

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO SOBRE CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE COBRE Y DE CERIO

MARIÑO, F.J.; SCHÖNBROD, B.; MORENO, M.; BERGAMINI, M.L.; BARONETTI, G.T.; LABORDE M.A.

LPC - Laboratorio de Procesos Catalíticos. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina. fernando@di.fcen.uba.ar

1.- RESUMEN

Se estudia la oxidación preferencial de CO (COPROX) sobre catalizadores a base de CuO y CeO₂ preparados por 2 métodos: coprecipitación de ambos cationes e impregnación de cobre sobre óxido de cerio sintetizado previamente. Se estudia la cinética de la reacción de oxidación de CO. Se compara el ajuste y la posterior simulación de un reactor para dos tipos de expresiones cinéticas distintas: ley de la potencia y Mars-van Krevelen. En el primer caso, los parámetros que se ajustan son los órdenes parciales de reacción para el CO y el O₂. Para el caso de la cinética del tipo Mars-van Krevelen, los parámetros del modelo son los factores preexponenciales de las constantes cinéticas de los pasos de oxidación y reducción ($k_{O_2}^0$ y k_{CO}^0 , respectivamente), las energías de activación correspondientes (E_{aO_2} , E_{aCO}) y el orden de reacción respecto al O₂ en la reacción de oxidación (n).

Palabras clave: Monóxido de carbono, Hidrógeno, Purificación, Pilas combustibles

2.- INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible tienen un gran potencial en la utilización en vehículos como reemplazo de los actuales motores de combustión interna. Por diversas razones (bajo peso, baja temperatura de operación, alta densidad de potencia, etc.), la tecnología más promisoría para ser aplicada en fuentes móviles son las pilas combustibles de membrana polimérica (PEMFC) que deben ser alimentadas con hidrógeno de una pureza muy elevada (Megede, 2002).

En el estado actual del conocimiento, muchas dificultades deben ser aún superadas para asegurar el almacenamiento de H₂ a bordo de los vehículos, no solamente en referencia al costo, la capacidad y el peso de los medios de almacenamiento, sino también respecto al transporte y la distribución del hidrógeno. Por este motivo, una alternativa razonable es generar el H₂ a bordo, a partir de combustibles líquidos (Zalc y Loffler, 2002). El procesador del combustible líquido constará, por ende, de la unidad donde se produce el hidrógeno y, posteriormente, de una o más etapas de remoción del CO producido junto con el H₂. Se han propuesto varios métodos (físicos y químicos) para llevar a cabo esta purificación final, entre los que pueden mencionarse la utilización de reactores discontinuos PSA (Dalle Nogare y col, 2007), la separación de H₂ mediante membranas a base de paladio (Faroldi y col, 2007), la metanación catalítica selectiva del CO (Batista y col, 2005), y la oxidación preferencial de CO. Entre estas alternativas, la oxidación selectiva o preferencial de CO (COPROX) es una de las más aceptadas

gracias a que es un método efectivo, simple y poco costoso (Kim y col, 2005; Marques y col, 2006).

Tradicionalmente, se han propuesto para esta reacción catalizadores de metales nobles (Haruta, 1997; Mariño y col, 2004; Gluhoi y col, 2005). Teniendo en cuenta el alto costo y la baja disponibilidad de los metales preciosos, otros trabajos (Avgouropoulos y col, 2005; Mariño y col, 2005; Martínez-Arias y col, 2006) han propuesto el uso de catalizadores conteniendo CuO y CeO₂ que, en ciertas condiciones operativas, resultan más activos y selectivos que los primeros.

En este trabajo, se estudian dos catalizadores: (i) un catalizador CuO-CeO₂, denominado CeCu20, preparado por tratamiento térmico de un precursor mixto Cu²⁺-Ce³⁺ sintetizado mediante un método basado en la alcalinización homogénea por descomposición de urea; (ii) un catalizador denominado 1%Cu/CeO₂, preparado por impregnación de cobre sobre un soporte de CeO₂ sintetizado previamente por el mismo método (Jobágy y col, 2006). En ambos casos, se llevó a cabo un estudio cinético de la reacción de oxidación de CO, comparando ambos catalizadores.

