

COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE COBRE Y DE CERIO EN LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

Fernando J. Mariño
Graciela T. Baronetti
María L. Bergamini
Máximo Moreno
Betina Schönbrod
Miguel A. Laborde
fernando@di.fcen.uba.ar
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.

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 analiza la influencia de las variables operativas (temperatura de reacción, concentración de las distintas especies, tiempo de residencia) sobre la actividad y selectividad del catalizador. Se estudia, también, 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_0 O₂ y k_0 CO, 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, PEM.

CATALYTIC BEHAVIOR OF COPPER OXIDE AND CERIA BASED CATALYSTS FOR THE CO PREFERENTIAL OXIDATION REACTION

Abstract: CO preferential oxidation on CuO and CeO₂ catalysts is studied. Catalysts were prepared by two different methods: coprecipitation of both cations and copper impregnation on ceria previously obtained. The influence of several operation variables (reaction temperature, residence time, concentrations) on the activity and selectivity of the catalytic samples is analysed. In addition, a kinetic study of the CO oxidation reaction is performed. Two different kinetic expressions are compared: a power-law type expression and a Mars-van Krevelen expression. In the first case, CO and O₂ reaction orders are fitted. In the second case, the parameters adjusted for both reaction steps (a reduction step and an oxidation one) stated by the model are: the preexponential factors of the kinetic constants (k_0 O₂ y k_0 CO), the corresponding activation energies (E_{aO_2} , E_{aCO}) and the O₂ reaction order in the oxidation step (n). Keywords: Carbon monoxide, Hydrogen, Purification, PEM fuel cells.

1.- 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). Se han propuesto diferentes alternativas para el almacenamiento de H₂ a bordo de los vehículos. En el estado actual del conocimiento de esas tecnologías, muchas dificultades deben ser aún superadas, 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 partir de combustibles líquidos, a bordo de los vehículos donde será inmediatamente convertido en energía eléctrica (Zalc et al., 2002). El procesador del combustible líquido constará, por ende, de tres etapas elementales: la unidad donde se produce el hidrógeno por reformado, oxidación parcial o reformado autotérmico de un alcohol o hidrocarburo; la unidad de conversión de CO (WGSR) donde se convierte parte del CO formado en la etapa anterior en CO₂ e hidrógeno adicional; y una unidad de remoción final de CO, que se vuelve necesaria en virtud de que la reacción WGS de la etapa anterior está limitada por el equilibrio termodinámico. 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 que operan presurizando y despresurizando alternativamente un lecho adsorbente (Dalle Nogare et al, 2007), la separación de H₂ mediante membranas a base de paladio (Faroldi et al, 2007), la metanación catalítica selectiva del CO (Batista et al, 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 et al, 2005). La oxidación preferencial de CO en una atmósfera rica en hidrógeno ha sido históricamente de interés tecnológico para suministrar H₂ de la pureza necesaria para el proceso de síntesis de amoníaco. En los últimos años, los mayores requerimientos de remoción de CO en la corriente de H₂ para la generación eléctrica en pilas combustibles tipo PEM han renovado el interés científico en la búsqueda de catalizadores para la COPROX (Marques et al, 2006). Dichos catalizadores, además de contar con una alta actividad en la oxidación de CO, deben asegurar una alta selectividad hacia CO₂ (es decir, ser inactivos para la oxidación competitiva de H₂), para maximizar la eficiencia del proceso global de producción y purificación de H₂. Además, el rango de temperatura del reactor de COPROX está determinado por la temperatura de operación del reactor de WGSR que se encuentra aguas arriba (250-450°C) y de la pila PEM (80-120°C). Tradicionalmente, se han propuesto para este sistema catalizadores de metales nobles (Haruta, 1997; Mariño et al, 2004; Gluhoi et al, 2005). Teniendo en cuenta el alto costo y la baja disponibilidad de los metales preciosos, otros trabajos (Avgouropoulos et al, 2005; Mariño et al, 2005; Martínez-Arias et al, 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 estudia el comportamiento catalítico de 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 (Jobágyy et al, 2006). En primer término, se evaluó la influencia de distintas variables operativas sobre la actividad catalítica del catalizador CeCu₂₀. Más adelante, se llevó a cabo un estudio cinético de la reacción de oxidación de CO, comparando ambos catalizadores.

