

# OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO COBRE SOBRE $\text{Al}_2\text{O}_3$ MODIFICADA CON $\text{CeO}_2$

Natalia E. Núñez<sup>1,2,\*</sup>, Hernán Bideberripe<sup>1,2</sup>, Mónica Casella<sup>1,2</sup>, Guillermo Siri<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Ronco” (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata-CONICET, 47 N°257, 1900 La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata UNLP, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

\*natalianunez@quimica.unlp.edu.ar.

## Introducción

Las *celdas de combustible* convierten energía química en eléctrica con alta eficiencia y casi nula emisión de contaminantes; para uso en aplicaciones móviles, se destacan las de *membrana de intercambio protónico* (PEMFC) [1].

El combustible de estas celdas es el hidrógeno, pero debido a los inconvenientes asociados con su almacenamiento y acarreo, se prefiere su generación *in situ*. Éste se puede obtener aplicando en serie la *reacción de reformado* y de *Water Gas Shift* a hidrocarburos. El hidrógeno así obtenido posee CO que debe eliminarse por debajo de 50 ppm porque envenena el ánodo de la celda [2]. Para este propósito uno de los métodos más promisorios es la *oxidación preferencial de CO* (CO-PROX) [3].

En PROX se ensayaron una gran variedad de catalizadores [4, 5]. Buenos resultados se logran usando Cu y Ce. Durante la reacción, la ceria y el cobre sufren un proceso redox y su alta eficiencia se asocia a la movilidad que tiene el oxígeno en la estructura de la ceria y a que el Cu mejora la capacidad de acumular oxígeno de la ceria [6].

En este trabajo se estudian catalizadores de cobre soportados sobre alúmina modificada con ceria, para su uso en la reacción PROX.

## Experimental

Como soporte se utilizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{CeO}_2$ . La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se impregnó con soluciones de  $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . El cobre se adicionó a volumen de poros, mediante soluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Se sintetizaron los siguientes catalizadores (**Tabla I**):

**Tabla I:** Nomenclatura y composición.

Catalizador	$\text{CeO}_2/(\text{CeO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)(\%p/p)$	Cu(%p/p)
1.5Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0%	1.5%
4Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0%	4%
1.5Cu/5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	5%	1.5%
4Cu/5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	5%	4%
1.5Cu/15% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	15%	1.5%
4Cu/15% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	15%	4%

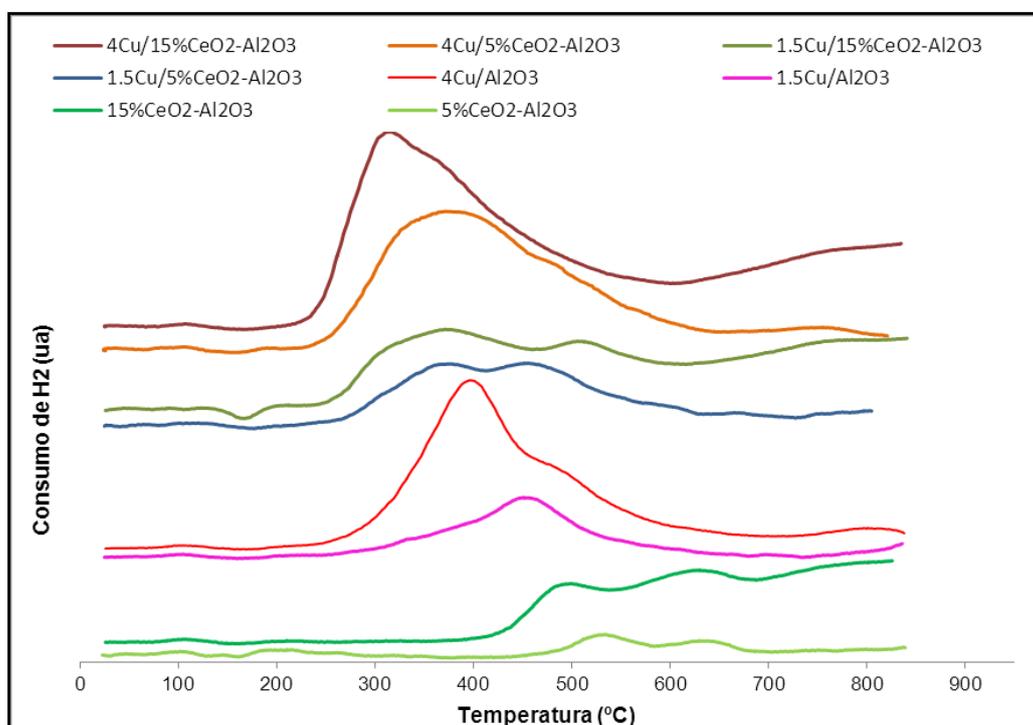
Los catalizadores se ensayaron en un reactor de lecho fijo, en un rango de temperatura de 50 a 250°C. El reactor se alimentó con una corriente de composición: 0.97% CO, 8.71% He, 0.49% O<sub>2</sub>, 15.85% N<sub>2</sub> y 73.98% H<sub>2</sub>. Se determinó la composición de los gases emergentes mediante cromatografía gaseosa. La conversión de CO se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Conversión CO (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{in} - [\text{CO}]_{out}}{[\text{CO}]_{in}} \cdot 100$$

