



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



REVISTA TÉCNICA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Hacia los 130 años de creación de la Universidad del Zulia

"Buscar la verdad y afianzar los valores trascendentales", misión de las universidades en su artículo primero, inspirado en los principios humanísticos. Ley de Universidades 8 de septiembre de 1970.

Desempeño de catalizadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sometidos a varios ciclos de reacción de desplazamiento del gas de agua

Angeli Mercedes Barroso Velásquez¹, María Victoria Markovich García², Jeannette Josefina Zárraga Colina¹ , Alexander José Moronta Cuicas¹ y Victor José Ferrer Villasmil^{1,3} *

¹Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
P.O. Box 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela.

²Investigación y Desarrollo C.A. (INDESCA), Puertos de Altagracia 4036, Venezuela.

³Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Concepción 4100000, Chile

*Autor de Contacto: vjfv1975@gmail.com

<https://doi.org/10.22209/rt.v43n3a06>

Recepción: 23/01/2020 | Aceptación: 25/07/2020 | Publicación: 01/09/2020

Resumen

Se estudió un catalizador industrial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fresco y usado, empleado en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR). Las muestras fueron caracterizadas mediante Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Reducción a Temperatura Programada y quimisorción de CO. El desempeño catalítico del catalizador fresco fue evaluado bajo 3 ciclos consecutivos de la reacción a baja temperatura (200-250 °C). Los catalizadores usados presentaron una disminución del área superficial, así como una modificación de la estructura cristalina, pérdida de superficie metálica del cobre y presencia de azufre. La reacción de WGSR se favoreció a 250 °C, registrando altas conversiones de CO ($\approx 90\%$) para la muestra fresca durante 3 ciclos sucesivos de reacción. Los catalizadores usados aún mantienen una alta actividad ($\approx 80\%$), con excepción de la muestra más cercana al tope del reactor, la cual podría estar más afectada como consecuencia de un alto contenido de azufre y/o la condensación de agua durante el enfriamiento.

Palabras clave: ciclos de reacción; $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; desactivación; reacción de desplazamiento del gas de agua.

Catalytic performance of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts under water-gas shift reaction cycles

Abstract

Fresh and spent $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ industrial catalyst used in a water-gas shift reaction (WGSR) was studied. The samples were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, Temperature programmed reduction and CO chemisorption. The catalytic performance was evaluated under consecutive cycles of WGSR at low temperature (200-250 °C). The spent catalysts exhibited a decrease in surface area, as well as a modification of the crystalline structure, loss of Cu metallic surface and presence of sulfur. WGSR was favored at 250 °C, registering high CO conversions ($\approx 90\%$) for the fresh sample during successive reaction cycles. The spent catalysts kept a high activity ($\approx 80\%$), except for the catalyst portion collected at the reactor's top, which could be more affected because of high sulfur content and/or water condensation during the reactor's cooling.

Keywords: reaction cycles; $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; deactivation; water-Gas shift reaction.

Introducción

La reacción de desplazamiento del gas de agua (Water Gas Shift Reaction, WGSR) es una reacción reversible y exotérmica ($\Delta H = -40,6$ kJ/mol) [1], en la cual se utiliza un catalizador para acelerar la reacción entre el CO y vapor de agua en CO_2 e H_2 . A nivel industrial esta forma parte de procesos comerciales para la producción de hidrógeno y gas de síntesis (mezcla de CO e H_2), los cuales son parte integral en las plantas de amoníaco y metanol, por ejemplo. Su rol principal es la disminución de la proporción de monóxido de carbono en el producto gaseoso [2]. La reacción se lleva a cabo en dos reactores consecutivos con lechos catalíticos diferentes, para maximizar el control cinético en el primero y el termodinámico en el segundo. Así, los catalizadores de hierro operan en un rango de temperatura de 320 a 450 °C para favorecer la cinética de la reacción a mayores temperaturas; mientras que los catalizadores de cobre son operados en un rango de temperatura de 200 a 250 °C, favoreciendo la termodinámica de la reacción [3].

Industrialmente, los catalizadores del tipo CuO/ZnO/ Al_2O_3 están diseñados para operar bajo condiciones de proceso continuas en grandes plantas industriales y son muy sensibles a la condensación de agua, requiriendo procesos de arranque y parada bastante cuidadosos [4]. Durante procesos de arranque y parada frecuentes de un reactor para la WGSR, los catalizadores son expuestos a condensación de agua cuando el reactor se enfría y a vaporización abrupta cuando se calienta de nuevo. Por esta razón, la desactivación del catalizador es más severa bajo estas condiciones que bajo operación continua [5,6].

