

CATALIZADORES A BASE DE COBRE Y CERIO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO (COPROX)

Fernando Mariño, Máximo Moreno, Betina Schönbrod, Graciela Baronetti
y Miguel Laborde

Laboratorio de Procesos Catalíticos / Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.
e-mail: fernando@di.fcen.uba.ar

Resumen

Los precursores de los catalizadores CuO-CeO₂ fueron sintetizados mediante el método de alcalinización homogénea por descomposición térmica de la urea. Los catalizadores conteniendo diferentes relaciones Cu/Ce se obtuvieron por calcinación de los precursores a 450°C y fueron caracterizados por XRD, SEM-EDX y TPR. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el rango 100-300°C con el objetivo de evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de las muestras. La actividad de los catalizadores, tanto para la oxidación de CO como para la oxidación de H₂ (reacción no deseada), aumenta con el contenido de cobre de la muestra. La competencia de la reacción de oxidación de H₂ se vuelve más importante cuando el oxígeno disponible en fase gaseosa es escaso. Se realizó un estudio cinético para ajustar la velocidad de la reacción de oxidación de CO mediante una expresión del tipo "ley de la potencia" y una expresión de Mars-van Krevelen (MvK). En el primer caso, la expresión matemática ajusta en forma correcta los datos experimentales para rangos de presiones parciales acotados. Por otro lado, la expresión MvK describe en forma precisa la velocidad de oxidación de CO solamente en el caso de que el H₂ no estuviera presente en la alimentación.

Palabras clave: PEMFC, oxidación preferencial de CO, catalizadores, cobre, cerio

Abstract

Copper-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction (COPROX). CuO-CeO₂ catalyst precursors were synthesized by the homogeneous thermal decomposition of urea. Catalysts containing different Cu/Ce ratios were obtained by calcinating the precursors at 450°C and characterized by XRD, SEM-EDX and TPR. Catalytic tests were performed in the temperature range 100-300°C to evaluate the activity, selectivity and stability of these samples for the COPROX reaction. The catalytic activity of the samples for both CO and H₂ oxidation reactions increases as the copper loading increases and H₂ oxidation competition becomes more important when the available oxygen in the gas phase is scarce. A kinetic study was carried out in order to fit a classical power-law expression and a Mars-van Krevelen (MvK) expression for CO oxidation rate. In the first case, the mathematical expression gave a good fit in limited concentration ranges. On the other hand, the MvK expression accurately describes CO oxidation rate only in the case that hydrogen is not present in the feed stream.

Key words: PEMFC, CO preferential oxidation, catalysts, copper, cerium

1. Introducción

Si bien el control catalítico de las emisiones vehiculares ha sido motivo de significativo estudio durante los últimos años, las condiciones cada vez más restrictivas que imponen las legislaciones hacen necesaria la aparición de nuevas tecnologías en el transporte vehicular [1]. Una de las más promisorias es la utilización de las llamadas pilas combustibles, dispositivos capaces de convertir la energía química directamente en

energía eléctrica. En efecto, las pilas combustibles no se ven afectadas por las limitaciones que impone el ciclo de Carnot a las máquinas térmicas. Por este motivo, la pila combustible es aproximadamente el doble de eficiente que un motor de combustión interna y, además, la emisión de gases contaminantes es mínima [2].

Existen diversos tipos de pilas combustibles según cuál sea el electrolito que permite el paso de iones de un electrodo al otro. Las pilas

combustibles apropiadas para la aplicación al transporte vehicular son aquellas en las cuales el electrolito es un polímero sólido conocido como Nafion®. Estas pilas llamadas PEM o de membrana polimérica tienen la ventaja de proveer gran densidad de potencia trabajando a bajas temperaturas (80-120°C). Sin embargo, a las bajas temperaturas de operación de estas pilas, la disociación de hidrógeno que debe producirse en el ánodo sólo es posible utilizando un electrocatalizador que contenga platino o una combinación de platino con otros metales nobles [3].

Por otro lado, si bien el hidrógeno es el combustible ideal para alimentar a las pilas PEM, su transporte y el almacenamiento presentan aún dificultades tecnológicas que deben ser superadas. Por este motivo, una alternativa lógica es la obtención "in situ" del hidrógeno necesario para alimentar la pila y generar energía necesaria para que funcione el motor eléctrico del vehículo [4]. En consecuencia, la pila combustible debería estar precedida por un reactor capaz de producir H₂ a partir de algunos de los combustibles comúnmente utilizados.

La conversión de hidrocarburos o alcoholes en hidrógeno se produce habitualmente por reformado (endotérmico), oxidación parcial (exotérmica) o por una combinación de ambos en un proceso conocido como autotérmico. En cualquiera de los casos, junto al hidrógeno se produce monóxido de carbono. El platino que forma parte del ánodo de la pila tiene gran afinidad por el CO, que, al adsorberse fuertemente sobre los sitios activos, envenena al electrocatalizador. Esto implica que la corriente de hidrógeno producida debe ser purificada (para reducir la concentración de CO a menos de 20 ppm) antes de ser introducida en la pila combustible. La purificación se lleva a cabo

en primer término mediante la reacción Water-gas Shift (WGS) que convierte el CO en CO₂ y produce H₂ adicional. Sin embargo, el equilibrio termodinámico limita el avance de esta reacción y una purificación adicional, a través de la reacción de oxidación preferencial de CO (COPROX), se vuelve indispensable [5, 6]. Un esquema del proceso global de producción y purificación de H₂, a partir del reformado de etanol, puede verse en la Figura 1.

La reacción COPROX ha sido extensamente estudiada sobre catalizadores a base de metales nobles, principalmente Ru, Rh, Pt y Au [7-12]. Entre ellos, los catalizadores de Pt soportado sobre Al₂O₃ han sido los primeros y más ampliamente usados en la COPROX; en la década del 60, ya existían al menos dos patentes que informaban del empleo de catalizadores de Pt/Al₂O₃ para oxidar al CO [13-14]. Sin embargo, el alto costo de los metales preciosos ha impulsado más recientemente la búsqueda de catalizadores alternativos. En particular, se ha encontrado que el sistema catalítico CuO-CeO₂, debido a la participación de ambos cationes en el mecanismo redox de la reacción, es un buen candidato como catalizador para la reacción COPROX [15-21]. Además, este sistema binario se ha estudiado para otros procesos como reducción de SO₂ [22] o NO_x [23].

En el Laboratorio de Procesos Catalíticos, desde el año 2006, se han desarrollado dos estrategias típicas para la obtención de catalizadores de CuO-CeO₂. Una de ellas es la deposición de Cu²⁺ por impregnación en partículas preformadas de CeO₂ y la otra es la coprecipitación de sales de Ce³⁺ y Cu²⁺ en condiciones básicas. En este trabajo, se efectúa una revisión de los resultados obtenidos con los catalizadores preparados por coprecipitación de cobre y cerio [24-28], desde la

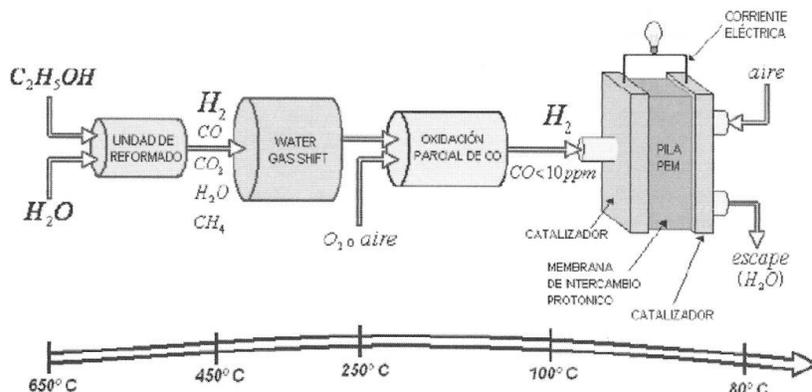


Figura 1. Esquema del proceso de producción y purificación de H₂, a partir del reformado de etanol

síntesis de los sólidos hasta la obtención de una expresión cinética que describa matemáticamente la velocidad de la reacción de oxidación de CO en presencia de H₂.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

Se prepararon soluciones madre de nitrato de Ce³⁺ y de Cu²⁺ (1M, cada una) disolviendo Ce(NO₃)₃·6H₂O y Cu(NO₃)₂·3H₂O en agua destilada, respectivamente. Los precursores de catalizadores se obtuvieron envejeciendo soluciones mixtas conteniendo urea-Cu²⁺-Ce³⁺ a 90°C durante 5 horas. En todos los casos, las concentraciones totales de urea y metal total (i.e., [Ce³⁺]₀ + [Cu²⁺]₀) se mantuvieron constantes en 0,5M y 0,05M, respectivamente, y el pH inicial se fijó en 5,0 por adición de NH₃. La relación Cu²⁺ a metal total, X = [Cu²⁺]₀/([Ce³⁺]₀ + [Cu²⁺]₀)*100, se varió entre 0 y 60. Las muestras se denominan CeCuX, donde X es el porcentaje atómico nominal de Cu²⁺. En particular, debe notarse que el precursor CeCu0 resulta, luego del tratamiento térmico, en la muestra de CeO₂ utilizada como soporte de los catalizadores preparados por impregnación que se detallan en otros trabajos de nuestro grupo [29].