3.- EXPERIMENTAL

El método de preparación de una serie de catalizadores CuO-CeO₂ (cuya relación atómica de Cu²⁺ a metal total está comprendida entre 0 y 60%) fue descrito en un trabajo anterior (Jobágy y col, 2006). Para el presente estudio, fue elegido el catalizador denominado CeCu20 (fracción atómica de Cu²⁺ igual al 20%), en virtud de ser el que presenta la mayor actividad dentro de esa serie (Mariño y col, 2008). En este trabajo, se presentan también resultados obtenidos con un catalizador de cobre impregnado sobre óxido de cerio, denominado 1Cu/CeO₂ (1 % p/p de Cu en la muestra final). El CeO₂ utilizado como soporte fue obtenido por tratamiento térmico de un precursor de Ce³⁺ sintetizado en nuestro laboratorio mediante el método de la urea (Jobágy y col, 2006).

El equipo experimental de evaluación catalítica consiste en un reactor de lecho fijo operado en forma continua. Básicamente, la alimentación al reactor está compuesta por CO y O₂ diluidos en un gas inerte (N₂). En muchos de los ensayos, a la mezcla reaccionante CO/O₂/N₂, se incorpora también H₂ en gran exceso para estudiar la reacción de oxidación de CO bajo las condiciones del reactor de COPROX.

El análisis de la composición de la mezcla gaseosa de entrada y salida es realizado por medio de espectroscopía infrarroja no dispersiva (NDIR), y por cromatografía en fase gaseosa y un detector de conductividad térmica (TCD).

Para el ajuste de parámetros cinéticos es necesaria una medida de la velocidad de reacción. Para ello se utilizaron condiciones de reactor diferencial, es decir, conversiones menores al 15%. De esta forma se puede aproximar el balance de masa diferencial asumiendo que el valor de velocidad de reacción se mantiene constante en todo el reactor.

$$\tau = \int_{x_E}^{x_S} \frac{F_{A0} \cdot dx}{(-r_A)} \cong \frac{F_{A0}}{(-r_A)} \cdot \int_{x_E}^{x_S} dx = \frac{F_{A0}}{(-r_A)} (x_S - x_E) \quad (1)$$

En la ec. (1), se muestra como a partir de dicho balance de masa, el flujo molar inicial (F_{A0}), el salto de conversión obtenido en el reactor (x_S - x_E), y el tiempo de residencia usado (τ), se puede obtener la velocidad de consumo del reactivo A (r_A).

Las expresiones matemáticas que definen las leyes de velocidad de reacción están caracterizadas por las condiciones experimentales (las concentraciones de CO y O₂ y la temperatura) y los parámetros cinéticos. La estimación de los parámetros se obtiene resolviendo un problema de optimización no lineal. Como las expresiones involucradas son no convexas, el problema generado es no convexo, pudiendo presentar múltiples óptimos locales. Para resolverlo, se aplica un algoritmo de optimización global de tipo multistart (Hickernell y Yuan, 1997).

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentarán los resultados obtenidos con ambos catalizadores a base de cobre y cerio mencionados en la sección “Experimental”: la muestra de catalizador coprecipitado (CeCu20) y la muestra de catalizador impregnado (1Cu/CeO₂).