2.- 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 (Jobágyy et al, 2006). Para el presente estudio, fue elegido el catalizador cuya relación atómica de Cu²⁺ a metal total es del 20%, denominado CeCu₂₀. Esta muestra fue elegida en virtud de ser la que presenta la mayor actividad dentro de esa serie de muestras (Mariño et al, 2008).

En este trabajo, se presentan también resultados de un estudio cinético efectuado con un catalizador de cobre impregnado sobre óxido de cerio, denominado 1Cu/CeO₂. Dicho catalizador fue preparado por impregnación a humedad incipiente de una solución nitrato de cobre sobre un soporte de CeO₂, utilizándose una concentración de solución impregnante tal que permita obtener una carga de Cu del 1 %p/p en el catalizador final. El CeO₂ utilizado como soporte fue obtenido por tratamiento térmico de un precursor de Ce³⁺ sintetizado en nuestro laboratorio mediante el método de precipitación homogénea por hidrólisis de la urea ya mencionado (Jobágggy et al, 2006). En este caso, la calcinación del precursor se efectúa en flujo de aire (caudal: 60 ml/min) durante 5 horas a 550°C. Luego de la impregnación, los catalizadores son secados a 70°C durante 24 horas y posteriormente calcinados nuevamente durante 5 horas a 550°C. El equipo experimental de evaluación catalítica consiste en un reactor de lecho fijo operado en forma continua (Fig. 1). Básicamente, la alimentación al reactor está compuesta por CO y O₂ diluidos en un gas inerte (N₂). Se estudia la influencia sobre la actividad catalítica de las variables tiempo de operación, concentración de los reactivos y temperatura de reacción. Se define λ , El exceso estequiométrico de oxígeno, como la relación entre las presiones parciales de O₂ y de CO en la alimentación, afectada por el coeficiente estequiométrico ($\lambda = 2 \cdot p_{e\text{O}_2} / p_{e\text{CO}}$). En muchos de los ensayos, a la mezcla reaccionante compuesta por CO/O₂/N₂, se incorpora también H₂ en gran exceso ($y_{\text{H}_2} > 50\%$) para estudiar la reacción de oxidación de CO bajo las condiciones conocidas como COPROX (oxidación preferencial de CO). Por otra parte, considerando que en la mezcla gaseosa saliente de la etapa anterior (reacción WGS) hay otros componentes presentes, tales como CO₂, CH₄ y H₂O, se examina la influencia de la presencia y concentración de los mismos en la alimentación al reactor. El lecho catalítico está compuesto por el catalizador en forma de polvo mezclado con inerte, en una relación másica de 1:10. Todas las muestras fueron pretratadas in situ a 190°C bajo un flujo de aire de 200 NmL/min, por el término de una hora. 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).

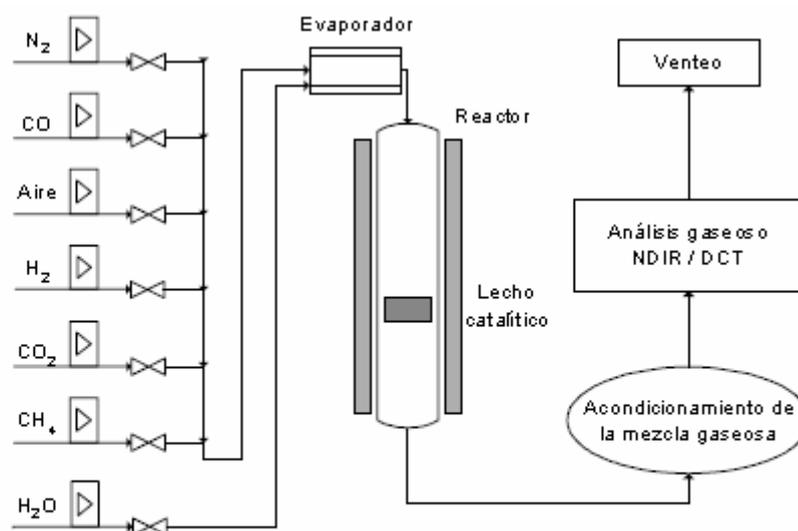


Figura 1. Diagrama de flujo del equipo

Las condiciones de operación usadas se resumen en la Tabla 1.

