

Optimización del Proceso de Impregnación de Catalizadores $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Empleados en la Oxidación Preferencial de CO

Ignacio Iglesias, Graciela Baronetti, Fernando Mariño

Laboratorio de Procesos Catalíticos, DIQ-FI, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria (1428) CABA, Argentina. Teléfono: (011) 4576-3240; Mail: ignacio.d.iglesias@gmail.com

Resumen - Los sistemas catalíticos basados en Cu y Ce soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han mostrado ser sumamente efectivos para la oxidación preferencial de CO en una corriente rica en H_2 . Con el objeto de oxidar selectivamente al monóxido de carbono es fundamental que el CO (y no el H_2) tenga acceso a los sitios activos. Dada la mayor difusividad efectiva del hidrógeno, una distribución del tipo egg-shell aparece como la más adecuada. Para modificar la distribución de las fases activas en el soporte durante el proceso de impregnación húmeda se variaron el tiempo de contacto soporte-solución, la temperatura durante el mismo y tiempo de secado. Los perfiles radiales de Cu y Ce obtenidos por EDS muestran que la disminución del tiempo de secado o del tiempo de contacto y el aumento de la temperatura favorecen la distribución buscada. Dichos efectos fueron más marcados para el cobre que para el cerio.

Palabras clave: COPROX, hidrógeno, perfiles intraparticulares

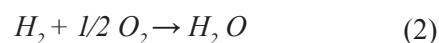
Optimization of the Impregnation Procedure for $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts used in the Preferential Oxidation of CO

Abstract - Catalytic systems based on copper and cerium supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ have shown to be extremely effective for CO preferential oxidation. In order to selectively oxidize carbon monoxide, it is desired that only CO can access to the active sites. Since the effective diffusion of H_2 is higher than that of CO, an egg-shell type distribution is preferred. With the objective of modifying the radial distribution of the active phases in the catalyst particle, the effect of three variables of the impregnation process is analyzed: support-solution contact time, impregnation temperature and drying time. Radial profiles of Cu and Ce determined by EDS show that the egg-shell type distribution is favored by short contact and drying times and by high impregnation temperature. The effect of such variables is stronger on copper profile than on cerium profile.

Keywords: COPROX, hydrogen, intraparticle profiles

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de Cu y Ce soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación húmeda han mostrado ser sumamente efectivos para la oxidación preferencial de CO en una corriente rica en H_2 (COPROX) (Semeniuk, 2011; Moreno, 2011; Rao et al., 2010; Decarne et al., 2004).



Por otro lado se ha demostrado que la distribución óptima de material catalítico en una pastilla es una función delta de Dirac a una distancia apropiada desde el centro de la pastilla. En particular se ha demostrado la validez de este resultado para sistemas de reacciones en paralelo, independientemente de la cinética, como es el caso de COPROX (Vayenas y Pavlou, 1987).

La posición óptima de la carga metálica se moverá hacia la superficie de la pastilla cuando: (1) la resistencia a la transferencia de masa intraparticular aumente; (2) las resistencias a la transferencia de masa y calor externas aumenten; (3) la reacción sea exotérmica.

Ensayos previos con esferas de alúmina de 3 mm de diámetro demostraron que la resistencia a la transferencia de masa es relevante (Semeniuk, 2011). Además debe tenerse en cuenta que ambas reacciones consideradas son tanto rápidas como exotérmicas por lo que una distribución del tipo egg-shell, que permite un mejor transporte tanto de calor como de materia, sería de interés para el sistema en estudio (Augustine, 1996; Morbidelli et al., 2001).

Si se desea oxidar selectivamente al monóxido de carbono es fundamental que el CO (y no el H₂) tenga acceso a los sitios activos. Dada la mayor difusividad efectiva del hidrógeno, una distribución del tipo egg-shell aparece como la más adecuada para que los reactivos sólo tengan acceso a sitios donde el cobre esté en contacto con el cerio. De ese modo puede aprovecharse la sinergia entre ambos metales, lo que le confiere al catalizador su selectividad característica (Mariño et al., 2005).