Antes de efectuar las medidas cinéticas, deben asegurarse, fundamentalmente, dos requisitos: la estabilidad del catalizador y la ausencia de efectos difusionales. Para ambas muestras (CeCu20 y 1Cu/CeO₂) se ha verificado la ausencia de desactivación de importancia durante el período de obtención de los resultados (Moreno y col., 2008; Schönbrod y col., 2008). Esto último, además de ratificar la validez de los resultados de los experimentos cinéticos, muestra que los catalizadores poseen una razonable vida útil. El segundo de los requisitos implica que, para caracterizar la velocidad de la reacción química propiamente dicha, deben eliminarse los efectos difusionales. Para esto último se utilizaron muestras de ambos catalizadores en forma de polvo, de manera de minimizar al máximo los efectos difusionales en el sólido; además, para asegurar que no se enmascaran parámetros cinéticos debido a efectos difusionales en la película gaseosa que rodea al sólido se estableció, en ambos casos (CeCu20 y 1Cu/CeO₂), un flujo volumétrico total mínimo que asegure tal condición (Moreno y col., 2008; Schönbrod y col., 2008).

Cinética del tipo ley de la potencia.

Aseguradas las condiciones de operación que permiten realizar el estudio cinético, a continuación se presentan las experiencias destinadas a ajustar una expresión del tipo ley de la potencia:

$$-r_{CO} = k \cdot p_{CO}^a \cdot p_{O_2}^b \quad (2)$$

En primer término, el estudio cinético fue llevado a cabo con la muestra de catalizador impregnado 1Cu/CeO₂ (Fig. 1). La Fig. 1a muestra un gráfico doble logarítmico donde se ve la dependencia de la velocidad de reacción de la oxidación de CO con la presión parcial del mismo. El orden parcial de reacción resulta ser ligeramente inferior a uno (0.73 ± 0.05). Por su parte, la Fig. 1b muestra que, análogamente a lo observado para para el catalizador CeCu20 (Mariño y col., 2008), la velocidad de la reacción es virtualmente independiente de la p_{O2} en el rango de concentraciones y temperaturas estudiado.

En la Fig. 2 se muestra los perfiles de conversión versus la posición axial en el reactor (tiempo de residencia) obtenidos experimentalmente junto con los perfiles de conversión calculados a partir de los parámetros cinéticos ajustados (conversión teórica).

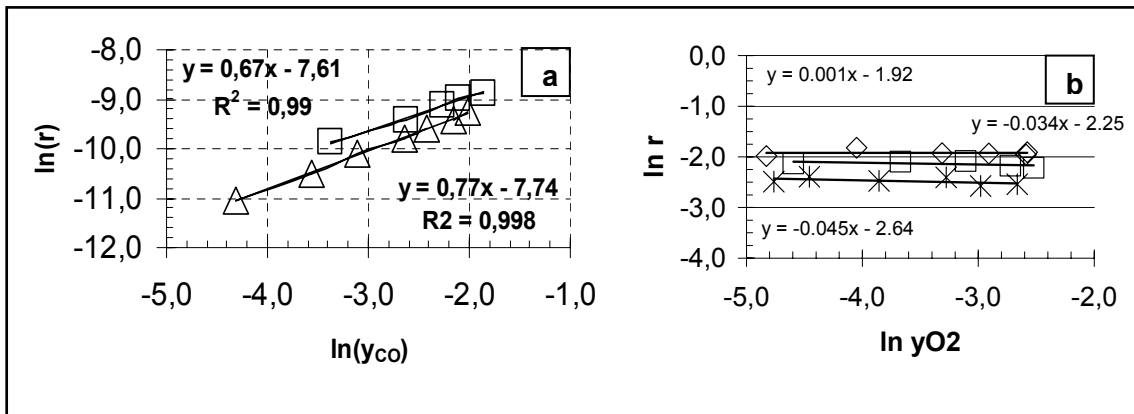


Figura 1. Estudio cinético utilizando el catalizador 1% Cu/CeO₂: (a) ln (r) vs. ln (y_{CO}) para distintas temperaturas (150°C: Ж, 165°C: □, 175°C: ◇); (b) ln (r) vs. ln (y_{O2}) para distintas temperaturas (140°C: Δ, 160°C: □). La pendiente representa el orden parcial de reacción.

Se puede observar que mediante la simulación se puede lograr un buen ajuste para la primera porción del reactor, alejándose luego el valor calculado del valor experimental a medida que la conversión aumenta.

