

## Catalizadores de Cu y Ni soportados sobre óxidos mixtos Ce-Mn para la reacción Water-Gas Shift

Eduardo Poggio<sup>1\*</sup>, Oriana D'Alessandro<sup>2</sup>, Fernando Mariño<sup>1</sup>, Graciela Baronetti<sup>1</sup>, Horacio Thomas<sup>2</sup> y Jorge Sambeth<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Procesos Catalíticos, Depto. de Ing Química, UBA, Buenos Aires (Argentina)

<sup>2</sup>CINDECA, La Plata (Argentina) CCT CONICET La Plata – FCE UNLP

\*eduardoaristidespf@gmail.com

### Introducción

La aparición reciente de aplicaciones no tradicionales del hidrógeno, tales como la generación eléctrica en pilas combustibles tipo PEM, han generado un renovado interés por los procesos de remoción de CO necesarios para adecuar una corriente de H<sub>2</sub> a los requerimientos de pureza de una pila PEM. La reacción Water-Gas Shift (WGS) es la primera de estas etapas de eliminación de CO, luego seguida por purificaciones ulteriores tales como la metanación o la oxidación parcial de CO. Desde hace casi medio siglo, la reacción WGS ha sido ampliamente usada en las grandes plantas químicas y petroquímicas empleando catalizadores a base de Fe-Cr y Cu-Zn-Al. Más recientemente, varios trabajos han propuesto catalizadores soportados de metales nobles (Pt, Pd) y no nobles (Cu, Ni, Fe, Co) sobre óxido de cerio, teniendo en cuenta las propiedades redox y la capacidad de almacenamiento de oxígeno de éste último [1-3]. El óxido de manganeso es, también, un catalizador ampliamente probado en reacciones de oxidación de metano y de CO, en la reducción de NO y en la WGS a temperaturas moderadas [4]. En particular, los catalizadores a base de cobre y óxido de manganeso han mostrados ser muy activos para la WGS alrededor de los 400°C [5]. En este trabajo se analiza la estructura y el comportamiento de catalizadores de cobre y níquel soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Mn para la WGS.

### Experimental

Los sólidos fueron preparados por co-precipitación a partir de soluciones acuosas de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en medio básico [6], en las siguientes relaciones atómicas Ce/Mn: 0/100, 30/70, 50/50 y 100/0. Los óxidos correspondientes se obtuvieron por calcinación en flujo de aire a 350°C por 3 h. La nomenclatura empleada a lo largo del trabajo es CeMnX, donde X es el porcentaje atómico de Mn. Los catalizadores de Cu y Ni se sintetizaron por impregnación mediante un slurry de los soportes obtenidos previamente con soluciones de las correspondientes sales: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O y/o Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Luego de la impregnación y filtrado del slurry, los catalizadores son secados a 70°C durante 24 horas y posteriormente calcinados en flujo de aire a 450°C por 5 h. Todos los sólidos fueron caracterizados por sortometría, DRX, y reducción a temperatura programada. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo isotérmico calefaccionado con un horno eléctrico. El rango de temperatura de reacción analizado fue 250-450°C. En cada experiencia, la alimentación gaseosa consistió de CO (usualmente 8 %), H<sub>2</sub>O (usualmente 24 %), H<sub>2</sub> (usualmente 45%) y N<sub>2</sub> como balance; en las experiencias de actividad catalítica de los soportes se alimentaron CO y H<sub>2</sub>O sin H<sub>2</sub>, en la composición anteriormente mencionada. El análisis de la mezcla gaseosa de entrada y de salida se efectúa por cromatografía gaseosa.