m_{cata} (mg)	F_T^e (NmL/min)	T_{lecho} (°C)	y_{CO}^e (ppm)	$y_{\text{O}_2}^e$ (ppm)	λ	$y_{\text{CO}_2}^e$ (%)	$y_{\text{CH}_4}^e$ (%)	$y_{\text{H}_2\text{O}}^e$ (%)
200-300	2000-6000	90-300	500-3000	500-4500	0,33-3	0-15	0-2	0-15

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. Entonces, a partir de dicho balance de masa, con el flujo molar inicial (F_{A0} [=] mol.s⁻¹), El tiempo de residencia usado en el reactor (τ [=] s) y la velocidad de consumo del reactivo A (r_A [=] mol.s⁻¹.gCAT⁻¹) puede obtenerse una expresión como la ecuación (1) que permite el cálculo directo de dicha velocidad a partir de parámetros mensurables.

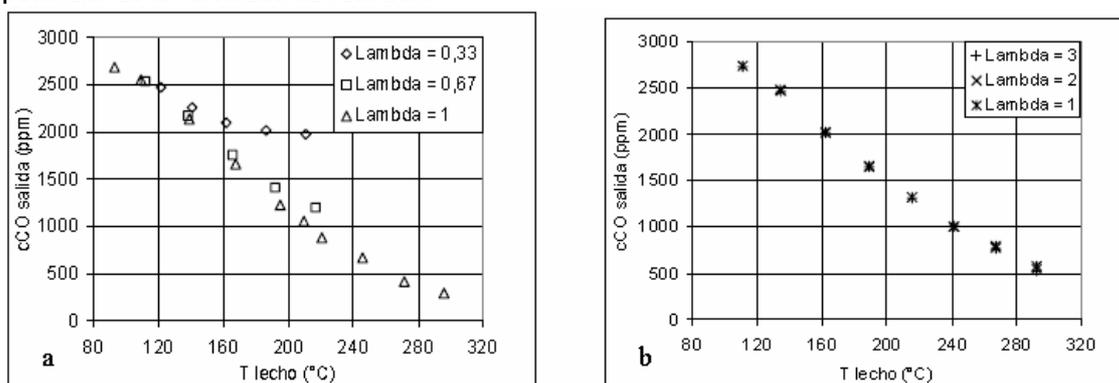
$$\tau = \int_{x_E}^{x_F} \frac{F_{A0} \cdot dx}{(-r_A)} \cong \frac{F_{A0}}{(-r_A)} \cdot \int_{x_E}^{x_F} dx = \frac{F_{A0}}{(-r_A)} (x_F - x_E) \quad (1)$$

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 et al., 1997).

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Influencia de λ

En esta sección, se estudió la influencia de la concentración de oxígeno en la alimentación, tomando como parámetro el exceso estequiométrico del mismo (λ). Para ello se realizaron dos series de experiencias : una en condiciones de defecto de oxígeno ($\lambda \leq 1$) y otra en condiciones de exceso de O₂ ($\lambda \geq 1$). Los resultados se ven en las Fig. 2a y 2b respectivamente, en donde se grafica la variación de la concentración de CO a la salida en función de la temperatura, tomando como parámetro el valor de λ . En ambas figuras se comprueba que la remoción de CO aumenta con la temperatura. En El caso de $\lambda < 1$, al ser el oxígeno el reactivo limitante, la concentración de CO llega al mínimo estequiométrico, es decir, el correspondiente a la conversión total del O₂. En el caso de encontrarse el O₂ en exceso estequiométrico, se comprueba que La concentración del mismo no influye en la conversión del CO. Esto indicaría un orden de reacción nulo en una expresión cinética potencial de la velocidad de reacción.



Figuras 2a y 2b. Influencia de la $y_{O_2}^e$ (λ) sobre la actividad catalítica.

