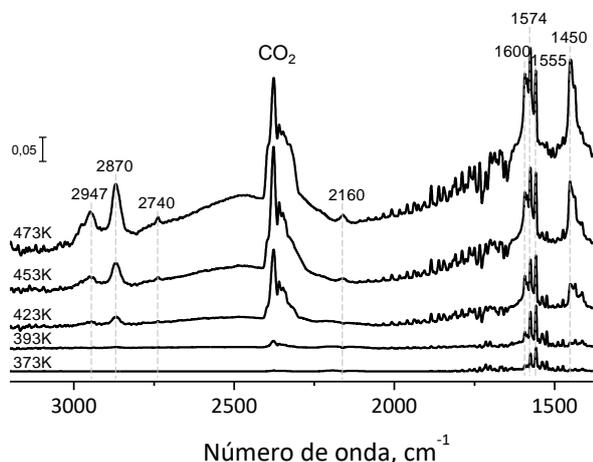
Se ha sintetizado una serie de catalizadores Ni-Ce no soportados mediante coprecipitación, que han sido caracterizados mediante técnicas convencionales, tales como Raman, DRX, isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> o TPR-H<sub>2</sub>. La actividad catalítica de estos materiales en la oxidación de CO ha sido estudiada mediante análisis *in situ* DRIFT-MS, empleando una cámara de reacción de alta temperatura Praying-Mantis de Harrick acoplada a un espectrofotómetro IR Nicolet 6700 y al espectrómetro de masas QMS200 de Pfeiffer Vacuum Prisma<sup>TM</sup>. La muestra ha sido acondicionada en He a 373K durante 12 horas y oxidada en una corriente de 1% de O<sub>2</sub> en Helio a la misma temperatura. La atmósfera de reacción consistió en 3% (v/v) CO + 1% (v/v) O<sub>2</sub> en He con un caudal total de 20 ml·min<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

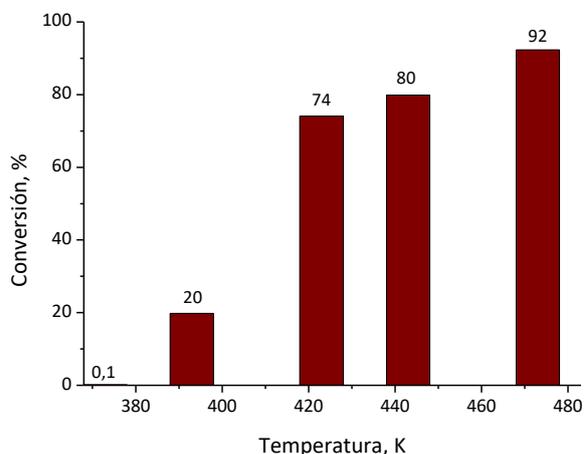
El catalizador Ni-Ce con una relación atómica 2/1 presenta un área superficial alrededor de 90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, confirmando el desarrollo de una metodología de síntesis que permite obtener materiales con alta área aun siendo no soportado. La caracterización de las muestras por Raman y Difracción de Rayos X, confirmó una estructura predominante de CeO<sub>2</sub> tipo fluorita a la que se incorpora una solución de Ni con formación de especies Ni-Ce-O<sub>x</sub> y vacantes de oxígeno, además de detectar fases de NiO segregado.

En la **Figura 1** se presenta la evolución de las señales DRIFTS en función de la temperatura en atmósfera de 3% de CO + 1% de O<sub>2</sub> en Helio. Se observa una amplia banda a 2352 cm<sup>-1</sup> debida a la producción de CO<sub>2</sub>, cuya intensidad aumentó con la temperatura. A 423K se registran señales relacionadas con el CO en sitios parcialmente reducidos (2160 cm<sup>-1</sup>) mientras que a más baja temperatura se evidenciaron señales asociadas con CO en fase gas. Se observó un amplio grupo de modos entre 1300 y 1650 cm<sup>-1</sup> debido a especies carbonatos de diferente tipo, tales como carbonato polidentado (1450 cm<sup>-1</sup>), carbonatos *bridged* y bidentados (1555 y 1574 cm<sup>-1</sup>). La banda registrada a 1600 cm<sup>-1</sup> junto con el hombro a 1380 y la banda a 2870

$\text{cm}^{-1}$  están relacionadas a los modos  $\nu_{\text{as}}$  y el  $\nu_{\text{s}}$  de los grupos formiato y además, las señales que aparecen a 2947 y 2740  $\text{cm}^{-1}$  son resultado de la combinación de modos  $\nu(\text{CO}_2)$  y  $\delta(\text{CH})$ .



**Figura 1.** Espectros DRIFT recogidos en condiciones de reacción 3%CO+1%O<sub>2</sub> en He.



**Figura 2.** Conversión de oxígeno en función de la temperatura

En la evolución de las señales registradas en el espectrómetro de masas acoplado a la celda DRIFT, se aprecia una disminución de la concentración de monóxido de carbono y oxígeno acompañado de un incremento en la formación de CO<sub>2</sub> conforme la temperatura aumenta. A partir de esos perfiles, se calcula la conversión que está expresada en función del oxígeno, ya que se encuentra en condiciones subestequiométricas, y se muestra en la **Figura 2**. En estas condiciones ( $\text{CO}/\text{O}_2=3/1$ , razón de alimentación en defecto de oxígeno;  $(\text{CO}/\text{O}_2)_{\text{est}}=2/1$ ) el catalizador muestra actividad a temperatura superior a los 380K y alcanza valores de conversión superiores al 90% cuando trabaja a más de 470K. El mecanismo de formación de CO<sub>2</sub> incluye la participación de las especies de oxígeno de la estructura, así como los grupos OH superficiales. La molécula de CO reacciona con el oxígeno de la estructura de las especies Ni-O-Ce para formar CO<sub>2</sub> y dejar una vacante de oxígeno que se completa con el oxígeno en fase gas a baja temperatura y/o el CO es incorporado en los grupos hidroxilo superficiales formando especies formiato que descomponen a continuación en CO<sub>2</sub> a temperaturas más elevadas.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores bimetálicos Ni-Ce no soportados con alta área superficial han mostrado una importante población de vacantes de oxígeno, en comparación con sus equivalentes materiales soportados; mostrando un rendimiento considerable en la reacción de oxidación de CO, con prácticamente conversión completa por encima de los 460K. La actividad catalítica mejorada está relacionada con la presencia de la solución Ni-Ce-O<sub>x</sub> que favorece las dos rutas involucradas en el mecanismo de oxidación de CO.

#### Referencias

1. Y. Wang, D. Yang, S. Li, L. Zhang, G. Zheng, L. Guo, Chem. Eng. J. 357 (2019) 258-268.
2. A.G. Makeev, M.M. Slinko, S. Luss. App. Cat. A, Gen. 571 (2019) 127-136
3. G. Spezzati, A.D. Benavidez, A.T. DeLaRiva, Y. Su, J.P. Hofmann, S. Asahina, E.J. Olivier, J.H. Neethling, J.T. Miller, A.K. Datye, E.J.M. Hensen. App. Cat. B: Env. 243 (2019) 36-46