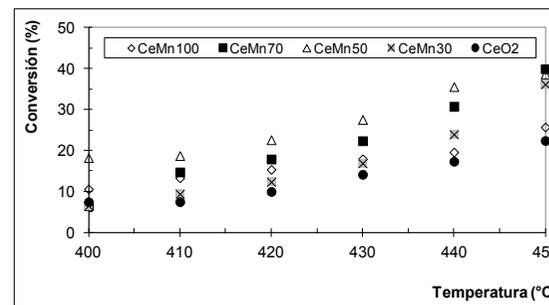
### Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta los valores de volumen poral y área superficial de los óxidos Ce-Mn evaluados en este trabajo. Puede concluirse que el área superficial se ve afectada por el contenido de manganeso en las muestras de óxidos mixtos. El estudio DRX muestra que no hay formación de óxidos, ni espinelas, manteniéndose la estructura del soporte.

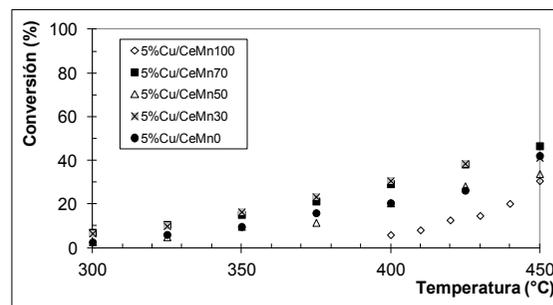
La Figura 1 muestra la actividad de los distintos soportes analizados para la reacción WGS. Como puede

**Tabla 1.** Superficie específica y volumen poral de los óxidos Ce-Mn

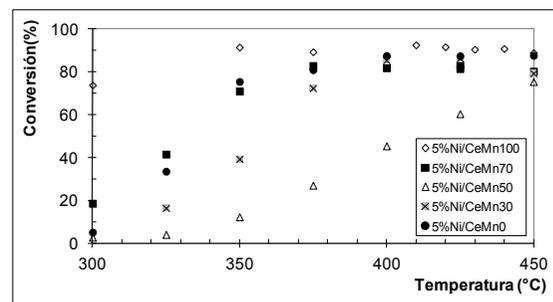
Muestra	Vporal (cm <sup>3</sup> /g)	Sg (m <sup>2</sup> /g)
CeMn100	0,145	21,6
CeMn70	0,331	63,4
CeMn50	0,456	87,1
CeMn30	0,460	96,1
CeMn0 (CeO <sub>2</sub> )	0,241	137



**Figura 1.** Conversión de CO en la reacción WGS en función de la temperatura de operación para los soportes de Ce-Mn.



**Figura 2.** Conversión de CO en la reacción WGS en función de la temperatura de operación para los catalizadores de Cu.



**Figura 3.** Conversión de CO en la reacción WGS en función de la temperatura de operación para los catalizadores de Ni.

observarse, las muestras de óxidos mixtos son más activas que los óxidos de cerio o de manganeso puros.

La actividad de los catalizadores de Cu y Ni soportados sobre los óxidos mixtos Ce-Mn puede verse en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Puede notarse que los catalizadores de Ni son más activos que los de Cu. En el primer caso, las muestras más activas son aquellas soportadas sobre óxidos de alto contenido de manganeso que, incluso, alcanzan conversiones cercanas al equilibrio para T > 400°C. Por último, la tendencia a la metanación de estos catalizadores de Ni (resultados no presentados) se ve reducida sobre los soportes mixtos Ce-Mn.

### Importancia

Los óxidos mixtos Ce-Mn son más activos que los óxidos puros de Ce o Mn para la reacción WGS. Los catalizadores de Ni soportados sobre óxidos mixtos de alto contenido de Mn resultaron sumamente activos para la reacción mencionada.

### Referencias

- Bunluesin T., Gorte G., y Graham G. *Appl. Catal. B: Environmental* 15, 107 (1998).
- Tabakova T., Idakiev V., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., y Ioannides T. *Catal. Comm* 8, 101 (2007).
- Mariño F., Grosso L., Moreno M., Baronetti G., y Laborde M. *XXI SICAT, Málaga-Benalmádena-Costa España*, IV-57 (2008).
- Hapeshi E., y Theocharis C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160, 645 (2007).
- Tanaka Y., Takeguchi T., Kikuchi R., y Eguchi K. *Appl. Catal. A: General* 279, 59 (2005).
- Imamura S., y Dol A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 75 (1985).