Figura 2a ($\lambda \leq 1$): $m_{cata} = 300$ mg; $F_T^e = 3000$ NmL/min; $T_{lecho} = 90-300^\circ\text{C}$; $y_{CO}^e = 3000$ ppm; $y_{O_2}^e = 500, 1000, 1500$ ppm ($\lambda = 1/3, 2/3, 1$). Figura 2b ($\lambda \geq 1$): $m_{cata} = 200$ mg; $F_T^e = 2000$ NmL/min; $T_{lecho} = 90-300^\circ\text{C}$; $y_{CO}^e = 3000$ ppm; $y_{O_2}^e = 1500, 3000, 4500$ ppm ($\lambda = 1, 2, 3$).

3.2.- Influencia del H₂

Las siguientes experiencias fueron realizadas partiendo de una condición base y agregando H₂ a la mezcla, variando la concentración del mismo en un amplio rango. Los resultados se muestran en la Fig. 3. Al agregar hidrógeno a la mezcla gaseosa, la concentración de CO a la salida decrece levemente y, luego de pasar por un mínimo, crece nuevamente. Esto se podría explicar considerando dos efectos contrapuestos: la presencia de H₂ reduce al catalizador aumentando su actividad, pero a su vez, el H₂ compite con el CO por el O₂ disponible. Esto provocaría una disminución de la actividad al alimentar mayores concentraciones de H₂.

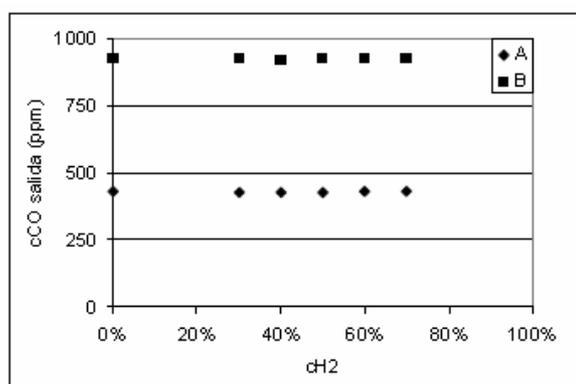
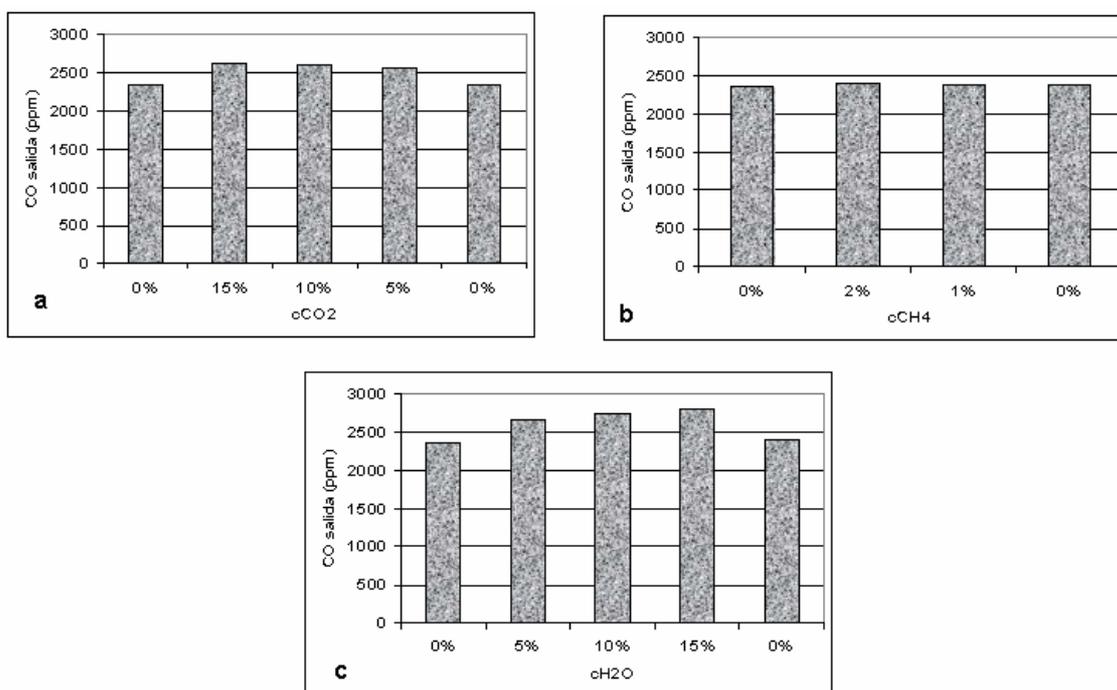