En este trabajo, con el objetivo de modificar la distribución de las fases activas (Cu, Ce) en el soporte, se estudia el efecto de diferentes variables (tiempo de contacto soporte-solución, la temperatura durante el mismo y tiempo de secado) del proceso de obtención de los catalizadores CuO/CeO₂/Al₂O₃.

EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se utiliza un catalizador de cobre y cerio soportado en pastillas esféricas preformadas de γ -Al₂O₃ con un tamaño de pastilla apto para su uso a escala piloto.

Concretamente, el catalizador es obtenido por el método de impregnación húmeda sobre esferas de γ -alúmina (SBET = 200 m²/g; volumen poral = 0.44 cm³/g) de 3 mm de diámetro provistas por Rhône-Poulenc. Las sales utilizadas para la preparación, provistas por Sigma-Aldrich, son: Cu(NO₃)₂·3H₂O, 98% de pureza y Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99% de pureza. La concentración de las soluciones que serán utilizadas en la preparación se calcula en función de la

carga metálica deseada (2,5% p/p Cu, 30% p/p Ce).

Las condiciones de impregnación tradicionalmente utilizadas por nuestro grupo para sintetizar los catalizadores son las correspondientes a la primera fila de la Tabla 1 (Semeniuk, 2011). Dicho procedimiento es aplicado a la impregnación del cerio y del cobre, en ese orden. Con el objetivo de alterar la distribución radial de los cationes en la pastilla se variaron dichas condiciones obteniéndose diferentes muestras que siguen la nomenclatura de la Tabla 1.

	Contacto		Secado		Calcinación	
	t [min]	T [°C]	t [min]	T [°C]	v [°C/min]	T [°C]
M - C/S	360	25	12	70	10	450
M - C/s	360	25	-	20	20	450
M - c/S	3	25	12	70	10	450
M - c/s	3	25	-	20	20	450
M - C*/S	360	65	12	70	10	450

Tabla 1 - Variables estudiadas y muestras generadas (M = Ce, Cu)

Para la obtención de los perfiles radiales de cobre y de cerio esferas del catalizador preparado se parten a la mitad mediante un golpe de mortero y se analizan por EDS. A fin de graficar perfiles radiales adimensionales, comparables entre sí, se integra el porcentaje atómico de cerio y cobre en el volumen de la pastilla para calcular valores medios (%Cu*, %Ce*) a los cuales referir los valores puntuales.

Naturalmente la variable adimensional independiente (r*) es la posición radial (r) respecto del radio de la pastilla (RP). Por último, a fin de cuantificar qué tan diferente de un perfil uniforme resulta la distribución hallada, se utiliza una medida de dispersión adaptada de (Lekhal et al., 2001):

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(m_i^* - 1)^2}}{n} \tag{3}$$

donde σ es una medida de la discrepancia con un perfil uniforme, m_i^* es el porcentaje atómico adimensional del metal considerado y n es la cantidad de puntos experimentales.

Finalmente las experiencias de actividad catalítica se efectúan en un reactor tubular de lecho fijo de 1 cm de diámetro. El reactor se opera en forma isotérmica calefaccionado mediante un horno eléctrico. Todas las experiencias de actividad catalítica se llevan a cabo a presión atmosférica y en el rango de temperaturas de 100-250°C. Los caudales de alimentación de los gases de alta pureza utilizados (CO, Aire, N₂, H₂) se establecen mediante controladores de flujo másico. Las corrientes de alimentación y de salida del reactor fueron analizadas por cromatografía en fase gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Impregnación de Cerio

El análisis de impregnación del cerio arrojó resultados similares a los obtenidos con el cobre y simplemente se resumen en la Tabla 2.

Muestra	σ
Ce - C/S	0,05
Ce - C/s	0,45
Ce - c/S	0,08
Ce - c/s	0,64
Ce - C*/S	0,22

Tabla 2 - Valores de σ para las muestras de CeO₂/Al₂O₃

Las muestras empleadas para la impregnación del cobre fueron las muestras Ce-C/S con $\sigma = 0.05$, es decir, sólidos con distribución uniforme de cerio.