En este trabajo, los órdenes parciales de reacción respecto del CO y del O₂ fueron ajustados mediante experiencias a bajas conversiones (altas concentraciones), no siendo estos valores extrapolables a mayores conversiones. Por tal motivo, hacia el final del reactor, se aprecia una clara divergencia entre los valores experimentales y teóricos.

Similares conclusiones pueden obtenerse a partir del estudio cinético de la reacción de oxidación de CO sobre el catalizador CeCu20 (Fig. 3a y 3b).

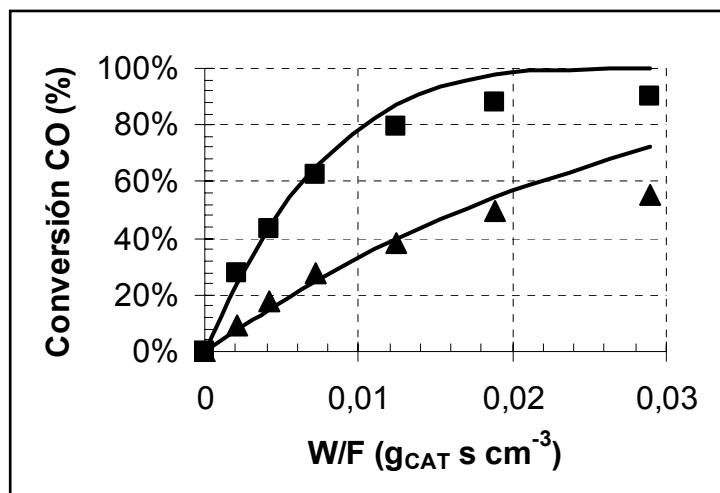


Figura 2. Conversión de CO vs. W/F (tiempo de residencia). T = 120°C (▲); T = 150°C (■). Las líneas representan la conversión teórica y los puntos los valores experimentales.

Como puede verse, la dependencia del logaritmo de la velocidad de reacción con el logaritmo de las fracciones molares de CO y O₂ no es lineal, como sería esperable, en todo el rango de concentraciones analizado. Es posible ajustar los resultados

experimentales mediante una recta en dos rangos diferentes de concentraciones (es decir, a bajas concentraciones y a altas concentraciones), con lo que pueden obtenerse los subórdenes parciales respecto al O₂ y al CO que se indican en las figuras. Sin embargo, el ajuste de un único valor para cada una de las especies (O₂ y CO) es imposible en todo el rango de concentraciones. La Fig. 3a indica que el suborden parcial respecto a CO disminuye desde un valor muy cercano a 1 (siempre menor a 1) a muy bajas presiones parciales de CO hasta valores entre 0.4-0.6 a altas concentraciones del mismo. La Fig. 3b muestra que el orden parcial de reacción respecto al O₂ es cercano a cero para todas las temperaturas analizadas, aunque su valor crece ligeramente para presiones parciales de O₂ muy bajas. Nuevamente, este resultado está de acuerdo con lo observado en la Fig. 1b.