Típicamente, los ensayos de precipitación se realizaron del siguiente modo: las soluciones de partida se prepararon mezclando las cantidades adecuadas de soluciones madre, urea sólida y agua para obtener las concentraciones deseadas de los reactantes. Las soluciones se colocaron en frascos de polipropileno de volumen igual a 150 ml en un baño termostatzado operando a la temperatura de trabajo. Luego de 5 horas, los frascos se colocaron en baño de hielo para detener la reacción. Los sólidos precipitados se filtraron, lavaron tres veces con agua fría y se secaron a temperatura ambiente.

Finalmente, el tratamiento térmico consistió en una calcinación del precursor en flujo de aire (caudal: 60 ml/min) durante 5 horas. En este trabajo, se reportan los resultados obtenidos con las muestras calcinadas a 450°C.

2.2. Caracterización de las muestras

Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X en un equipo Siemens D5000, utilizando una radiación CuK α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). A partir de los difractogramas obtenidos, el tamaño promedio de los cristales de CeO₂ fue estimado mediante la ecuación de Scherrer. Las micrografías de las muestras fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) empleando un microscopio Philips SEM 505 equipado con una microsonda EDX Philips 505.

Finalmente, los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) fueron realizados en un sistema de flujo convencional construido en el laboratorio. El sólido se colocó en un reactor de cuarzo en forma de U, dispuesto dentro de un horno eléctrico, al que se alimentaron 100 ml/min de una mezcla H₂/N₂ (2% H₂) mientras se aumentó progresivamente la temperatura del sistema con una rampa de 5°C/min. A la salida del reactor se ubicó una trampa de tamiz molecular para retener el agua producto de la reacción. La concentración de hidrógeno en el gas efluente fue medida por medio de un detector de conductividad térmica. Previamente a cada ensayo, las muestras son tratadas in situ con una corriente de aire de 100 ml/min para limpiar la superficie del sólido. La temperatura fue aumentada desde la ambiente hasta 450°C con una rampa de 10°C/min y luego mantenida por una hora.

2.3. Ensayos de actividad catalítica

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo isotérmico calefaccionado con un horno eléctrico. En los experimentos, el catalizador se mezcla con un material inerte (cerámica) para evitar picos de temperatura a causa de la exotermicidad de las reacciones involucradas. En una experiencia típica, la alimentación gaseosa consta de H₂ (en gran exceso), CO, O₂ y N₂ como balance; la relación O₂/CO en la alimentación es evaluada en términos del exceso estequiométrico de oxígeno (λ) definido como:

$$\lambda = \frac{2F_{O_2}^{in}}{F_{CO}^{in}}$$

donde F_{O₂}ⁱⁿ y F_{CO}ⁱⁿ son los caudales molares de entrada de oxígeno y monóxido de carbono, respectivamente. Todos los gases utilizados, de alta pureza, fueron provistos por Air Liquide y los caudales de cada uno de ellos fueron establecidos con la ayuda de controladores máscos. El análisis de la mezcla gaseosa de entrada y de salida se hizo con un cromatógrafo gaseoso GC-14B de Shimadzu equipado con una columna concéntrica CTR I de Altech y detectores TCD y FID, con helio como gas carrier. La conversión de monóxido de carbono (x_{CO}) y de oxígeno (x_{O₂}) se calculó en base al consumo de dichos reactivos según:

$$x_i = \frac{F_i^{in} - F_i^{out}}{F_i^{in}}$$

siendo Fⁱⁿ y F^{out} los caudales de entrada y salida respectivamente, y el subíndice i = CO, O₂.

Las experiencias destinadas a obtener parámetros cinéticos fueron realizadas en condiciones de reactor diferencial (conversión menor al 15%) y verificando la ausencia de resistencias a las transferencias de masa y calor, tanto externas o interfaciales como internas o intraparticulares [28].

3. Resultados y Discusión

3.1. Síntesis de los catalizadores

En primer lugar, se estudió el efecto del tiempo de envejecimiento sobre el proceso de síntesis de los precursores Cu-Ce a través del método de alcalinización homogénea por descomposición térmica de la urea. A fin de encontrar el máximo rendimiento de la precipitación a 90°C, se registraron los cambios de pH, así como la fracción remanente de cada catión metálico en solución para el sistema mixto CeCu10. En la Figura 2a, se compara la evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para el sistema mixto CeCu10 con el simple CeCu0. En ambos casos, durante las primeras dos horas de envejecimiento, el proceso de precipitación consume la base debida a la descomposición de la urea, fijando el pH en un valor cercano a 5,5. Luego de 5 horas de hidrólisis de urea, finaliza la precipitación masiva y el pH alcanza una condición básica hasta el límite superior de 9,18 impuesto por el buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

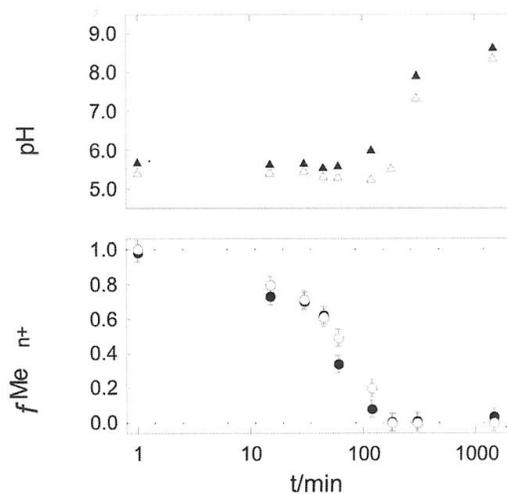


Figura 2. (a) Evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para la muestra CeCu0 (triángulos vacíos) y para la muestra CeCu10 (triángulos llenos). (b) Fracciones de metal remanentes en solución vs. tiempo de envejecimiento para la muestra CeCu10 Ce(III) (círculos vacíos) y Cu(II) (círculos llenos).

La Figura 2b muestra las fracciones de Cu^{2+} y Ce^{3+} remanentes en solución durante el envejecimiento para el sistema CeCu10 demostrando que, siendo la precipitación de ambos cationes eventos simultáneos, el método de la urea es una alternativa viable para la síntesis de precursores mixtos Cu-Ce.

3.2. Caracterización de los catalizadores

Las Figuras 3 y 4 muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras CeCu10 y CeCu60 respectivamente. En ambos casos, las muestras fueron analizadas antes de ser usadas en la reacción COPROX, y luego de 24 horas de operación. En todos los casos, se conserva la estructura tipo fluorita del óxido de cerio (ICDD file 34-0394). Por otro lado, el tamaño promedio de los cristales de CeO_2 ($d\text{CeO}_2$) fue estimado con la ayuda de la ecuación de Scherrer. La Tabla I muestra que ni el contenido de cobre ni la atmósfera reductora durante la reacción COPROX provocan cambios en el tamaño promedio de las partículas. Además, la Tabla I muestra que los valores de $d\text{CeO}_2$ encontrados están en el rango 5-7 nm.

Como puede observarse en la Figura 4, una fase de CuO segregado (indicado como "T", tenorita, ICDD file 41-0254) puede detectarse en el catalizador CeCu60. Dicha observación concuerda, por lo tanto, con el resultado reportado en un trabajo previo [24] que establece un límite de 40 at.% para la segregación del cobre en los precursores sintetizados por el método de la urea.

Por otro lado, los patrones de difracción de rayos X del catalizador CeCu60, luego de 24 horas de operación, revelan la reducción (al menos, parcial) de la fase CuO segregada observada en la muestra fresca. En efecto, las reflexiones correspondientes a la tenorita disminuyen su intensidad y aparece, en cambio, la señal del cobre metálico (ICDD file 4-0836), indicado como "0" en la Figura 4.