El comportamiento de los catalizadores de CuO/ZnO/ Al_2O_3 bajo condiciones continuas de proceso es bien conocido, sin embargo, son pocas las investigaciones realizadas sobre su desempeño catalítico bajo condiciones de arranque y parada frecuentes. Considerando que la vida útil del lecho catalítico a nivel industrial es de un máximo de 4 años bajo operación estándar, existen vacíos de información con relación a cómo podría modificarse la vida útil del catalizador en función de la operación por ciclos del reactor. En el caso de una planta de fertilizantes, el reactor de desplazamiento del gas de agua fue diseñado para trabajar en condiciones continuas, sin embargo, durante el periodo comprendido entre los años 2009 y 2016 fue sometido a intervenciones que incluyeron paradas del reactor, exposición al condensado y arranque posterior del mismo, hasta el momento en el cual se sustituyó el lecho catalítico. En consecuencia, resulta de interés la evaluación del catalizador que fue descargado del mencionado reactor, para evaluar si su actividad remanente es suficiente para ser aprovechado durante más tiempo, y de no ser así, determinar cuáles fueron las principales causas fisicoquímicas de la desactivación del mismo.

Metodología

Catalizadores

Se utilizaron cuatro muestras de catalizadores de CuO/ZnO/ Al_2O_3 : Tres muestras correspondientes al lecho catalítico de un reactor de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura, siendo las muestras Cat-F, Cat-M y Cat-T, los catalizadores extraídos del fondo, medio y tope del reactor, respectivamente (Alimentación fluye desde el tope hacia el fondo), mientras que la cuarta muestra corresponde al catalizador fresco.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

Para determinar la composición química de las muestras se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX-700 HS, provisto de una fuente de radiación de Rh que operó a 50 keV.

Fisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de N_2 se determinaron a -196 °C empleando un sortómetro, Micromeritics, modelo ASAP 2020. La isoterma se determinó inyectando N_2 gaseoso a pequeños intervalos de presión sobre la superficie de la muestra, hasta alcanzar la presión de saturación del N_2 ($P/P_0 = 1$). Los valores del área superficial específica se determinaron por medio del método BET, mientras que el radio de poro se determinó mediante el método de BJH.

Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas presentes en las muestras se determinaron mediante un difractómetro de rayos X Bruker D8, operando con una radiación $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV y 30 mA, con tamaño de paso de $0,025^\circ 2\theta$, tiempo por paso de 1 s y un rango de medición $15-70^\circ 2\theta$.

Quimisorción de CO

La dispersión metálica se estudió por medio de quimisorción de CO en el equipo Micromeritics AutoChem II 2920, utilizando 300 mg de muestra. La muestra se sometió inicialmente a un pretratamiento con H_2 a 150 °C por 0,5 h y luego a 250 °C por 1 h con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ y un flujo de 30 ml min^{-1} . Culminado el tiempo de reducción, se mantuvo la muestra a 250 °C y se conmutó a un flujo de 30 ml min^{-1} de He por 1 h a 250 °C. Posteriormente, la muestra se enfrió en el mismo flujo de He hasta 35 °C para luego iniciar la etapa de adsorción en donde se introdujeron al sistema presiones crecientes de CO (100-500 mmHg). El cálculo del % de dispersión y área superficial metálica fueron determinados

mediante las ecuaciones 1 y 2, respectivamente [7]:

$$\text{Dispersión metálica (\%)} = 100 * \left(\frac{V_a * FE}{SW * 22414} \right) * P_{atom} \quad (1)$$

$$S_{Cu} (\%) = 100 * \left(\frac{V_a}{SW * 22414} \right) * FE * 6,123 \cdot 10^{23} * S_{BET} \quad (2)$$

Donde:

Va: Volumen total de CO adsorbido (cm³ a condiciones de P y T estándar)

FE: factor estequiométrico. Se asumió 1 considerando que se ha reportado que la adsorción de CO sobre el Cu es mayormente lineal [8]

SW: Peso de la muestra (g)

P_{atom}: Peso atómico de la fase activa (g mol⁻¹)

S_{Cu}: Área superficial metálica de Cu (m² g de metal⁻¹)

S_{BET}: Área superficial específica (m² g de muestra⁻¹)

Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR se llevó a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizó 100 mg de catalizador para cada una de las pruebas. Las muestras (fresca, Cat-F, Cat-M y Cat-T) se sometieron a un tratamiento de secado a 120 °C en flujo de argón (30 ml min⁻¹) por 1 h. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de H₂(10%)/Ar (30 ml min⁻¹) a través del reactor y se inició el registro de la variación del consumo de hidrógeno en función de la temperatura calentando desde temperatura ambiente hasta 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El consumo de hidrógeno experimental se calculó por medio del software del AutoChem II 2920 utilizando la calibración del TCD con CuO mientras que el cálculo del consumo teórico se realizó asumiendo la reducción completa del CuO presente en las muestras a partir del análisis de XRF.