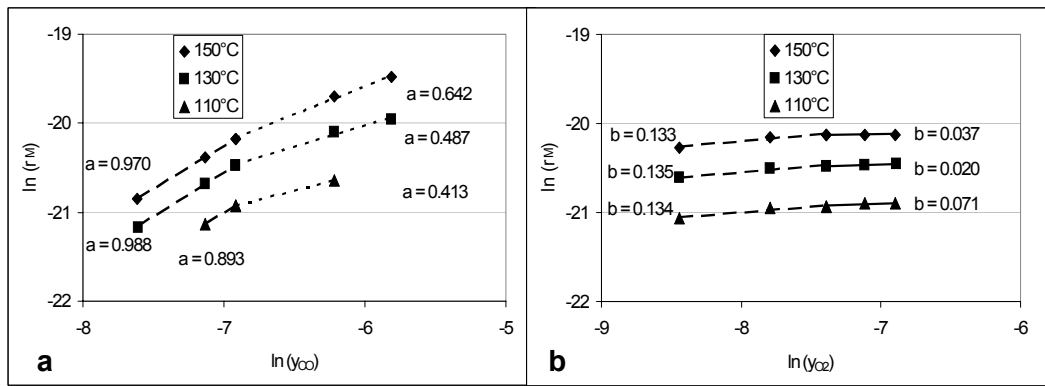


Figura 3. Estudio cinético utilizando el catalizador CeCu20: (a) $\ln(r_M)$ vs. $\ln(y_{CO})$ para distintas temperaturas (110, 130, 150°C) (b) $\ln(r_M)$ vs. $\ln(y_{O2})$ para distintas temperaturas (110, 130, 150°C). La pendiente representa el orden parcial de reacción

Los resultados obtenidos en las Fig. 1, 2 y 3 sugieren que una expresión fenomenológica simple como la ley de la potencia no es adecuada para describir la cinética de reacción de interés. Debe buscarse, entonces, una expresión cinética que contemple la disminución de los subórdenes aparentes a medida que aumenta la concentración de los reactivos CO y O₂.

Cinética de Mars – van Krevelen.

Es sabido que muchas reacciones de oxidación sobre catalizadores a base de óxidos metálicos con propiedades redox proceden por el mecanismo conocido como Mars – van Krevelen (Mars y van Krevelen, 1954). La expresión cinética correspondiente a dicho mecanismo es:

$$-r_{CO} = \frac{k_{CO}k_{O2}p_{CO}p_{O2}^n}{\frac{1}{2}k_{CO}p_{CO} + k_{O2}p_{O2}^n} \quad (3)$$

Los datos experimentales obtenidos con ambos catalizadores (CeCu20 y 1Cu/CeO₂), a diferentes temperaturas, fueron ajustados a través de los cinco parámetros de la expresión: las constantes preexponenciales (k_{CO}^0 , k_{O2}^0), las energías de activación (E_{aCO} ; E_{aO2}) y el exponente de p_{O2} (n). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de la ecuación de Mars –van Krevelen

Parámetro	CeCu20	1%Cu/CeO ₂
k_{CO}^0 (mol.s ⁻¹ .mg ⁻¹ .atm ⁻¹)	6.43E-04	1.76E-04
E_{aCO} (kJ.mol ⁻¹)	20.0	14.9
$k_{O_2}^0$ (mol.s ⁻¹ .mg ⁻¹ .atm ⁻ⁿ)	2.93E-02	8.27
E_{aO_2} (kJ.mol ⁻¹)	42.9	53.2
n	0.48	0.53

Los valores hallados de las constantes preexponenciales y de las energías de activación son similares a otros valores reportados en la literatura para catalizadores similares (Sedmak y col., 2003). El valor del parámetro n ($n \approx 1/2$) ha sido también interpretado a través de la postulación de un mecanismo del tipo Hougen-Watson con la desorción del producto como paso limitante de la velocidad de reacción y considerando adsorción disociativa del O₂ sobre los sitios activos (Vannice, 2007).

5.- CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un estudio cinético de la reacción de oxidación de CO sobre dos catalizadores de cobre y cerio preparados por diferentes métodos. Se ajustaron los parámetros cinéticos de una expresión del tipo ley de la potencia encontrándose, para todos los rangos de temperatura y concentración estudiados, y para ambos catalizadores, órdenes parciales de reacción fraccionarios (menores a 1) para el CO y prácticamente cero para el O₂.

Se llevaron a cabo simulaciones del perfil de la conversión de CO a lo largo del reactor catalítico empleando la cinética del tipo ley de la potencia obtenida. Se concluye que este tipo de expresión no es adecuado para el diseño de un reactor de COPROX ya que el mismo requiere alcanzar conversiones muy altas, donde la expresión encontrada no predice correctamente la velocidad de reacción.