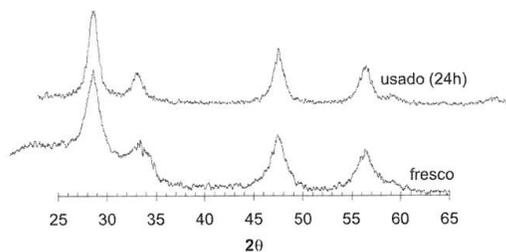


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X para el catalizador CeCu10 antes ("fresco") y después de 24 horas de operación en el reactor COPROX ("usado 24h").

Tabla I. Diámetro promedio de las partículas de CeO_2 estimado a partir de la ecuación de Scherrer.

Catalizador	d CeO_2 (nm)
CeCu10, fresco	5,8
CeCu10, usado 24h	7,1
CeCu60, fresco	5,7
CeCu60, usado 24 h	4,9

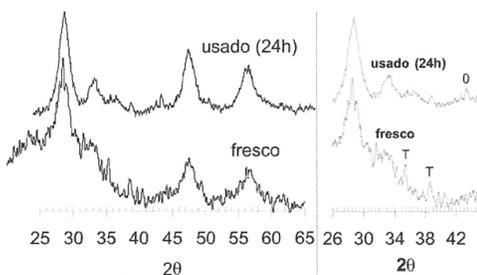


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para el catalizador CeCu60 antes (“fresco”) y después de 24 horas de operación en el reactor COPROX (“usado 24h”).

Las observaciones por SEM-EDX del catalizador CeCu10 (Figura 5a) indican que dicha muestra consiste de partículas esféricas polidispersas de cobre y cerio. La relación entre ambos cationes permanece invariante respecto al tamaño de las esferas, en forma análoga a lo observado en el precursor de este catalizador [24]. Para las muestras de catalizador CeCu10 usadas en la COPROX (Figura 5b y 5c), la morfología de las partículas es idéntica a la del catalizador sin usar; nuevamente, la relación entre ambos cationes es independiente del diámetro de las partículas esféricas.

Las micrografías del CeCu60, en cambio, muestran que las partículas esféricas conteniendo ambos cationes coexisten con partículas prismáticas cuyo análisis por EDX revelan que son ricas en cobre (Figura 5d). Luego de someter la muestra CeCu60 a 24 horas de operación en la COPROX (sin agua en la Figura 5e y con agua en la Figura 5f), se observa una aglomeración de las partículas ricas en cobre. No obstante, la relación entre ambos cationes en las partículas esféricas permanece inalterada.

La Figura 6 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los catali-

zadores CeCuX. En primer lugar, puede notarse que el perfil correspondiente al óxido de cerio presenta un comportamiento completamente diferente al del resto de las muestras. De hecho, los eventos de reducción a baja temperatura (100-300°C) están ausentes en esta muestra y, por el contrario, dos picos de reducción son visibles a mayores temperaturas. El primero de ellos, centrado aproximadamente a 500°C, ha sido usualmente asignado al consumo de H_2 asociado a un proceso de reducción superficial de la muestra [30-31]; el pico localizado a mayor temperatura está relacionado, según los mismos autores, con la reducción bulk del óxido de cerio. En un trabajo reciente de nuestro grupo [32] se ha verificado el carácter superficial del primer pico a través de un cálculo estequiométrico del número de monocapas de las muestras de CeO_2 puestas en juego en ese evento de reducción.

Coherentemente, la Figura 6 muestra que el pico de alta temperatura no es afectado por el contenido de cobre de la muestra. Sin embargo, la señal asignada a la reducción superficial en el óxido de cerio no está presente en ninguna de las muestras que contienen cobre. En estas muestras, en cambio, se observa un gran consumo de H_2 en la zona de baja temperatura. Independientemente del hecho de que esta señal incluye diferentes eventos de reducción que serán analizados más adelante (Figura 7), el consumo global de H_2 puede estimarse a partir de la integración de los picos superpuestos que tienen lugar en ese rango de temperaturas.

Nuestros resultados muestran que la cantidad total de H_2 consumida en estos eventos de reducción es claramente mayor que los moles estequiométricamente requeridos para reducir todo el cobre presente en las muestras desde CuO hasta Cu_0 . Por lo tanto, y de acuerdo a lo observado por otros autores, la presencia de cobre favorece la reducibilidad del óxido cerio que, así, es capaz de alcanzar cierto grado de reducción superficial a temperaturas mucho menores respecto a los perfiles encontrados en ausencia de cobre [33-34].

La Figura 7 presenta los perfiles de reducción del CuO puro y de varios de los catalizadores CuO-CeO_2 preparados en este trabajo, en el rango de temperaturas donde se produce la reducción de las especies de cobre (100-300°C). En las condiciones operativas empleadas en este trabajo, el CuO exhibe un pico simple de reducción centrado a 242°C, temperatura marcadamente superior a la de todos los picos presentes en los catalizadores que contienen cerio. En otras palabras, la presencia de cerio promueve la reducción del cobre en las muestras de catalizadores mixtos CuO-CeO_2 . Este efecto ha sido asignado a la fuerte

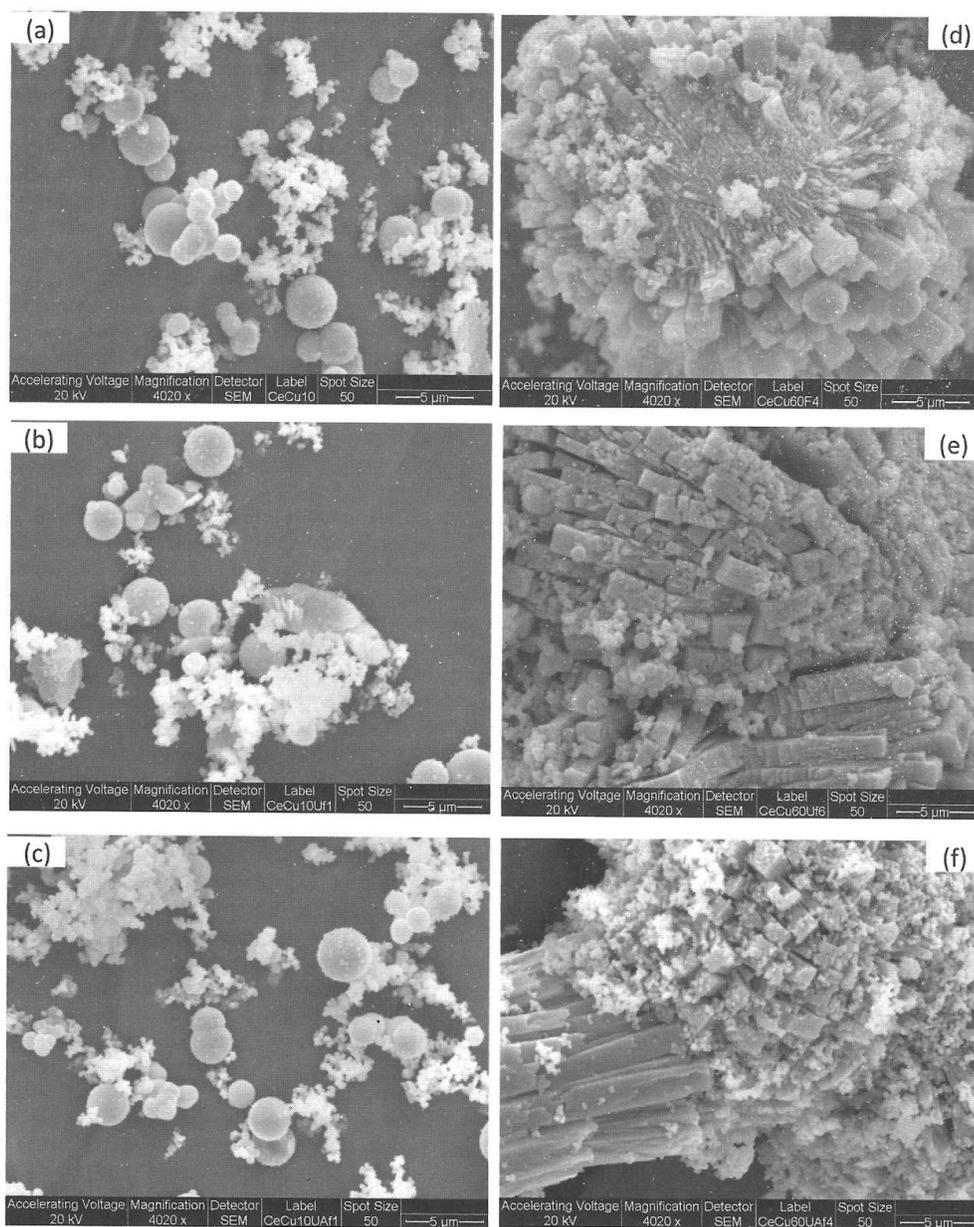


Figura 5. Micrografías SEM de los catalizadores CeCu10 y CeCu60: muestras sin usar (“a” y “d”, respectivamente); muestras usadas durante 24 horas en la reacción COPROX (“b” y “e”, respectivamente); muestras usadas durante 24 horas en la reacción COPROX con agua en la alimentación (“c” y “f”, respectivamente). Magnificación: 4020x.

interacción entre el óxido de cobre y las vacancias de oxígeno superficiales del óxido de cerio [35].