Actividad Catalítica

El desempeño catalítico se estudió por medio de la WGS a 200 y 250 °C, empleando una alimentación constituida por 70% H₂O y 30% de una mezcla de CO(10%)/He, haciendo pasar un flujo de 15 ml min⁻¹ de la mezcla CO(10%)/He y 35 ml min⁻¹ de vapor de agua por el lecho catalítico. La mezcla CO(10%)/He fue dosificada mediante un controlador de flujo másico mientras que el vapor de agua se generó mediante la inyección de 0,026 ml min⁻¹ de agua líquida a un evaporador (equivalente a 35 ml min⁻¹ de vapor determinado a 20 °C y 1 atm) empleando una bomba GILSON 307 HPLC, para finalmente mezclarse ambas corrientes e introducirla al reactor. Las tuberías y conexiones por donde pasa la mezcla de reacción se encuentran calefaccionadas para evitar la condensación del vapor. La reacción se llevó a cabo en un equipo Microactivity Effi (PID Eng&Tech) con una velocidad espacial de 1626,9 h⁻¹ y la corriente de salida fue analizada con un espectrómetro ThermoStar marca Pfeiffer Vacuum. Para la reacción tanto de la muestra fresca como de las

usadas, se utilizó 1,2 g de muestra inicialmente sometida a un secado a 120 °C por 1 h en nitrógeno (35 ml min⁻¹); posterior al secado se redujo la muestra en H₂ a 230 °C por 60 min (25 ml min⁻¹). Se realizaron 3 ciclos de reacción consecutivos de 1 h cada uno para la muestra fresca a las 2 temperaturas estudiadas. Entre cada ciclo de reacción, el lecho fue llevado hasta temperatura ambiente en flujo de gas de reacción, para luego conmutar a nitrógeno por 30 min. Con fines comparativos, las muestras usadas se sometieron a un solo ciclo de reacción bajo el mismo esquema mencionado anteriormente.

Resultados y Discusión

Fluorescencia de rayos X (XRF)

En la Tabla 1 se reportan los resultados de composición química de las muestras estudiadas, indicando que el catalizador está conformado por un alto porcentaje de cobre característico de los catalizadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ utilizados a nivel industrial [9]. Siendo el cobre la fase activa, mientras que el óxido de zinc actúa como promotor textural y la alúmina como soporte [10]. Como será discutido más adelante, por la técnica de XRD se registró la presencia de carbón e hidrotalcita (presencia de Mg), sin embargo, por XRF no fue posible su detección, por lo que sólo se consideró la presencia de azufre y de los óxidos de cobre, zinc y aluminio. El porcentaje de CuO tiende a disminuir levemente para las muestras usadas. No se descarta la posibilidad de que bajo las condiciones de reacción empleadas y dada la condensación de agua, parte del cobre pueda estar presente en este condensando como un óxido hidratado [11].

Tabla 1. Composición química (%p/p) de las muestras.

Muestra	%CuO	%ZnO	%Al ₂ O ₃	%S
Fresca	56,87	29,51	13,62	-
Cat-F	53,85	31,73	14,35	0,08
Cat-M	54,18	31,83	13,90	0,09
Cat-T	53,70	31,39	14,79	0,12

Todas las muestras usadas mostraron la presencia de azufre (S) independientemente de la altura del lecho de donde provenían. El contenido de azufre fue mayor en la muestra proveniente de la parte superior del lecho (Cat-T). Este azufre podría tener su origen en el gas de proceso el cual se acumula en la parte superior del lecho a medida que progresa el tiempo de reacción [12]. Considerando que una gran cantidad de agua es necesaria para favorecer la reacción directa de WGSR (H₂O/CO>3), esta agua puede lavar el azufre hasta partes inferiores del lecho y ocasionar una desactivación prematura de toda la carga de catalizador [12].

Fisisorción de nitrógeno

Las medidas de fisisorción de nitrógeno indicaron la presencia de isothermas del tipo II [13-15] (Figura no incluida). La curva de desorción obtenida para las muestras estudiadas generó un lazo de histéresis del tipo H3, característico de poros cilíndricos cerrados en un extremo [13]. El área superficial del catalizador fresco fue de $64,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 2), en buen acuerdo con el rango reportado en bibliografía ($60\text{-}80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [16,17]. Sin embargo, es notoria la disminución de hasta un 82% del área superficial en las muestras usadas y de hasta un 73% del valor del volumen de poro en relación con el de la muestra fresca.

La disminución en el área superficial específica (S_{BET}) ha sido explicada por otros autores como debida a un proceso de sinterización del cobre en las muestras usadas luego de ser sometidas a diferentes ciclos de reacción, produciendo un taponamiento de los poros de la alúmina junto con la pérdida del área superficial metálica de Cu disponible como sitio activo para la WGS [5,15,18].