Figura 3. Influencia de la concentración de H₂ alimentada

- A) $m_{\text{cata}}=200\text{mg}$; $F_{T^e}=6000\text{ NmL/min}$; $T_{\text{lecho}}=151^{\circ}\text{C}$; $y^e_{\text{CO}}=500\text{ppm}$; $y^e_{\text{O}_2}=400\text{ppm}$ ($\lambda=1,2$).
 B) $m_{\text{cata}}=200\text{mg}$; $F_{T^e}=6000\text{ NmL/min}$; $T_{\text{lecho}}=131^{\circ}\text{C}$; $y^e_{\text{CO}}=1000\text{ppm}$; $y^e_{\text{O}_2}=600\text{ppm}$ ($\lambda=1,6$)

3.3.- Influencia de los demás componentes (CO₂, CH₄, H₂O)

La influencia de la presencia y concentración de los demás compuestos presentes en la mezcla gaseosa de alimentación a la pila combustible (CO₂, CH₄, H₂O) fue analizada. Partiendo desde un punto base, se agregaron dichos compuestos por separado y se varió su concentración dentro de un rango prefijado, tomando en cuenta la composición típica de una mezcla saliente de la etapa WGS. En las Fig. 4a, 4b y 4c se muestra la variación de la concentración de CO a la salida en dependencia de la concentración de los distintos componentes en la alimentación. En el caso del agua y del dióxido de carbono, los resultados muestran que la presencia de cada uno de estos compuestos influye negativamente en actividad catalítica, lo que se manifiesta en un aumento de la concentración de CO a la salida del reactor. Más aún, el efecto es cada vez más notable a medida que se alimenta una mayor concentración de agua o CO₂. La presencia de metano en la alimentación, en cambio, parece no tener influencia sobre la actividad del catalizador. Por otra parte, se observa que al volver a las condiciones de operación del punto base, la concentración de CO saliente es similar a la inicial. Esto significa que la pérdida de actividad en presencia de dichos compuestos es reversible. Otras experiencias en presencia de H₂ y ausencia de O₂ a temperaturas de operación de hasta 210°C mostraron que no ocurren las otras reacciones posibles en este sistema: la RWGS y las reacciones de metanación de CO y CO₂ (Schönbrod et al., 2008).



Figuras 4 (a, b, c). Efecto de la fracción molar de CO₂, CH₄ y H₂O sobre la actividad catalítica. $m_{\text{cata}}=200$ mg; $F_T^e=2000$ NmL/min; $T_{\text{lecho}}=160^\circ\text{C}$; $y_{\text{CO}}^e=3000$ ppm; $y_{\text{O}_2}^e=1500$ ppm ($\lambda = 1$).

3.4.- Estudio cinético de la reacción de oxidación de CO

En esta sección 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 (1%Cu/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 1%Cu/CeO₂) se ha verificado la ausencia de desactivación de importancia durante el período de obtención de los resultados (Moreno et al., 2008; Schönbrod et al., 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 1%Cu/CeO₂), un flujo volumétrico total mínimo que asegure tal condición (Moreno et al., 2008; Schönbrod et al., 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:

$$r_{\text{CO}} = k \cdot p_{\text{CO}}^a \cdot p_{\text{O}_2}^b \quad (2)$$

En primer término, el estudio cinético fue llevado a cabo con la muestra de catalizador impregnado 1%Cu/CeO₂ (Fig. 5). La Fig. 5a 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. 5b muestra que, análogamente a lo observado para para el catalizador CeCu20 (Fig. 2), la La velocidad de la reacción es virtualmente independiente de la pO₂ en el rango de concentraciones y temperaturas estudiado.