La Figura 7 muestra también que la reducción de los catalizadores CuO-CeO₂ se produce en varias etapas. Otros autores han reportado resultados similares, aunque los diferentes picos han sido asignados a diversos eventos de reducción. Rao y col. [36] encontraron dos picos de consumo de H₂ (centrados a 145 y 170°C) que

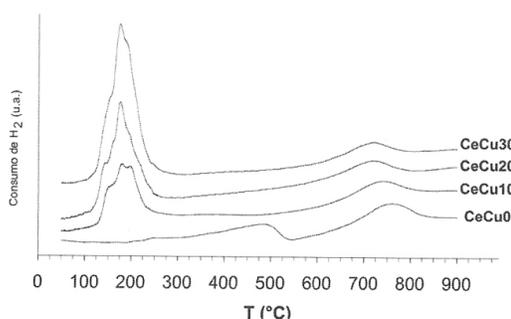


Figure 6. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores CeCuX.

fueron relacionados con la reducción de CuO altamente disperso y con la de aglomeraciones (“clusters”) de CuO sobre la superficie del CeO₂, respectivamente. Por el contrario, Zimmer y col. [34] y Shangong y col. [37] también reportaron la existencia de dos picos pero, en estos casos, dichos eventos fueron atribuidos a una reducción en etapas del CuO: el pico de baja temperatura al paso de Cu²⁺ a Cu⁺, y el de alta temperatura a la reducción del Cu⁺ a Cu⁰. Además, se describen en la literatura perfiles de reducción de catalizadores cobre-cerio con tres picos de reducción (identificados generalmente como α, β y λ en orden creciente de temperatura). En estos casos, existe un consenso general en cuanto a que, para las diferentes especies caracterizadas por esos picos, el tamaño de las partículas de cobre crece y la interacción con el soporte decrece a medida que aumenta la temperatura de reducción [16, 38].

En la Figura 7 se pueden observar los tres picos de reducción encontrados en el rango 100-300°C para los catalizadores CeCuX analizados en este trabajo. Basándonos en lo mencionado en los párrafos anteriores, dichos picos pueden ser asignados a las especies que se enumeran a continuación. El primer pico (α, 148°C-153°C), cuya intensidad relativa es razonablemente inde-

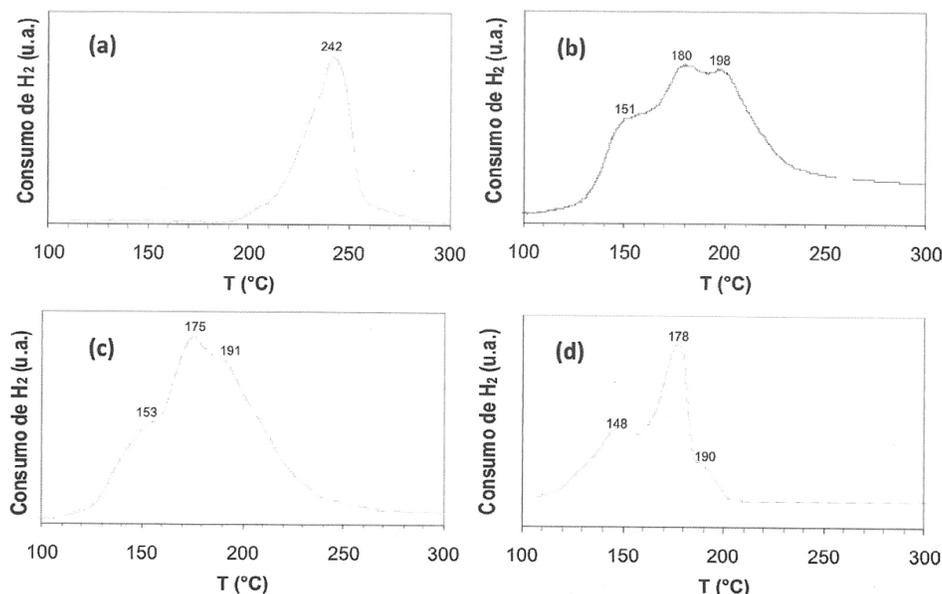


Figura 7. Perfiles de reducción a temperatura programada, en el rango 100-300°C, de: (a) CuO; (b) CeCu10; (c) CeCu30; (d) CeCu60.

pendiente del contenido de cobre, correspondería a la reducción de pequeñas entidades de cobre de fuerte interacción con el soporte. El segundo pico (β , 175°C-180°C), cuya intensidad aumenta en las muestras más ricas en cobre, estaría asociado a la reducción de partículas de CuO, de mayor tamaño y menor interacción con el CeO₂. Y el pico λ (190°C-198°C) incluiría el consumo de H₂ necesario para reducir el CuO bulk (poco ligado o no ligado al soporte) y, también, para reducir parte del óxido de cerio superficial [38-39].

3.3. Actividad Catalítica

3.3.1. Oxidación de CO en ausencia de H₂

En primer término, los catalizadores fueron evaluados en la oxidación de CO en ausencia de H₂ en la corriente de alimentación. En la Figura 8 puede observarse la forma típica de la curva de conversión de CO en función de la temperatura del lecho para un catalizador mixto (CeCu60) y para el óxido de cerio (CeCu0).

Si bien la Figura 8 muestra solamente la evolución de la conversión de CO, al no existir reacciones laterales, la curva de conversión de O₂ en función de la temperatura de reacción presenta la misma forma.

Con el objetivo de simplificar la comparación del comportamiento de las distintas muestras preparadas, la Tabla II hace uso del valor T₅₀, definido como la temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de CO.

Los resultados muestran que la oxidación de CO procede más fácilmente cuanto mayor es el contenido de cobre de las muestras. Sin embargo, el aumento de 30% a 60% en la fracción atómica de cobre produce sólo una ínfima disminución en T₅₀. Finalmente, puede observarse tanto en la Figura 8 como en la Tabla II que la muestra de CeO₂ es prácticamente inactiva para oxidar al CO en el rango de temperatura de interés.

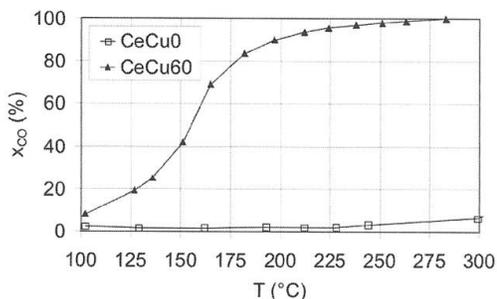


Figura 8. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción. mCAT = 200 mg; Fv = 200 ml/min; Alimentación: 2.8% CO, 4.9% O₂ (λ = 3.5) y N₂ como balance.

Tabla II. Temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de CO con distintos catalizadores CeCuX.

Catalizador	CeCu0	CeCu10	CeCu20	CeCu30	CeCu60
T ₅₀ (°C)	433	209	193	158	155

3.3.2. Oxidación preferencial de CO (COPROX).

En esta sección se analizará el comportamiento de los catalizadores cuando el reactor es alimentado con una mezcla consistente en CO/O₂/H₂, con un gran exceso de este último.

La Figura 9 muestra el comportamiento de las diferentes muestras CeCuX. A los efectos de comparar los catalizadores sintetizados en el presente trabajo con catalizadores tradicionales a base de metales nobles, se ha incluido en la misma figura el comportamiento de un catalizador comercial 0.5%Pt/Al₂O₃ (F258 Degussa AG).

Puede observarse que todos los catalizadores exhiben un comportamiento similar en función de la temperatura de reacción. A medida que dicha temperatura aumenta, la conversión de CO también aumenta hasta alcanzar un máximo (que se produce a una temperatura que denominaremos T*) y luego disminuye. La disminución de la conversión de CO con el aumento de T es atribuido a un incremento más importante de la velocidad de oxidación de H₂ respecto a la velocidad de oxidación de CO.