Tabla 2. Propiedades físicas y texturales de las muestras estudiadas.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{Cu} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p (ml g^{-1})	Tamaño de poro (nm)	Dispersión Metálica (%)	Consumo H_2 experimental ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Fresca	64,5	13,4	0,20	11,4	2,08	10833 (9822)
Cat-F	12,6	1,6	0,08	21,9	0,25	10322 (9352)
Cat-M	12,2	1,4	0,07	21,3	0,22	10421 (9378)
Cat-T	11,6	0,7	0,06	19,6	0,11	10533 (9361)

Valores entre paréntesis corresponden al consumo de hidrógeno teórico de las muestras

Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas de las muestras fueron estudiadas mediante XRD (ver Figura 1). Los resultados con la muestra fresca (Figura 1a) indicaron la ausencia de fases cristalinas. No obstante, las 3 muestras usadas presentaron señales de difracciones similares entre sí y mucho más definidas, indicando un cambio en la cristalinidad de las muestras luego de 7 años de uso industrial. Nuestra interpretación se basa en los resultados y asignaciones hechas por otros autores en catalizadores o fases similares [9, 19-21], usando la misma longitud de onda ($\text{Cu K}\alpha$) para obtener sus difractogramas. De esta manera se han asignado los picos de difracción a 36° , 39° y 62° $2\text{-}\theta$ en la muestra fresca a la presencia de CuO [9,19]. Además, se observaron unas señales débiles a 22° y 47° $2\text{-}\theta$, las cuales pueden ser asignadas a hidrotalcita [19], sin embargo, es necesario indicar que por la técnica de XRF no fue posible detectar la presencia de Mg. En relación con las muestras usadas, se mantienen las señales correspondientes a la presencia de CuO en los mismos valores de ángulos $2\text{-}\theta$ que en la muestra fresca. Las

señales correspondientes a la presencia de hidrotalcita desaparecen, dando paso a las señales típicas del ZnO (32° , 37° , 43° , 46° , 56° , 63° y 67° $2\text{-}\theta$), siendo la de mayor intensidad la registrada a 37° $2\text{-}\theta$, la cual se ha reportado corresponde con el plano cristalino (1 0 0) del ZnO [19]. A pesar de la baja intensidad, se pueden observar señales a 49° y 66° $2\text{-}\theta$, las cuales son características de la γ -alúmina [4,20]. El tratamiento reductivo y el uso en condiciones reductoras hacen que parte del óxido de cobre originalmente presente en la muestra fresca pase a cobre metálico durante las operaciones. Por esta razón, en las muestras usadas es evidente la presencia de señales que pueden ser asignadas al cobre metálico (44° y 51° $2\text{-}\theta$) [18].

Las señales correspondientes al cobre metálico mejoran su definición e intensidad a medida que la posición en el lecho de la muestra correspondiente es más alta (más cerca del tope del reactor), tal como puede apreciarse en la Figura 1(b) a (d). En este sentido, aunque se ha reportado que el Cu metálico es considerado el sitio activo para la WGS, es posible que la baja actividad esté relacionada con el envenenamiento por azufre [21,22]. Este aspecto será discutido en la sección de actividad catalítica. Llama la atención la presencia de una señal a 26° $2\text{-}\theta$ correspondiente al plano (0 0 2) de carbón tipo

grafito [23], presente débilmente en la muestra inicial y que aumenta en intensidad en las muestras usadas, indicativo de que las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción junto con la ubicación en el lecho catalítico favorecen la formación de cristales de esta fase. Pruebas de XPS realizadas por Agarwal et al. [24] en catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ indicaron que un incremento en la temperatura de la reacción de reformado de metanol con vapor, provoca que la señal correspondiente al carbón sea más alta y aguda debido al incremento en la cantidad de depósitos carbonáceos sobre la superficie del catalizador. Este resultado estaría indicando que las muestras Cat-M y Cat-T habrían estados expuestas a temperaturas de reacción más altas que la Cat-F.

Quimisorción de CO

En la Tabla 2 se ha incluido también el porcentaje de dispersión metálica de las muestras estudiadas. Se observa que la dispersión del cobre en la muestra fresca es de 2,08% y disminuye drásticamente en las muestras usadas, a valores por debajo de 0,3%. Al igual que para

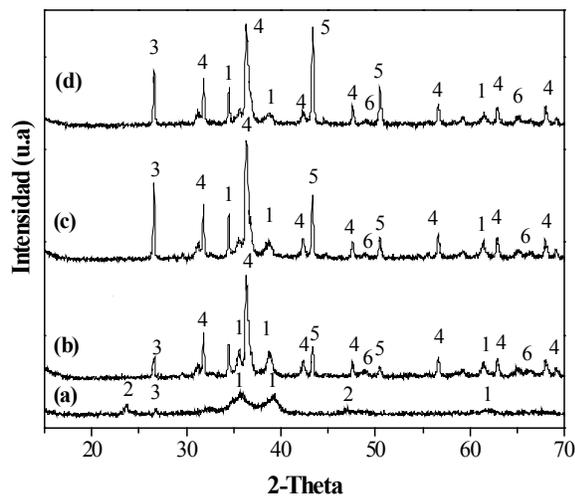


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras. (a) Muestra fresca; (b) Cat-F; (c) Cat-M; (d) Cat-T. Señales de difracción correspondientes: (1) CuO; (2) Hidrotalcita; (3) Carbono; (4) ZnO; (5) Cu metálico; (6) γ -Alúmina.

la dispersión, los valores de la superficie metálica de Cu (S_{Cu}) (ver Tabla 2) mantuvieron la misma tendencia de disminución. En este último aspecto, no se descarta la participación del azufre como “veneno” del Cu, disminuyendo la disponibilidad de Cu superficial. La evidente disminución de la dispersión en las muestras usadas, podría ser consecuencia de un proceso de sinterización de las partículas de Cu y/o la disminución en la capacidad adsorptiva de los sitios activos de Cu por carbón, que produciría la pérdida de gran parte del área superficial de las muestras luego de la reacción catalítica [15,18,25,26].

Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 2 se registran los termogramas de TPR de las muestras estudiadas. La muestra fresca registró un perfil de reducción amplio, con un máximo a 179 °C y un hombro a 225 °C. Por su parte, las muestras usadas Cat-F y Cat-M presentaron una sola señal de reducción con un máximo ubicado en 261 y 244 °C, respectivamente. En el caso de la muestra Cat-T, el perfil de reducción está conformado por una ancha señal de reducción, y cuya deconvolución indicó dos máximos ubicados a 244 y 284 °C. La reducción del CuO puro se caracteriza por una amplia señal cuyo máximo se localiza a 342 °C, mientras que el ZnO no es reducible en el rango de 25 a 600 °C [27-30]. En los perfiles de TPR de las muestras estudiadas, en especial, el correspondiente a la muestra fresca, es posible que la presencia del ZnO promueva la reducción del óxido de cobre a temperaturas más bajas que las reportadas para el CuO puro [27]. La primera señal de reducción se puede asignar a la reducción simultánea de especies de Cu²⁺ y Cu¹⁺,

mientras que la señal a mayor temperatura estaría relacionada a la reducción de especies de cobre interactuando fuertemente con la alúmina y ZnO [25,29]. En este sentido, Turco et al. [28] estudiaron la reducibilidad de muestras de catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, observando una señal amplia de reducción compuesta por dos máximos de poca resolución, ubicados en el mismo rango de temperatura asignado a la reducción del CuO puro, atribuidos a la reducción de diferentes estructuras de Cu²⁺ incorporadas en sitios octaédricos de la alúmina. En el caso de las muestras Cat-F y Cat-M se registró una única y amplia señal de reducción, en donde estarían ocurriendo los fenómenos antes indicados. Los resultados de XRF evidenciaron el alto contenido de óxido de cobre de estas muestras que se encuentra alrededor del 53%, y justifica la formación de un perfil amplio en las muestras usadas, el cual está asociado a la reducción de grandes partículas de óxido de cobre [29].

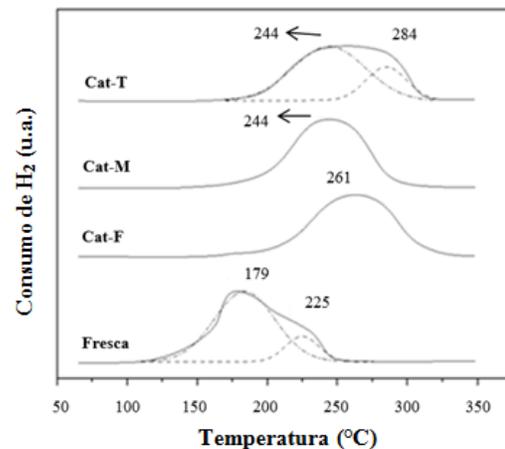


Figura 2. Perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras. La línea punteada corresponde a la deconvolución de la señal.

Para todas las muestras se reportó un consumo experimental de H₂ ligeramente superior al teórico, entre 10-12% (Tabla 2). Varias hipótesis pueden plantearse al respecto: 1) Además de la reducción completa del CuO presente, ocurre la reducción de algún tipo de promotor que se cree estaría presente en la composición inicial del catalizador (resultados de XRD y la presencia de hidrotalcita), 2) Error en la calibración del equipo, considerando que este error (10-12%) se mantiene constante para todas las muestras. La diferencia en el perfil de reducción de la muestra Cat-T con respecto a las muestras Cat-F y Cat-M indican cambios en la interacción de las especies de Cu promovidas por agentes como la condensación de agua y mayor presencia de azufre, condiciones estas favorecidas por estar el lecho más cercano a la alimentación.

Actividad catalítica

En la Figura 3 se registró la conversión de CO vs

tiempo para la muestra fresca a las temperaturas de 200 y 250 °C. A 200 °C, esta muestra alcanzó conversiones de CO de alrededor de 80%, la cual incrementó hasta cerca de 90% cuando se realizó la prueba a 250 °C. Por un lado y desde el punto de vista termodinámico, menores temperaturas favorecen el avance de la reacción, dada la naturaleza exotérmica de la misma, pero por el otro lado, un aumento de la temperatura favorece la velocidad de reacción y en este sentido se mueve hacia el control cinético y permite al catalizador hacer su trabajo. Esto explica el por qué, cuando la reacción fue llevada a cabo a 200 °C, la conversión disminuyó ligeramente luego de 3 ciclos consecutivos de reacción.