Donde  $[\text{CO}]_{in}$  y  $[\text{CO}]_{out}$  se refieren a la concentración de CO a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente. Pevio a cada ensayo de actividad, los catalizadores se activaron mediante reducción en hidrógeno.

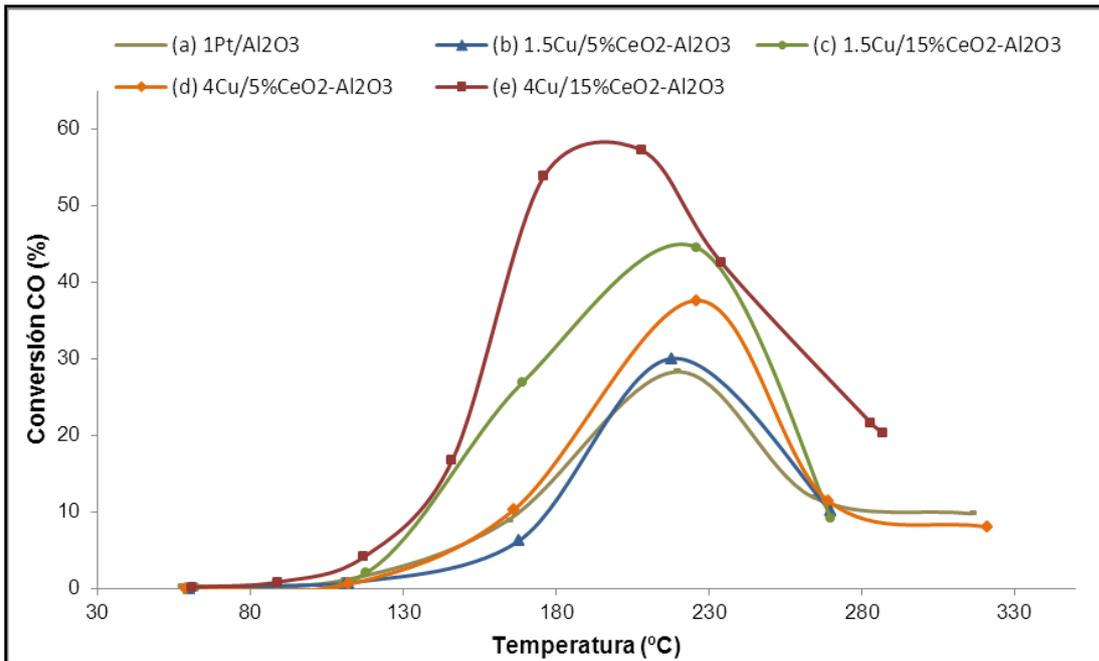
### Resultados y Discusión

Los ensayos de TPR, presentados en la **Figura I**, informan sobre la reducibilidad de las especies y permiten identificar la temperatura a la cual deben activarse los catalizadores. Los TPR de los soportes modificados con ceria presentan dos picos, el primero relacionado con la reducción de ceria superficial y el segundo a la de ceria bulk [7]. Los catalizadores soportados sobre  $15\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentan, por encima de  $550^\circ\text{C}$ , una meseta indicativa de la reducción continua de ceria. El catalizador  $1.5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  posee un pico a  $450^\circ\text{C}$  y  $4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene uno a  $380^\circ\text{C}$  y un hombro a  $450^\circ\text{C}$ ; estos picos corresponden a la reducción de  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}^0$ ; las disimilitudes entre estos dos catalizadores se deben a que presentan diferente interacción con el soporte. En los catalizadores Cu-Ce con bajo contenido de Cu se aprecian dos picos, mientras que en los de alto contenido de Cu se tiene un pico ancho. La temperatura de aparición de los picos asociados a la reducción de Cu disminuye tanto al aumentar el contenido de ceria como el de cobre. Aumentando la concentración de Ce aumenta la fracción de superficie cubierta por ésta y el Cu muestra una interacción más débil; al aumentar el contenido de Cu disminuye la concentración de partículas de cobre dispersas y la interacción con la ceria se vuelve débil, estos dos factores generan picos de reducción a menor temperatura [8].