Tal como había sido mostrado en la Figura 8 para la oxidación de CO en ausencia de H₂, el aumento de la conversión de CO con T (para T < T*) es más marcado cuanto mayor es la carga de cobre del catalizador. Sin embargo, la mayor proporción de cobre hace que las muestras sean también más activas para la oxidación no deseada de H₂ y, por ende, el máximo de xCO se desplaza hacia menores temperaturas a medida que aumenta la carga de cobre. La Figura 9 muestra también que la conversión de O₂ aumenta en forma monótona con la temperatura de reacción, hasta alcanzar la conversión completa. De este modo, se observa que dicha conversión total de O₂ se produce a menores temperaturas a medida que el contenido de cobre de las muestras aumenta.

La comparación de los catalizadores CeCuX con el catalizador comercial de platino muestra que los primeros son más activos para la oxidación de CO que este último. Por ejemplo, el catalizador CeCu20 presenta una conversión máxima de CO (xCO*) del 82% a T* = 208°C. En las mismas condiciones operativas,

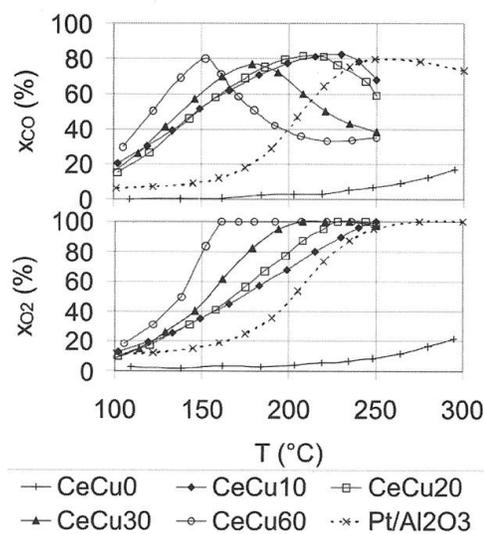


Figura 9. Conversión de CO y de O₂ en función de la temperatura de reacción para los catalizadores CeCuX y el catalizador comercial de Pt/Al₂O₃. mCAT = 200 mg; Fv = 200 ml/min; Alimentación: 87% H₂, 2.25% CO, 2.25% O₂ ($\lambda = 2$) y N₂ como balance.

el catalizador de Pt/Al₂O₃ sólo alcanzó una $x_{CO}^* = 80\%$ a una temperatura sensiblemente mayor ($T^* = 249^\circ\text{C}$). Más aún, la comparación de las curvas de x_{CO} y de x_{O_2} versus T para ambas muestras permite notar que el catalizador CeCu20 oxida al CO con una menor pérdida de H₂ (es decir, con mayor selectividad hacia CO₂) en todo el rango de temperaturas estudiado.

Por último en la Figura 9, puede notarse que las conversiones de CO y de O₂ obtenidas con la muestra que no contiene cobre (CeCu0) son prácticamente nulas. Esto significa que la muestra de CeO₂ (CeCu0) es inactiva no sólo para la oxidación de CO (como se había observado en la Figura 8) sino también para la oxidación de H₂.

3.3.3. Efecto de la composición de la alimentación

La variación de la presión parcial de oxígeno ha sido analizada en términos de la variación del parámetro llamado "relación estequiométrica de exceso de O₂" ($\lambda = 2F_{O_2}^{in}/FCO^{in}$). Como se deduce de la definición, a una alimentación estequiométrica le corresponde un valor de λ igual a 1. Cualquier valor mayor a 1 corresponderá a un exceso de O₂ disponible; en particular, se ha trabajado con relaciones λ igual a 1, 1.5, 2 y 4.

En la Figura 10 se presenta la evolución de las conversiones de CO y de O₂ en función de la temperatura de reacción para varias relaciones O₂/CO alimentadas.

Como puede verse en la Figura 10, la oxidación no deseada de H₂ comienza a cobrar importancia cuando la cantidad de oxígeno disponible en la fase gaseosa comienza a agotarse, es decir, cuando la conversión de oxígeno se aproxima al valor del 100%. En la misma figura se observa que, a medida que la presión parcial de O₂ alimentado aumenta (aumento de λ), la conversión total de O₂ se produce a mayores temperaturas.

De la Figura 10 también puede observarse que:

(i) La máxima conversión de CO se desplaza hacia mayores temperatura a medida que aumenta la relación λ alimentada.

(ii) Dicha conversión máxima de CO también aumenta con la relación λ .

A la luz de lo expuesto en los párrafos anteriores, ambas observaciones guardan relación con el hecho que la "rama positiva" de la curva x_{CO} vs. T se mantiene mientras la presión parcial de O₂ no caiga por debajo de un determinado valor, a partir del cual la reacción lateral (oxidación de H₂) se acelera.

En la Figura 10 es también remarcable la forma de las curvas de x_{CO} vs. T para diferentes valores de λ en la rama positiva de las mismas.

De hecho, se observa un efecto prácticamente desestimable de λ sobre la conversión de CO obtenida a cada temperatura analizada. Esto significa que la dependencia de la velocidad de oxidación de CO con respecto a la presión parcial de O₂ es despreciable; en otras palabras, si la velocidad de oxidación de CO quisiera ajustarse por una cinética del tipo "ley de la potencia", el suborden parcial respecto al O₂ debería ser cercano a 0.

3.3.4. Reacciones laterales

En las experiencias presentadas en las secciones anteriores, el reactor es alimentado con una mezcla CO/H₂/O₂, además de inertes (N₂). En el caso de una corriente proveniente de un reformado real, la mezcla de entrada al reactor de COPROX estaría compuesta por CO, O₂, H₂, agua, CO₂, y, dependiendo del combustible utilizado en el reformado u oxidación parcial, CH₄, etano, etileno, etc.

Aún en el esquema simplificado utilizado en este trabajo (alimentación consistente en CO/O₂/H₂/N₂), la oxidación deseada de CO (reacción 1) debe competir con una serie de reacciones laterales que pueden ocurrir en el lecho catalítico:

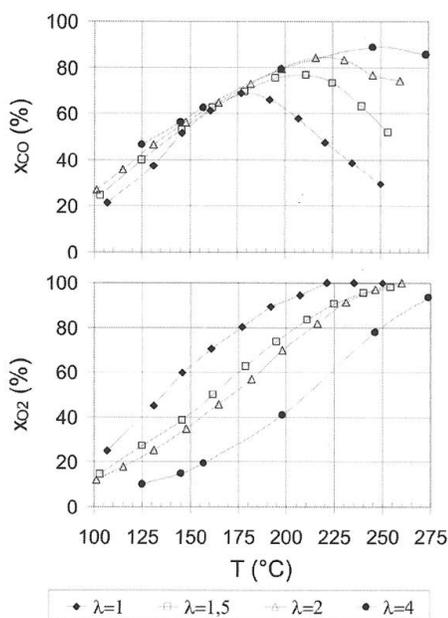
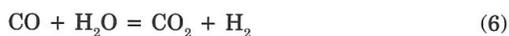
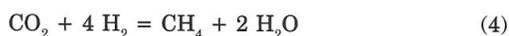


Figura 10. Conversión de CO y de O₂ en función de la temperatura de reacción y de la relación de exceso estequiométrico de O₂ (λ) para el catalizador CeCu10. mCAT = 200 mg; Fv = 200 ml/min; Alimentación: 87% H₂, 2.25% CO, O₂ variable (λ = 1-4) y N₂ como balance.



La principal de estas reacciones es la oxidación de H₂ (reacción 2), sobre todo si se tiene en cuenta que la cantidad de H₂ disponible para reaccionar con el O₂ es casi dos órdenes de magnitud superior a la cantidad de CO disponible.

Al margen de la oxidación no deseada del hidrógeno, otras reacciones laterales que consumen parte del hidrógeno alimentado pueden tener lugar en el reactor de COPROX, atentando contra la eficiencia global del proceso de producción y purificación de hidrógeno. Tal es el caso de las reacciones de metanación, tanto de CO (reacción

3) como de CO₂ (reacción 4), que consumen 3 y 4 moles de H₂ por mol de CH₄ producido respectivamente. Sin embargo, los resultados obtenidos con esta serie de catalizadores permiten descartar la ocurrencia de ambas metanaciones. En ninguna de las experiencias llevadas a cabo se detectó CH₄ a la salida del reactor (con un límite de detección en el análisis cromatográfico de 200 ppm de metano).

Otra serie de reacciones que pueden afectar la actividad de los catalizadores son aquellas que implican la formación de coque. Como ejemplo de este tipo de reacciones se ha incluido la reacción 5.