Se ha reportado que la efectividad de los catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ hacia la WGS depende de la disponibilidad de Cu superficial [25], y además muestran un buen desempeño catalítico en un rango de temperatura entre 150-250 °C, no obstante, luego de 3 ciclos de reacción a 250 °C, la conversión de CO llega a un 73%, disminuyendo hasta un 61% luego de 8 ciclos de reacción [5]. En el caso de la muestra fresca empleada en este trabajo, luego de 3 ciclos de reacción la conversión de CO a 250 °C fue de 90%, valor este superior a lo reportado por Guo et al. [5], indicativo de la alta estabilidad de la muestra. Sin embargo, la cantidad de ciclos estudiados podrían no ser suficientes para provocar una caída importante en la actividad catalítica.

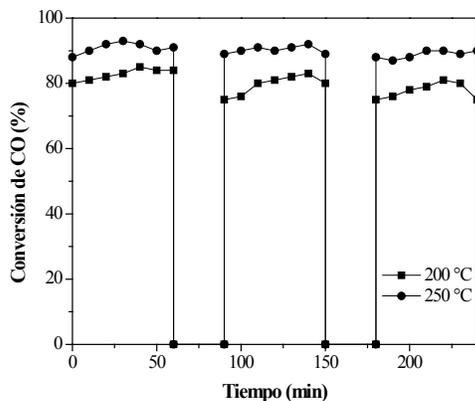


Figura 3. Actividad catalítica de la muestra fresca evaluada durante 3 ciclos consecutivos de reacción. (■) 200 °C, (●) 250 °C.

Con el propósito de comparar el desempeño catalítico de las muestras usadas, se procedió a evaluar la conversión de CO a 200 °C (Figura 4a) y 250 °C (Figura 4b). Las muestras Cat-F y Cat-M presentaron un desempeño catalítico bastante similar bajo las dos temperaturas de reacción estudiadas, alcanzando conversiones de CO en valores entre 70-80%. Este comportamiento, aunque es ligeramente menor al registrado para la muestra fresca, es indicativo de que mantienen una buena actividad aun después de 7 años de uso.

Por su parte, la muestra Cat-T presentó el

desempeño catalítico más bajo (entre 30-40% conversión de CO). La caracterización fisicoquímica de las muestras usadas indica que la muestra Cat-T presenta una mayor diferencia estructural en relación a la muestra fresca considerando su ubicación en el lecho catalítico, la cual la hace más propensa a la acumulación de azufre, y condensación de agua (observado a nivel industrial), afectando su desempeño catalítico comparada con las otras dos muestras [4]. En este sentido, se ha reportado que los catalizadores CuO/ZnO/Al₂O₃ son muy sensibles al envenenamiento por cloro y azufre y a la sinterización [31]. Por lo tanto, es posible establecer 2 hipótesis para explicar la disminución en la actividad observada para la muestra Cat-T: 1) Existencia de un proceso de sinterización de las partículas de cobre causados por las paradas frecuentes que conllevan cambios de condiciones de proceso, tanto en el ciclo de operación como durante el arranque, 2) Envenenamiento por azufre del catalizador [21,22]. Con respecto a la hipótesis 2), se ha reportado que los catalizadores de Cu-Zn son muy susceptibles al envenenamiento por azufre, indicando que si el sitio activo para la WGS es el Cu metálico superficial, probablemente el envenenamiento por azufre ocurre por bloqueo físico de la superficie. Considerando los resultados de XRF, es muy probable que la disminución en la actividad esté relacionada en un mayor grado con la desactivación del catalizador por envenenamiento de los sitios activos por azufre más que por el fenómeno de sinterización.

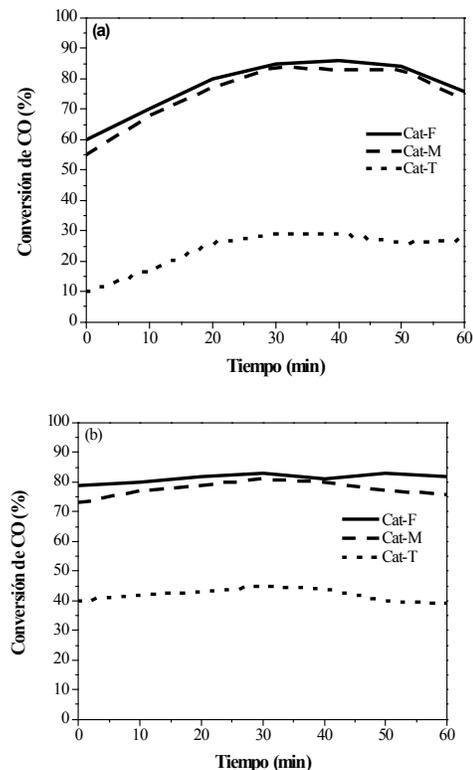


Figura 4. Actividad catalítica de las muestras usadas. (a) 200 °C; (b) 250 °C.