Impregnación de Cobre

Al igual que lo observado para el cerio, los perfiles de cobre representados en la Fig. 1 resultan prácticamente idénticos independientemente del tiempo de contacto. Además los mismos son lo suficientemente cercanos a 1 a lo largo de toda la

coordenada radial como para ser considerados uniformes.

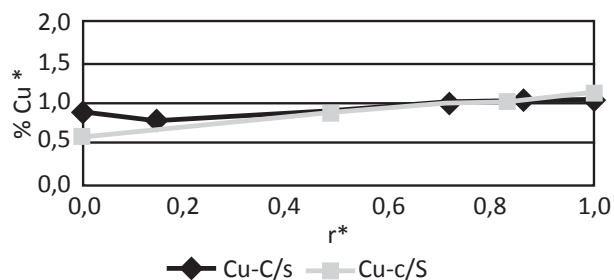


Figura 1 - Comparación de tiempos de contacto a baja velocidad de secado para la impregnación de cobre

En la Fig. 2 puede verse que el aumento de la velocidad de secado durante la impregnación de cobre tiene el efecto anticipado en el análisis previo distribuyendo la carga metálica más cerca de la superficie de la pastilla. Este resultado es idéntico al obtenido para la distribución de cerio y es posible afirmar que la adsorción del cobre tampoco es fuerte ya que si así lo fuera el aumento de la velocidad de secado no tendría incidencia alguna en la distribución de catalizador.

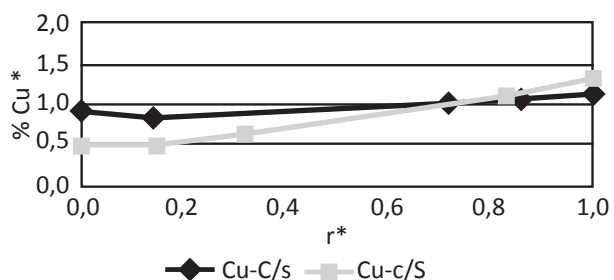


Figura 2 - Comparación de la velocidad de secado a altos tiempos de contacto para impregnación de cobre

En la Fig. 3 se han representado los perfiles de cobre para las muestras Cu-c/s y Cu-C/s. En ambos casos el cobre ha quedado preferentemente en la superficie lo que se observa en valores de %Cu* superiores a 1 para r^* cercanos a la unidad e inferiores a 1 cerca del centro de la pastilla.

Más aún, se destaca en este gráfico el hecho que para la muestra con tiempo de contacto reduci-

do el cobre no penetra más allá de r^* igual a 0.5. Es decir, la muestra Cu-c/s es, estrictamente hablando, tipo egg-shell.

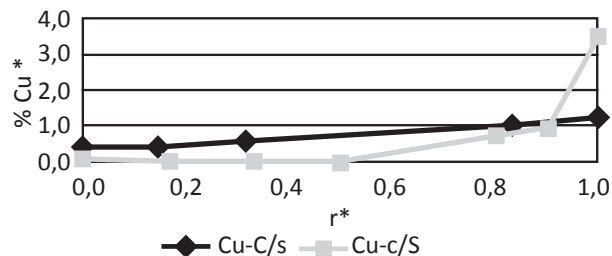


Figura 3 - Comparación de tiempos de contacto a alta velocidad de secado para impregnación de cobre

Finalmente se analiza el efecto de la disminución de la viscosidad de la solución durante el contacto por aumento de su temperatura. La Fig. 4 muestra que el calentamiento de la solución de nitrato de cobre tiene un efecto importante en la modificación del perfil de cobre final, efecto que resulta mucho más notable que el observado en el caso del cerio. Sin embargo la distribución no es tan marcadamente superficial como la obtenida para la muestra Cu-c/s (bajo tiempo de contacto y de secado).