Los resultados de nuestras experiencias han demostrado que, dentro del error experimental del análisis cromatográfico, existe coincidencia entre los moles de CO consumidos por la reacción química y los moles de CO₂ producidos. Este resultado descarta la posibilidad de formación de coque. Además, ensayos de estabilidad de la muestra CeCu20 (Figura 11) demostraron que, tanto la fracción molar de CO a la salida del lecho catalítico como la pérdida de carga en el mismo permanecen razonablemente constante luego de 170 horas de operación.

La reacción Water-Gas Shift (reacción 6) puede también producirse dentro del reactor de COPROX en virtud de la presencia de CO y H₂O en el medio reaccionante. En efecto, un aumento de la remoción de CO debido a la ocurrencia de la reacción WGS ha sido reportada para catalizadores a base de metales nobles, por encima de los 200°C y, especialmente, para experiencias donde la cantidad de agua dentro del reactor es importante [7].

Sin embargo, como se ha destacado en el párrafo anterior, la reacción WGS consume moles de CO y produce moles de H₂ adicionales; por ende, dicha reacción tiene un efecto positivo sobre el objetivo global del sistema de producción y purificación de H₂. Evidentemente, si la reacción inversa (6'), conocida como RWGS o "Reverse Water-Gas Shift", tiene lugar en reactor de COPROX, la misma será perjudicial para el rendimiento en H₂.

Con el objeto de evaluar qué actividad presentaban los catalizadores preparados para la reacción RWGS, se llevaron a cabo experiencias consistentes en alimentar al reactor una mezcla compuesta por H₂/CO₂ (85/15). El catalizador ensayado (CeCu10) mostró ser poco activo para la RWGS ya que, en las condiciones mencionadas, se observó una débil evolución de CO a la salida del reactor. En efecto, la conversión de CO₂ en CO alcanzada a la mayor de las temperaturas analizadas (300°C) fue apenas superior al 5% [25]. Es necesario mencionar, además, que en esta experiencia se empleó una

concentración de CO₂ mucho mayor a la que puede encontrarse en el reactor de COPROX cuando se utilizan las condiciones de las Figuras 9 y 10.

3.4. Estudio cinético.

En esta sección se pretende analizar en forma sistemática la influencia de la temperatura y de las concentraciones de los reactivos sobre la velocidad de oxidación de CO. En las experiencias analizadas en el presente trabajo se utilizó el catalizador CeCu20.

El objetivo del estudio cinético será, entonces, encontrar una expresión cinética que describa matemáticamente la dependencia de la velocidad de reacción con las variables antes mencionadas (T, y_{O₂}, y_{CO}).

3.4.1. Ley de la potencia.

En primera instancia, y en coincidencia con otros trabajos presentados en la literatura [29, 40-41], se consideró una expresión del tipo "ley de la potencia" debido a su simplicidad:

$$r = k \cdot y_{CO}^a \cdot y_{O_2}^b$$

o bien,

$$\ln r = \ln k + a \ln y_{CO} + b \ln y_{O_2}$$

donde y_{CO}, y_{O₂} representan las fracciones molares de CO y O₂ en la mezcla gaseosa.

La Figura 12 presenta los gráficos de ln(r) vs. ln(y_i), donde i = CO, O₂. Se observa que los órdenes de reacción encontrados dependen de los rangos de fracciones molares considerados.

En el caso del CO, los órdenes de reacción encontrados son siempre mayores a cero y menores a la unidad. La tendencia muestra que al disminuir la fracción molar de este reactivo en la corriente gaseosa, el orden de reacción aumenta tendiendo en todos los casos a 1. Matemáticamente,

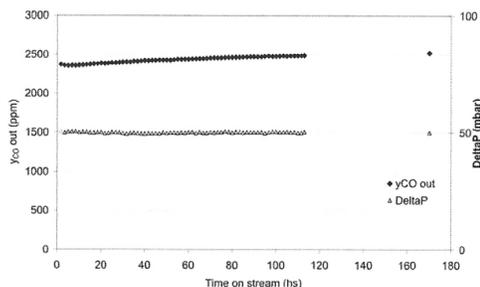


Figura 11. Curva de estabilidad para el catalizador CeCu20. mcat = 200mg; FV = 3000 ml/min; T = 164°C; y_{COe} = 3000 ppm; y_{O_{2e}} = 1500 ppm (λ = 1).

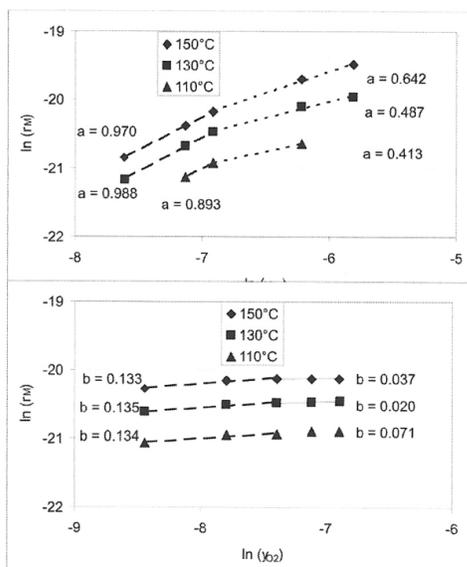


Figura 12. Determinación de los órdenes de reacción del CO (a) y del O₂ (b) para una expresión tipo "ley de la potencia". mcat = 200 mg; FV = 5000 ml/min; T = 110-150 °C; y_{COe} = 500-3000 ppm; y_{O_{2e}} = 200-1000 ppm

te, esto indica que para lograr un ajuste válido en todo el rango, se debe considerar una expresión cinética que incluya la fracción molar del CO en el denominador.

Para el O₂ puede verse que, al aumentar su fracción molar, el orden de reacción correspondiente disminuye tendiendo a cero, coincidiendo con lo visto anteriormente: la velocidad de reacción no depende de su concentración al encontrarse este reactivo en exceso. Sin embargo, si se intenta encontrar una expresión cinética válida en todo el rango de concentraciones de oxígeno presentes durante la operación, no se puede considerar que la velocidad de reacción sea independiente de la fracción molar de este reactivo.

Resultados similares fueron encontrados por Liu y Flytzani-Stephanopoulos [42] sobre un catalizador de cobre y cerio conteniendo lantano: el orden de reacción del CO parece disminuir de 1 a 0 cuando p_{CO} aumenta, mientras que el orden de reacción para el O₂ es cercano a 0.

En consecuencia, si se quiere encontrar parámetros cinéticos válidos en todo el rango de operación, la expresión del tipo ley de la potencia no parece ser adecuada.

3.4.2.- Modelo Mars – van Krevelen (MvK)

Para el caso de óxidos de metales de transición, Mars y van Krevelen [43] han postulado que la oxidación de hidrocarburos procede a través de un mecanismo redox que involucra la participación activa del catalizador proveyendo átomos de oxígeno en el sitio activo. Más recientemente, Sedmak y col. [44-45] han propuesto el empleo de la expresión de Mars y van Krevelen para la oxidación de CO sobre un sistema catalítico CuO-CeO₂:

$$r = \frac{k_{CO} \cdot k_{O_2} \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}^n}{0,5 \cdot k_{CO} \cdot y_{CO} + k_{O_2} \cdot y_{O_2}^n}$$

Considerando casos límite de esta ecuación, se puede ver en qué rango se mueven los órdenes de reacción de cada componente.

En condiciones de exceso de O₂ la expresión matemática se puede simplificar considerando que k_{O₂}y_{O₂}ⁿ >> k_{CO}y_{CO}. Se obtiene como resultado que:

$$r \approx k_{CO}y_{CO}$$

Esto significa que, al ajustar una expresión tipo ley de la potencia en estas condiciones, el orden de reacción estaría en torno de 1 para el CO y de 0 para el O₂. En este caso, el paso limitante de la reacción sería la adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador.

En cambio, cuando el O₂ se encuentra en defecto k_{O₂}y_{O₂}ⁿ << k_{CO}y_{CO}, y se tiene que:

$$r \approx k_{CO}y_{CO}$$

En esta condición, el orden de reacción respecto al O₂ tiende al parámetro n (es decir, al orden de la etapa de reoxidación del catalizador).

Este análisis muestra por qué el ajuste de una cinética “ley de la potencia” depende de los rangos de presiones parciales considerados. Linealizando la expresión de MvK se obtiene:

$$\frac{1}{r} = \frac{0,5 \cdot k_{CO} \cdot y_{CO} + k_{O_2} \cdot y_{O_2}^n}{k_{CO} \cdot k_{O_2} \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}^n} = \frac{0,5}{k_{O_2} \cdot y_{O_2}^n} + \frac{1}{k_{CO} \cdot y_{CO}}$$

Se analizarán por separado los casos COOX y COPROX.