En relación al comportamiento catalítico de las muestras Cat-F y Cat-M, y siendo que estas muestras han sido menos afectadas por las condiciones de procesos antes mencionadas, su relativa alta actividad podría deberse a que la WGSR ha sido reportada como una reacción insensible a la estructura [32], en donde su actividad catalítica es independiente de la dispersión. En este sentido, Ginés et al. [32] llevaron a cabo la WGSR en catalizadores de óxidos mixtos Cu-Zn-Al y reportaron frecuencias de reacción esencialmente constantes (0,2-0,3 s⁻¹) cuando la dispersión metálica varió entre 0,5-5%. No obstante, el decaimiento de su actividad en aproximadamente un 12% con respecto a la muestra fresca puede estar relacionada con la presencia de azufre.

Conclusiones

Las muestras de CuO/ZnO/Al₂O₃ fresca y usadas fueron caracterizadas y evaluadas en la WGSR. Los valores de área superficial, volumen de poro, área superficial metálica y la dispersión metálica de las muestras disminuyeron con la posición en el lecho catalítico, posiblemente por un efecto combinado de sinterización de las partículas de cobre y/o disminución de la capacidad adsorptiva de los sitios activos de cobre por el azufre y carbón. Se determinó para todas las muestras usadas la presencia de azufre en las muestras usadas, lo cual estaría perturbando en el desempeño catalítico de las mismas. Los resultados de XRD de las muestras usadas reportaron una estructura cristalina mejor definida que la muestra fresca, indicativo de un cambio en su cristalinidad al ser sometida al proceso de reacción. La intensa señal de carbono observada en las muestras Cat-M y Cat-T comparada con la Cat-F podría deberse a que en los 2 primeros lechos la temperatura de reacción se mantiene más alta que en el último lecho. Los perfiles de TPR sugieren que pudo ocurrir una aglomeración de las partículas de óxido de cobre producto del alto contenido de cobre de las muestras y de los ciclos consecutivos de actividad, promoviendo el desplazamiento de la señal de reducción de estos óxidos a mayores temperaturas. La WGSR se favoreció a 250 °C para la muestra fresca, registrando altas conversiones de CO (≈90%) durante 3 ciclos sucesivos de reacción. Aunque las muestras usadas presentaron un menor desempeño catalítico con relación a la muestra fresca sometida a 3 ciclos de actividad, se observó que aún mantienen una alta actividad (≈80%), con excepción de la muestra Cat-T, la cual fue la más afectada por la condensación de agua durante la parada del reactor y calentamiento sucesivo del lecho, así como del mayor contenido de azufre, lo que podría traer como consecuencia la pérdida de la actividad por envenenamiento de sitios activos más que por el fenómeno de sinterización.

Agradecimientos

Al CONDES-LUZ por el financiamiento parcial recibido.

Referencias Bibliográficas

- [1] Chianese S., Loipersbock J., Malits M., Rauch R., Hofbauer H., Molino A. and Musmura D.: "Hydrogen from the high temperature water gas shift reaction with an industrial Fe/Cr catalyst using biomass gasification tar rich synthesis gas". *Fuel Process. Technol.*, Vol. 132, (2015) 39-48.
- [2] Newsome D.: "The water-gas shift reaction". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 21, N° 2 (1980) 275-318.
- [3] Rangel J., Marchetti G. and Rangel M.C.: "A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction". *Catal. Today*, Vol. 77, N° 3 (2002) 205-213.
- [4] Ilinich O., Ruettinger W., Liu X. and Farrauto R.: "Cu-Al₂O₃-Cu-Al₂O₄ water-gas shift catalyst for hydrogen production in fuel cell applications: Mechanism of deactivation under start-stop operating conditions". *J. Catal.*, Vol. 247, N° 1 (2007) 112-118.
- [5] Guo P., Chen L., Yu G., Zhu Y., Qiao M., Xu H. and Fan K.: "Cu/ZnO-based water-gas shift catalysts in shut-down/start-up operation". *Catal. Commun.*, Vol. 10, N° 8 (2009) 1252-1256.
- [6] Shishido T., Nishimura S., Yoshinaga Y., Ebitani K., Teramura K. and Tanaka T.: "High sustainability of Cu-Al-O_x catalysts against daily start-up and shut-down (DSS)-like operation in the water-gas shift reaction". *Catal. Commun.*, Vol. 10, N° 7 (2009) 1057-1061.
- [7] Micromeritics Instrument Corporation. (2009). Automated catalyst characterization system. Operator's Manual AutoChem II 2920 V4.00.
- [8] Zeradine S., Bourane A. and Bianchi D.: "Comparison of the coverage of the linear CO species on Cu/Al₂O₃ measured under adsorption equilibrium conditions by using FTIR and mass spectroscopy". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, N° 30 (2001) 7254-7257.
- [9] Kowalik P., Konkol M., Antoniak K., Prochniak W. and Wiercioch P.: "The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for low temperature water-gas shift". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 392 (2014) 127-133.
- [10] Forzatti P. and Lietti L.: "Catalyst Deactivation". *Catal. Today*, Vol. 52, N° 2-3 (1999) 165-181.
- [12] Boomer E., Morris H. and Argue G.: "Apparent formation of copper carbonyl". *Nature*, Vol. 129 (1932) 438.