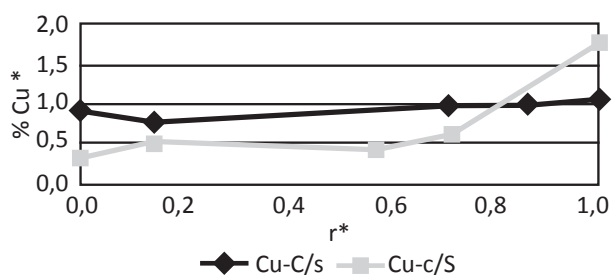


Figura 4 - Comparación de temperatura durante contacto a baja velocidad de secado para impregnación de cobre

La Tabla 3 muestra los valores para el parámetro σ correspondientes a las muestras presentadas en este apartado.

Se observa que estos valores presentan la misma tendencia que los correspondientes a la impregnación del cerio: a baja velocidad de secado los perfiles son prácticamente uniformes

Muestra	σ
Cu - C/S	0,09
Cu - C/s	0,37
Cu - c/S	0,13
Cu - c/s	1,36
Cu - C*/S	0,56

Tabla 3 - Valores de σ para las muestras de $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

siendo los valores de σ muy cercanos a cero mientras que a elevadas velocidades de secado los valores de σ son mayores. Por otra parte se destaca en estos valores la gran discrepancia respecto a un perfil uniforme registrada para la muestra Cu-c/s en concordancia con el perfil presentado en la Fig. 3.

En resumen, al igual que lo observado para la impregnación del cerio, la variable clave en la modificación de la distribución del catalizador en el soporte es la velocidad de secado. En el caso del cobre, sin embargo, el tiempo de contacto sí tiene influencia en el perfil final cuando la velocidad de secado es elevada. De hecho, para la muestra Cu-c/s no se halla cobre más allá de la mitad del radio de pastilla mientras que para la muestra Cu-C/s el mismo está presente en toda la superficie analizada. Asimismo se encuentra que el aumento de la temperatura de la solución durante la impregnación favorece la distribución del cobre en la superficie en mayor medida que para el cerio.

Actividad y Selectividad

Logrado el primer objetivo de sintetizar un catalizador tipo egg-shell para su utilización en el reactor de COPROX se busca verificar su superioridad para el sistema de reacciones estudiado.

Con este fin se practicaron ensayos de actividad catalítica con algunas de las muestras cuyos perfiles se expusieron en el apartado anterior registrándose la conversión de monóxido

de carbono y la selectividad hacia dióxido de carbono en el rango de temperaturas de interés para la COPROX.

En la Fig. 5 puede observarse que el catalizador tipo egg-shell no sólo convierte más CO que una muestra con distribución uniforme en todo el rango de temperaturas estudiado sino que lo hace con una selectividad muy superior. Para el catalizador con distribución uniforme (Cu-C/S) la máxima conversión de CO es del 58% y se da a 187°C donde la selectividad resulta del 48%. En cambio, para el catalizador tipo egg-shell (Cu-c/s), la máxima conversión de CO es del 67% y se da a 221°C donde, a pesar del aumento de temperatura, la selectividad se mantiene en un 48%. Por otra parte comparando a igual temperatura el Cu-c/s mantiene una selectividad un 20% superior al Cu-C/S en todo el rango analizado.