3.4.2.i. Caso COOX

Para estudiar la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de CO, se toman los datos experimentales obtenidos con λ ≥ 1, ya que en estas condiciones la velocidad de reacción depende solamente de este reactivo. Para analizar la dependencia con el O₂, se consideran los valores de lambda menores a la unidad. Se han probado diversos valores de n, siendo el valor n = 1 el que da el mejor ajuste lineal.

	FV (ml/min)	yCO (%)	yO ₂ (%)	λ	T (%)
min	2500	0,05	0,04	0,4	100
max	5000	0,30	0,12	4,1	170

Tabla III. Condiciones de operación para los experimentos cinéticos

En la Figura 13 se grafica 1/r en función de 1/y_{CO} y de 1/y_{O₂} a tres temperaturas distintas. El ajuste óptimo de los datos experimentales se obtiene utilizando un parámetro n = 1 en la expresión de Mars y van Krevelen.

La Figura 13 muestra que la expresión MvK predice en forma precisa los datos experimentales a todas las temperaturas ensayadas. Para obtener los parámetros cinéticos, un total de 144 experiencias, llevadas a cabo en las condiciones descritas en la Tabla III, fue considerado.

Para cada experiencia se determinó la velocidad de reacción (rmedida) y se la comparó con la velocidad calculada (rcalculada) a partir de los parámetros hallados. Se realizó, entonces, un ajuste de los parámetros cinéticos minimizando la suma de los cuadrados de los errores entre rmedida y rcalculada. En la Figura 14 se muestra el gráfico de paridad correspondiente

Como se observa en la Figura 14, todos los puntos se encuentran dentro del rango de error menor al 20%. La ecuación y los parámetros así obtenidos son:

$$r = \frac{k_{CO} \cdot k_{O_2} \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}}{0,5 \cdot k_{CO} \cdot y_{CO} + k_{O_2} \cdot y_{O_2}}$$

$$k_{CO} = 0,002833 \cdot \exp \left[-\frac{25,68kJ \cdot mol^{-1}}{RT} \right]$$

$$k_{O_2} = 0,01174 \cdot \exp \left[-\frac{26,60kJ \cdot mol^{-1}}{RT} \right]$$

donde r está expresada en mol/(mg.s) y las y_{CO}, y_{O₂} representan los porcentajes molares de CO y O₂ en la mezcla gaseosa.

Los valores de las energías de activación coinciden con valores encontrados en la literatura por Liu y Flytzani-Stephanopoulos [42, 46]. Otros autores que han obtenido una expresión cinética

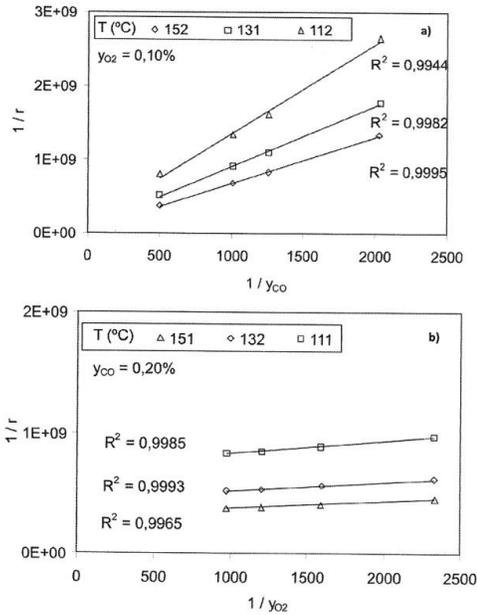


Figura 13. Influencia de la fracción molar del CO (a) y del O_2 (b) en la velocidad de la reacción de oxidación de CO considerando la expresión de MvK, caso COOX. $m_{cat} = 200\text{mg}$; $FV = 2500\text{ ml/min}$; a) $y_{CO} = 0,05\text{-}0,20\%$; $y_{O_2} = 0,10\%$; N_2 balance; b) $y_{CO} = 0,20\%$; $y_{O_2} = 0,04\text{-}0,10\%$; N_2 balance.

del tipo MvK para el sistema cobre-cerio en condiciones COPROX [44], encontraron un valor de n de 0,2. Los resultados del presente trabajo no coinciden con este único antecedente.

Vannice [47] ha realizado una fuerte crítica al postulado de Mars y van Krevelen, mostrando la invalidez de la expresión matemática si se la deduce a partir de las reacciones elementales propuestas. Considerando diferentes mecanismos de reacción, este autor mostró que una expresión del tipo MvK puede ser válida solamente con valores de n iguales a 0,5 ó 1, dependiendo de cuál sea el paso limitante de la reacción o el tipo de adsorción de oxígeno (molecular o disociativo) considerado. En particular, para obtener una expresión como la encontrada en el presente trabajo, es decir con $n = 1$, Vannice tomó en cuenta el hecho de que las reacciones de oxidación son irreversibles por naturaleza. Adicionalmente, supuso que el oxígeno adsorbido es molecular, siendo el O_2 -S el intermediario de reacción más abundante

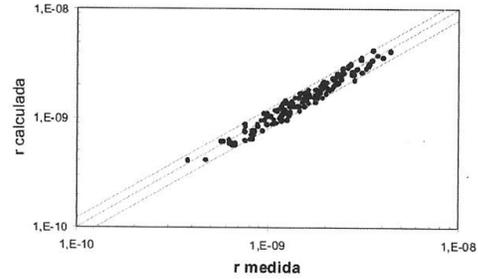


Figura 14. Gráfico de paridad doble logarítmico: comparación de la velocidad calculada considerando la expresión de MvK (caso COOX) con la velocidad medida experimentalmente. La región delimitada es la correspondiente a un error menor al $\pm 20\%$.

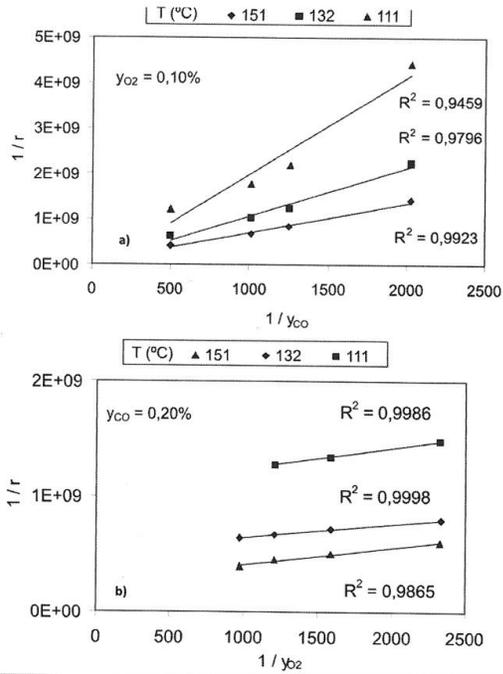


Figura 15. Influencia de la fracción molar del CO (a) y del O_2 (b) en la velocidad de la reacción de oxidación de CO considerando la expresión de MvK, caso COPROX. $m_{cat} = 200\text{mg}$; $FV = 2500\text{ ml/min}$; a) $y_{CO} = 0,05\text{-}0,20\%$; $y_{O_2} = 0,10\%$; $y_{H_2} = 50\%$; N_2 balance; b) $y_{CO} = 0,20\%$; $y_{O_2} = 0,04\text{-}0,10\%$; $y_{H_2} = 50\%$; N_2 balance.

(mari por sus siglas en inglés). Con estas consideraciones se obtiene la expresión

$$r = \frac{2 \cdot k_{CO}^+ \cdot k_{O_2} \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}}{k_{CO}^+ \cdot y_{CO} + k_{O_2} \cdot y_{O_2}}$$

que coincide con la encontrada en este trabajo, tomando

$$k_{CO}^+ = 0,5k_{CO}$$

3.4.2.ii.- Caso COPROX

En este caso, se intentó llevar a cabo un análisis similar al de la reacción COOX. Nuevamente, la dependencia de la velocidad de reacción con y_{O_2} fue analizada para distintos valores de n , al igual que en el caso COOX, se encontró que el mejor ajuste tiene lugar con $n = 1$.

Sin embargo, en la Figura 15 se observa que no es posible realizar un ajuste lineal de $1/r$ en función de $1/y_{CO}$. La dependencia de r con la presión parcial de O_2 muestra que, si bien el ajuste de cada serie es bueno, los valores de las constantes cinéticas k_{O_2} que se obtienen de la pendiente del gráfico $1/r$ vs. $1/y_{O_2}$ no respetan la funcionalidad respecto a la temperatura de la ley de Arrhenius. Por ende, se concluye que una expresión del tipo MvK no predice en forma correcta los valores experimentales en el caso COPROX.