- [12] Brenna G.: "New catalyst for the H₂ production by water-gas shift reaction processes", Tesis doctoral, Facultad de Química Industrial de la Universidad de Bologna, 2010.
- [13] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B.: "Surface area and pore texture of catalysts". *Catal. Today*, Vol. 41, N° 1-3 (1998) 207-219.
- [14] Kam R., Selomulya C., Amal R. and Scott J.: "The influence of La-doping on the activity and stability of Cu/ZnO catalyst for the low-temperature water-gas shift reaction". *J. Catal.*, Vol. 273, N° 1 (2010) 73-81.
- [15] Deraz N.: "Surface and catalytic properties of Cu/Zn mixed oxide catalysts". *Colloid Surface A*, Vol. 190, N° 3 (2001) 251-260.
- [16] Nishida K., Atake L., Li D., Shishido T., Oumi Y., Sano T. and Takehira K.: "Effect of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 337, N° 1 (2008) 48-57.
- [17] Chen W. and Jheng J.: "Characterization of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration". *J. Power Sources*, Vol. 172, N° 1 (2007) 368-375.
- [18] Liu X., Guo P., Xie S., Pei Y., Qiao M. and Fan K.: "Effect of Cu loading on Cu/ZnO water gas shift catalysts for shut-down/start-up operation". *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 37, N° 8 (2012) 6381-6388.
- [19] Melián-Cabrera I., López Granados M. and Fierro J.: "Reverse topotactic transformation of a Cu-Zn-Al catalyst during wet Pd impregnation: Relevance for the performance in methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures". *J. Catal.*, Vol. 210, N° 2 (2002) 273-284.
- [20] Nishimura S., Shishido T., Ebitani K., Teramura K. and Tanaka T.: "Novel catalytic behavior of Cu/Al₂O₃ catalyst against daily start-up and shut-down (DSS)- like operation in the water gas shift reaction". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 387, N° 1-2 (2010) 185-194.
- [21] Moulijn J., van Diepen A. and Kapteijn F.: "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol 212, N° 1-2 (2001) 3-16.
- [22] Kung H.: "Deactivation of methanol synthesis catalysts - A review". *Catal. Today*, Vol. 11, N° 4 (1992) 443-453.
- [23] Arrebola C., Caballero A., Hernán L. and Morales J.: "Graphitized carbons of variable morphology and crystallinity: A comparative study of their performance in lithium cells". *J. Electrochem Soc.*, Vol. 156, N° 12 (2009) A986-A992.
- [24] Agarwal V., Patel S. and Pant K.: "H₂ production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Transient deactivation kinetics modeling". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 279, N° 1-2 (2005) 155-164.
- [25] Figueiredo R., Dantas A., Carvalho de Andrade H. and Fierro J.: "Effect of low steam/carbon ratio on water-gas shift reaction". *Catal. Today*, Vol. 107-108, (2005) 671-675.
- [26] Marécot P., Akhachane A., Micheaud C., and Barbier J.: "Deactivation by coking of supported palladium catalysts. Effect of time and temperature". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 169, N° 1 (1998) 189-196.
- [27] Fierro G., Lo Jacono M., Inversi M., Porta P, Ciocci F. and Lavecchia R.: "Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 137, N° 2 (1996) 327-348.
- [28] Turco M., Bagnasco G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G. and Busca G.: "Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor". *J. Catal.*, Vol. 228, N° 1 (2004) 43-55.
- [29] Millar G., Holm I., Uwins P. and Drennan J.: "Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 94, N° 4 (1998) 593-600.
- [30] Semprún L., Solano R., Sánchez J., Carruyo G., Ramos M., Enao J., Atencio R., Bandosz T., Seredych M. and Moronta A.: "Remoción de H₂S utilizando una arcilla natural modificada con un surfactante e incorporando Cu, Fe y Zn en la estructura". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 34, N° 1 (2011) 66-76.
- [31] Ayastuy J., Gutiérrez-Ortiz M., González-Marcos J., Aranzabal A and González-Velasco J.: "Kinetics of the low-temperature WGS reaction over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44, N° 1 (2005) 41-50.
- [32] Ginés M., Amadeo N., Laborde M. and Apesteguía C.: "Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 131, N° 2 (1995) 283-296.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 43. N°3, Septiembre - Diciembre 2020 pp. 114 - 176 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada el
31 de Agosto de 2020, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientifica.org