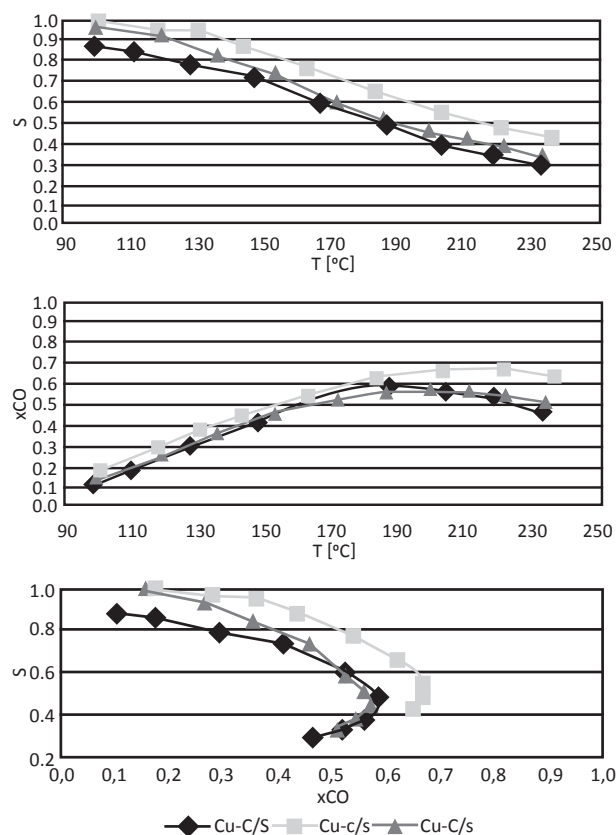


Figura 5 - Resultados de actividad catalítica

Además la Fig. 5 exhibe las mismas curvas analizadas en el párrafo anterior para otra muestra cuyo perfil fue intermedio entre el uniforme y el tipo egg-shell (Cu-C/s). Para esta muestra se observa que aún cuando la conversión de CO resulta muy similar a la obtenida con la distribución uniforme la selectividad es más elevada en todo el rango de temperaturas.

En definitiva el ensayo de actividad catalítica ha verificado las hipótesis preliminares arrojando excelentes resultados dado el gran incremento logrado en el rendimiento de la reacción (considerando el mismo proporcional al producto matemático de la conversión de CO y la selectividad hacia CO₂).

CONCLUSIONES

En este trabajo se llevó a cabo un estudio de las variables inherentes al método de impregnación húmeda para la obtención de catalizadores CuO/CeO₂/Al₂O₃ para la reacción COPROX. Pudo observarse que el tiempo de contacto durante la impregnación no es una variable sensible para la modificación de la distribución final de los agentes activos del catalizador mientras que la velocidad de secado sí lo es. Bajas velocidades de secado proveen el tiempo suficiente para la uniformización del perfil mientras que con el secado rápido la distribución resultante tiende considerablemente al tipo egg-shell. Estas conclusiones son válidas para ambos cationes aunque se observó que las variables manipuladas tienen mayor incidencia sobre la distribución del cobre que sobre la del cerio. Como consecuencia se logró sintetizar un sólido para el cual no se encontró cobre en el centro de la pastilla. Este catalizador mostró una selectividad un 20% mayor al utilizado hasta el momento en todo el rango de temperaturas analizado y una conversión máxima de monóxido de carbono un 10% superior.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y el MINCYT por el soporte económico a este trabajo.

REFERENCIAS

Semeniuk, "Catalizadores CuO/CeO₂/Al₂O₃ para

la oxidación preferencial de CO (COPROX)", Tesis de Grado en Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 71, (2011).

Moreno, "Purificación Catalítica de Hidrógeno", Tesis de Doctorado en Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 315, (2011).

Rao, Bharali, Thrimurthulu, Reddy, "Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation"; *Catal. Comm.*, 11, 863-866, (2010).

Decarne, Abi-aad, Kostyuk, Lunin, Aboukaïs, "Characterization of cerium and copper species in Cu-Ce-Al oxide systems by temperature programmed reduction and electron paramagnetic resonance", *J. Mat. Sci.*, 39, 2349-2356, (2004).

Vayenas, Pavlou, "Optimal catalyst distribution for selectivity maximization in pellets: Parallel and consecu-

tive reactions", *Chem. Eng. Sci.*, 42, 1655-1666, (1987).

Augustine, "Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist", First Edition, Marcel Dekker Inc, USA, 267-305, (1996).

Morbidelli, Gravriilidis, Varma, "Catalyst Design: Optimal distribution of Catalyst in Pellets, Reactors and Membranes", Second Edition, Cambridge University Press, 6-68, (2001).

Mariño, Descorme, Duprez, "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, (2005).

Lekhal, Glasser, Khinast, "Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4473-4487, (2001).