**Figura I:** Perfiles de TPR de los catalizadores estudiados.

En la **Figura II** se representan los resultados de conversión de la reacción PROX. Los datos de conversión de  $1.5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $4\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  no se grafican debido a que ésta no supera el 1%. Los catalizadores de Cu-Ce exhiben una mejora en la conversión al compararlos con (a) (datos de trabajos anteriores) [9] y la serie  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con constante concentración de Ce y aumentando la de cobre, aumenta la conversión, evidenciando la formación de un mayor número de sitios activos Cu-Ce. Adicionalmente, mejora la conversión al aumentar el contenido de ceria ya que aumenta la disponibilidad de oxígeno para ser utilizado en la reacción [6, 10]. Los resultados de actividad se correlacionan muy bien con lo obtenido en los ensayos de TPR: a mayor reducibilidad del cobre, mayor es la actividad.



**Figura II:** Conversión de CO.

### Conclusiones

Todos los catalizadores Cu-Ce ensayados demostraron ser activos en la reacción PROX. La actividad aumenta tanto al aumentar el contenido de Ce como el de Cu, para el rango de concentraciones utilizado en este trabajo. Existe una correlación directa entre la temperatura del primer pico de reducción de Cu y la actividad. Es necesaria la realización de estudios complementarios a mayores concentraciones de Cu y Ce para determinar la composición óptima de esta serie de catalizadores

## ***Bibliografía***

- [1] Holladay, King, Wang. *Catalysis Today* 139 (2009) 244-260.
- [2] Kwak, Suh. *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 1211-1217.
- [3] Mishra, Prasad. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catal.*, 6, (2011) 1-14.
- [4] Eun-YongKo, Lee, Kim. *Catalysis Today* 116 (2006) 377-383.
- [5] Lobera, Herguido, Menéndez. *Catalysis Today* 157 (2010) 404-409.
- [6] Mariño, Descorme, Duprez. *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 175-183.
- [7] Cammarano, Bagnasco, Lenarda. "One-step synthesized CuO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as catalyst for OSRM process" (2008).
- [8] Maciel, Profeti, Assaf. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 747-753.
- [9] Nuñez, Bideberripe, Casella, Siri. "Oxidación selectiva de CO utilizando catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con cobalto" (2011).
- [10] Li, Yua, Wang. *Applied Catalysis A: General* 387 (2010) 215-223.