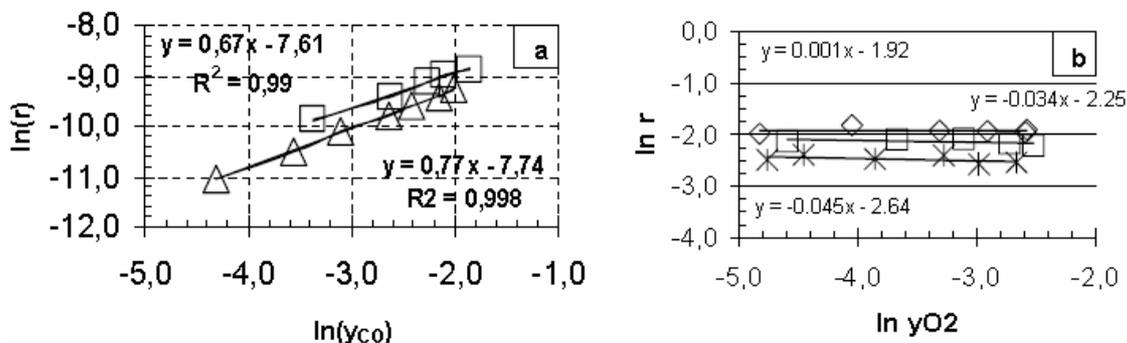


Figura 5. Estudio cinético utilizando el catalizador 1% Cu/CeO₂: (a) $\ln(r)$ vs. $\ln(y_{CO})$ para distintas temperaturas (150°C: X, 165°C: □, 175°C: ◇); (b) $\ln(r)$ vs. $\ln(y_{O_2})$ para distintas temperaturas (140°C: Δ, 160°C: □). La pendiente representa el orden parcial de reacción.

En la Fig. 6 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). 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.

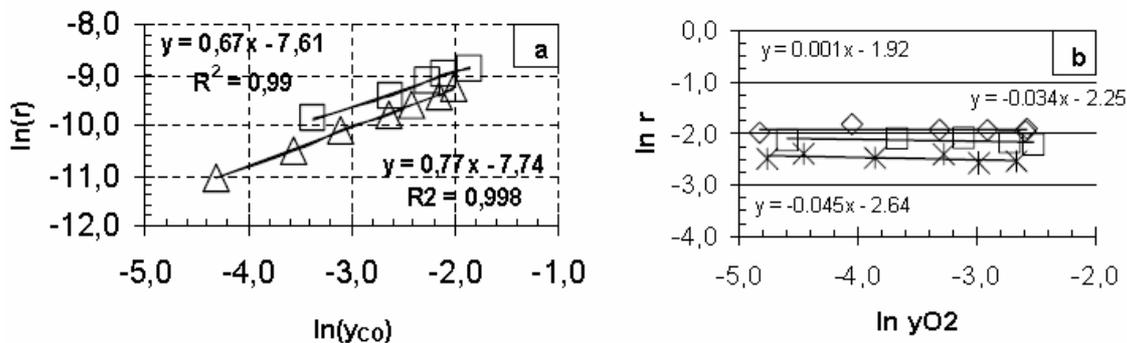


Figura 5. Estudio cinético utilizando el catalizador 1% Cu/CeO₂: (a) $\ln(r)$ vs. $\ln(y_{CO})$ para distintas temperaturas (150°C: X, 165°C: □, 175°C: ◇); (b) $\ln(r)$ vs. $\ln(y_{O_2})$ para distintas temperaturas (140°C: Δ, 160°C: □). La pendiente representa el orden parcial de reacción.

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 preparado por coprecipitación (Fig. 7a y 7b).