Los resultados mencionados en los párrafos anteriores (órdenes de reacción fraccionarios) sugieren una expresión cinética del tipo Mars-van Krevelen, para la cual se obtienen los cinco parámetros cinéticos involucrados. La expresión cinética encontrada es también consistente con un mecanismo del tipo Hougen-Watson para la oxidación de CO.

REFERENCIAS

- Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. (2005). Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. *Appl.Catal.B: Environmental*, 56, 87-93.
- Batista, M.S., Santiago, E.I., Assaf, E., Ticianelli, E. (2005). Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling to a PEM fuel cell system. *J. Power Sources*, 145, 50-54.
- Dalle Nogare, D., Baggio, P., Tomasi, C., Mutri, L., Canu, P (2007). A thermodynamic analysis of natural gas reforming processes for fuel cell application. *Chem.Eng.Sci.*, 62, 5418-5424.

- Faroldi, B., Carrara, C., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. (2007). Production of ultrapure hydrogen in a Pd–Ag membrane reactor using Ru/La₂O₃ catalysts. *Appl.Catal.A: General*, 319, 38-46.
- Gluhoi, A., Vreeburg, H., Bakker, J., Nieuwenhuys, B. (2005). Activation of CO, O₂ and H₂ on gold-based catalysts. *Appl.Catal.A: General*, 291, 145-150.
- Haruta, M. (1997). Size and support dependency in the catalysis of gold. *Catal.Today*, 36, 153-166.
- Hickernell, F., Yuan, Y. (1997). A simple multistart algorithm for global optimization. *OR Transactions*, 1.
- Jobbágy, M., Mariño, F., Schönbrod, B., Baronetti, G., Laborde, M. (2006). Synthesis of copper-promoted CeO₂ catalysts. *Chem.Mater*, 18, 1945-1950.
- Kim, W.B., Voithl, T., Rodríguez-Rivera, G.J., Evans, S.T., Dumesic, J. (2005). Preferential oxidation of CO in H₂ by aqueous polyoxometalates over metal catalysts. *Angew.Chem.Int.Ed*, 44, 778-782.
- Mariño, F., Descorme, C., Duprez, D. (2004). Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Appl.Catal.B: Environmental*, 54, 59-66.
- Mariño, F., Descorme, C., Duprez, D. (2005). Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). *Appl. Catal. B: Environmental*, 58, 175-183.
- Mariño, F., Schönbrod, B., Moreno, M., Jobbágy, M., Baronetti, G., Laborde, M. (2008). CO preferential oxidation over CuO–CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method. *Catal.Today*, 133-135, 735-742.
- Marques, P., Ribeiro, N.F., Schmal, M., Aranda, D.A., Souza, M.M. (2006). Selective CO oxidation in the presence of H₂ over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia. *J.Power Sources*, 158, 504-508.
- Mars, P., van Krevelen, D.W. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 3 (Special Suppl.), 41-59.
- Martínez-Arias, A., Hungría, A., Munuera, G., Gamarra, D. (2006). Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: details of selectivity and deactivation under the reactant stream. *Appl.Catal.B: Environmental*, 65, 207-216.
- Megede, D. (2002). Fuel processors for fuel cell vehicles. *J. Power Sources*, 106, 35-41.
- Moreno, M., Baronetti, G., Laborde, M., Mariño, F. (2008). Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts. *Int. J. Hyd. Energy*, 33, 3538-3542.
- Schönbrod, B., Baronetti, G., Laborde, M., Mariño, F., (2008). Comportamiento de catalizadores CuO-CeO₂ preparados por el método de la urea en la oxidación preferencial de CO. XXI SICAT, Benalmádena (España), 932-940.
- Sedmak, G., Hocevar, S., Levec, J. (2003). Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst. *J. Catal.*, 213, 135-150.
- Vannice, M.A. (2007). An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression. *Catal. Today*, 123, 18-22.
- Zalc, J., Löffler, D. (2002). Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design. *J. Power Sources*, 111, 58-64.