La expresión deducida por Mars y van Krevelen [43] respondía a la oxidación de un hidrocarburo en ausencia de otro competidor. Evidentemente, la presencia de hidrógeno trae aparejadas etapas de adsorción/desorción y/o reacción química en superficie que no son tenidas en cuenta en el mecanismo propuesto originalmente por estos autores.

Conclusiones

En este trabajo se ha mostrado que es posible obtener precursores mixtos de Cu^{2+} - Ce^{3+} por el método de la urea. La precipitación cuantitativa de ambos cationes se logra en el término de 5 horas, a $90^\circ C$. Los catalizadores CuO - CeO_2 , obtenidos por tratamiento térmico de esos precursores a $450^\circ C$, han mostrado ser más activos y selectivos en la COPROX que los catalizadores Pt/Al_2O_3 comercialmente utilizados. Un efecto sinérgico entre el cobre y el cerio sería el responsable de la actividad de estos catalizadores, como lo manifiestan los ensayos de TPR. En efecto, se ha demostrado que la presencia de cobre aumenta la reducibilidad del cerio y, también, que la reducción del cobre se produce a menor temperatura en los catalizadores respecto al CuO puro.

La actividad de los catalizadores para la oxidación de CO aumenta con la carga de cobre

de la muestra, pero la oxidación de H_2 se produce también más fácilmente cuanto mayor es el contenido de cobre del catalizador. En el reactor de COPROX, a excepción de la oxidación no deseada del H_2 , prácticamente no se producen reacciones laterales que afecten la eficiencia del proceso.

La actividad de los catalizadores de bajo contenido de cobre ($CeCu10$, $CeCu20$) se mantiene constante durante 170 horas de operación. Las condiciones reductoras durante la reacción COPROX no afectan la estructura de estas muestras. En cambio, en la muestra de mayor contenido de cobre ($CeCu60$) se ha verificado la reducción del CuO segregado y la aglomeración de estos cristales tras 24 horas de operación.

La influencia de la concentración de O_2 sobre la velocidad de reacción es desestimable cuando este reactivo se encuentra en exceso estequiométrico ($\lambda > 1$). Se llevó a cabo un estudio cinético para intentar ajustar una expresión del tipo ley de la potencia que describa la velocidad de la oxidación de CO sobre el catalizador $CeCu20$, pero no fue posible encontrar órdenes de reacción únicos para todo el rango de presiones parciales. El orden de reacción para el CO varía entre 0 y 1, y disminuye cuando aumenta la fracción molar de este compuesto. Para el O_2 se encontró que el orden de reacción tiende a cero para $\lambda > 1$. Finalmente, para el caso COOX (ausencia de H_2 en la alimentación), se ha encontrado una expresión del tipo Mars – van Krevelen que ajusta correctamente los datos experimentales.

Agradecimientos

A la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCYT por el soporte económico a este trabajo. Al Dr. Matías Jobbágy y al Ing. Eduardo Poggio por su colaboración en la obtención y el análisis de algunos de los resultados presentados.

Referencias

- [1] D. Trimm, *Appl. Catal.* **A 296**, 1 (2005).
- [2] D. Megede, *J. Power Sources* **106**, 35 (2002).
- [3] U.S. Department of Energy, Fuel Cell Handbook, 5th Edition, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, U.S.A., 2000.
- [4] J. Zalc & D. Loffler, *J. Power Sources* **111**, 58 (2002).
- [5] C. Kwak, T. Park & D. Suh, *Appl. Catal.* **A 276**, 181 (2005).
- [6] D. Suh, C. Kwak, J. Kim, S. Kwon & T. Park, *J. Power Sources* **142**, 70 (2005).
- [7] F. Mariño, C. Descorme & D. Duprez, *Appl. Catal. B* **54**, 59 (2004).
- [8] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [9] M. Echigo, N. Shinke, S. Takami, S. Higashiguchi, K. Hirai & T. Tabata, *Catal. Today* **84**, 209 (2003).
- [10] S. Oh & R.J. Sinkevitch, *J. Catal.* **142**, 254 (1993).

- [11] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige & K. Kunimori, *Catal. Comm.* **4**, 1 (2003).
- [12] S. Lee & A. Gavriilidis A., *Catal. Comm.* **3**, 425 (2002).
- [13] M. Brown & A. Green, U.S. Patent 3 088 919 (1963).
- [14] A. Cohn, U.S. Patent 3 216 783 (1965).
- [15] G. Avgouropoulos & T. Ioannides, *Appl. Catal.* **244**, 155 (2003).
- [16] G. Avgouropoulos, T. Ioannides & H. Matralis, *Appl. Catal.* **B 56**, 87 (2005).
- [17] A. Martínez-Arias, A. Hungría, G. Munuera & D. Gamarra, *Appl. Catal. B* **65**, 207 (2006).
- [18] S. Kandoi, A. Gokhale, L. Grabow, J. Dumesic & M. Mavrikakis, *Catal. Lett.* **93**, 93 (2004).
- [19] W. Liu & M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **153**, 304 (1995).
- [20] F. Mariño, C. Descorme & D. Duprez, *Appl. Catal.* **B 58**, 175 (2005).
- [21] J. Xiaoyuan, L. Guanglie, Z. Renxian, M. Jianxin, C. Yu & Z. Xiaoming, *Appl. Surf. Sci.* **173**, 208 (2001).
- [22] W. Liu, C. Wadia & M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Today* **28**, 391 (1996).
- [23] P. Bera, S. Aruna, K. Patil & M. Hegde, *J. Catal.* **186**, 36 (1999).
- [24] M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti & M. Laborde, *Chem. Mater.* **18**, 1945 (2006).
- [25] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti & M. Laborde, *Catal. Today* **133-135**, 735 (2008).
- [26] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño & D. Duprez, *Top. Catal.* **51**, 76 (2008).
- [27] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, A. Le Valant, N. Bion, F. Epron & D. Duprez, *Int. J. Hyd. Energy* **33**, 1345 (2008).
- [28] B. Schönbrod, F. Mariño, G. Baronetti & M. Laborde, *Int. J. Hyd. Energy* **34**, 4021 (2009).
- [29] M. Moreno, F. Mariño, G. Baronetti & M. Laborde, *Int. J. Hyd. Energy* **33**, 3538 (2008).
- [30] C. de Leitenburg, A. Trovarelli & J. Kaspar, *J. Catal.* **166**, 98 (1997).
- [31] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg & M. Giona, *J. Catal.* **193**, 273 (2000).
- [32] F. Mariño, E. Poggio, M. Moreno, B. Schönbrod, G. Baronetti & M. Laborde, 15° Congresso Brasileiro de Catálise / 5° Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios-RJ, Brasil, 13 al 17 de septiembre de 2009.
- [33] Lj. Kundakovic & M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* **171**, 13 (1998).
- [34] P. Zimmer, A. Tschöpe & R. Birringer, *J. Catal.* **205**, 339 (2002).
- [35] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin & W. Shen, *Catal. Today* **93-95**, 191 (2004).
- [36] G. Rao, H. Sahu & B. Mishra, *Colloids Surf. A* **220**, 261 (2003).
- [37] Z. Shanghong, B. Xue, W. Xiaoyan, Y. Wenguo & L. Yuan, *J. Rare Earths* **24**, 177 (2006).
- [38] X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang & S. Wu, *Appl. Catal. A* **295**, 142 (2005).
- [39] M. Manzoli, R. di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia & J. Kaspar, *Appl. Catal. B* **61**, 192 (2005).
- [40] H.C. Lee & D.H. Kim, *Catal. Today* **132**, 109 (2008).
- [41] M. Li, D.H. Wang, X.C. Shi, Z.T. Zhang & T.X. Dong, *Sep. Purif. Tech.* **57**, 147 (2007).
- [42] W. Liu & M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **153**, 317 (1995).
- [43] P. Mars & D.W. van Krevelen, *Chem Eng. Sci. Spec. Suppl.* **8**, 41 (1954).
- [44] G. Sedmak, S. Hocevar & J. Levec, *J. Catal.* **213**, 135 (2003).
- [45] G. Sedmak, S. Hocevar & J. Levec, *J. Catal.* **222**, 87 (2004).
- [46] W. Liu & M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. Journal* **64**, 283 (1996).
- [47] A. Vannice, *Catal. Today* **123**, 18 (2007).

Manuscrito recibido el 5 de abril de 2010.
Aceptado el 14 de mayo de 2010.