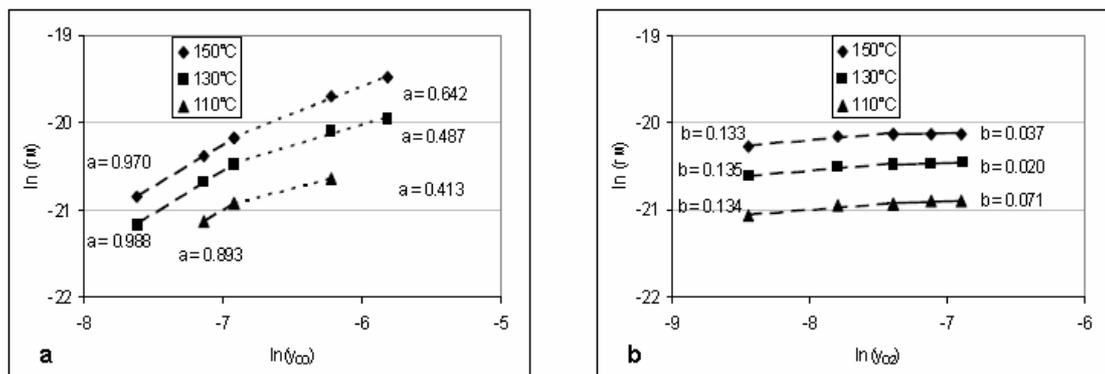


Figura 7. Estudio cinético utilizando el catalizador CeCu20: (a) $\ln(r_M)$ vs. $\ln(y_{CO})$ para distintas temperaturas (110, 130, 150°C) (b) $\ln(r_M)$ vs. $\ln(y_{O_2})$ para distintas temperaturas (110, 130, 150°C). La pendiente representa el orden parcial de reacción

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. 7a 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. 7b 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 las Fig. 2 y 5b. Los resultados obtenidos en las Fig. 5, 6 y 7 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 et al, 1954). La expresión cinética correspondiente a dicho mecanismo es:

$$-r_{CO} = \frac{k_{CO}k_{O_2}P_{CO}P_{O_2}^n}{\frac{1}{2}k_{CO}P_{CO} + k_{O_2}P_{O_2}^n} \quad (3)$$

Los datos experimentales obtenidos con ambos catalizadores (CeCu20 y 1%Cu/CeO₂) a diferentes temperaturas fueron ajustados a través de los cinco parámetros de la expresión: las constantes preexponenciales (k_0 CO, k_0 O₂), las energías de activación (E_{aCO} ; E_{aO_2}) y el exponente de la presión parcial de O₂ (n). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. 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 milares a otros valores reportados en la literatura para catalizadores similares (Sedmak et al., 003).

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).

4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un estudio de la reacción de oxidación de CO sobre un catalizador de óxidos de cobre y cerio preparado por el método de coprecipitación en presencia de urea (CeCu₂O). Los experimentos de variación de la concentración de oxígeno en la alimentación mostraron que, en exceso estequiométrico del mismo, la conversión de CO no varía al agregar más O₂ a la mezcla. La cantidad de H₂ presente en la mezcla no influye significativamente en la actividad del catalizador. En cambio, la presencia de CO₂ y/o H₂O disminuye, aunque en forma reversible, la actividad catalítica. Se ha realizado también 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 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. Estos resultados (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*, vol. 56, pp. 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*, vol. 145, pp. 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.*, vol. 62, pp. 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*, vol. 319, pp. 38-46.
- Gluhoi, A., Vreeburg, H., Bakker, J., Nieuwenhuys, B., 2005. Activation of CO, O₂ and H₂ on goldbased catalysts. *Appl.Catal.A: General*, vol. 291, pp. 145-150.
- Haruta, M., 1997. Size and support dependency in the catalysis of gold. *Catal.Today*, vol. 36, pp. 153-166.
- Hickernell, F., Yuan, Y., 1997. A simple multistart algorithm for global optimization. *OR Transactions*, vol. 1.
- Jobbágy, M., Mariño, F., Schönbrod, B., Baronetti, G., Laborde, M., 2006. Synthesis of copperpromoted CeO₂ catalysts. *Chem.Mater*, vol. 18, pp. 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*, vol. 44, pp 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*, vol. 54, pp. 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*, vol. 58, pp. 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*, vol. 133-135, pp. 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*, vol. 158, pp. 504-508.
- Mars, P., van Krevelen, D.W., 1954. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 3 (Special Suppl.), pp. 41-59.
- Martinez-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*, vol. 65, 207-216.
- Megede, D., 2002. Fuel processors for fuel cell vehicles. *J. Power Sources*, vol. 106, pp. 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*, vol. 33, pp. 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 Simposio Iberoamericano de Catálisis (XXI SICAT), Benalmádena (España), pp. 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-γ} catalyst. *J. Catal.*, vol. 213, pp. 135-150.
- Vannice, M.A., 2007. An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression. *Catal. Today*, vol. 123, 18-22.
- Zalc, J., Löffler, D., 2002. Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design. *J. Power Sources*, vol. 111, pp. 58-64.