

Gómez Leticia, Munera John, Boix Alicia

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química (UNL)
legomez@fiq.unl.edu.ar

En este trabajo se presentan resultados de experimentos de Raman *in situ* llevados a cabo bajo condiciones de reacción similares a las utilizadas en un reactor de lecho fijo para dos catalizadores con 10 % de cobalto, soportados sobre ZrO₂ y CeO₂. La reacción empleada es la Oxidación Preferencial de CO en corriente de hidrógeno, destinada a purificar corrientes ricas en H₂.

Espectroscopia Laser en condiciones *in situ*

Se registraron espectros a diferentes temperaturas y se estudió la transformación de las intensidades de las bandas asociadas a las diferentes especies.

A 25°C, en Co/CeO₂ y Co/ZrO₂ se detectaron bandas asociadas a Co₃O₄ (195, 481, 523, 621 y 680 cm⁻¹), que es considerada la especie activa en la reacción.

En Co/CeO₂ se destaca la señal principal de O del CeO₂ a 464 cm⁻¹, y a 590 cm⁻¹ aparecen señales asociadas a vacancias de oxígeno. En Co/ZrO₂, se identificaron señales de ZrO₂ monoclinica.

A partir de 350 °C se observa una disminución de las señales asociadas al Co₃O₄ en los espectros de ambos catalizadores. A 400 °C estas bandas desaparecieron, indicando la reducción de Co₃O₄ (en concordancia con TPR).

En Co/CeO₂, el desplazamiento de la señal principal de CeO₂ hacia menor corrimiento Raman podría deberse a una disminución en el tamaño de partícula del CeO₂ o la expansión térmica de su estructura. Mientras que la señal a 500-600 cm⁻¹ puede deberse a la forma en la cual los cationes de cobalto se incorporan o interactúan con la estructura del CeO₂.



El catalizador preparado con CeO₂ presentó mayor conversión de CO (99%) que el Co/ZrO₂, y alcanzó el máximo a una temperatura mucho menor.

El CeO₂ resultó un mejor soporte, debido a que acelera el intercambio superficial entre especies oxidadas y reducidas, debido a la mayor movilidad del O.

Se mantiene el proceso $\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, que facilita la oxidación del CO.

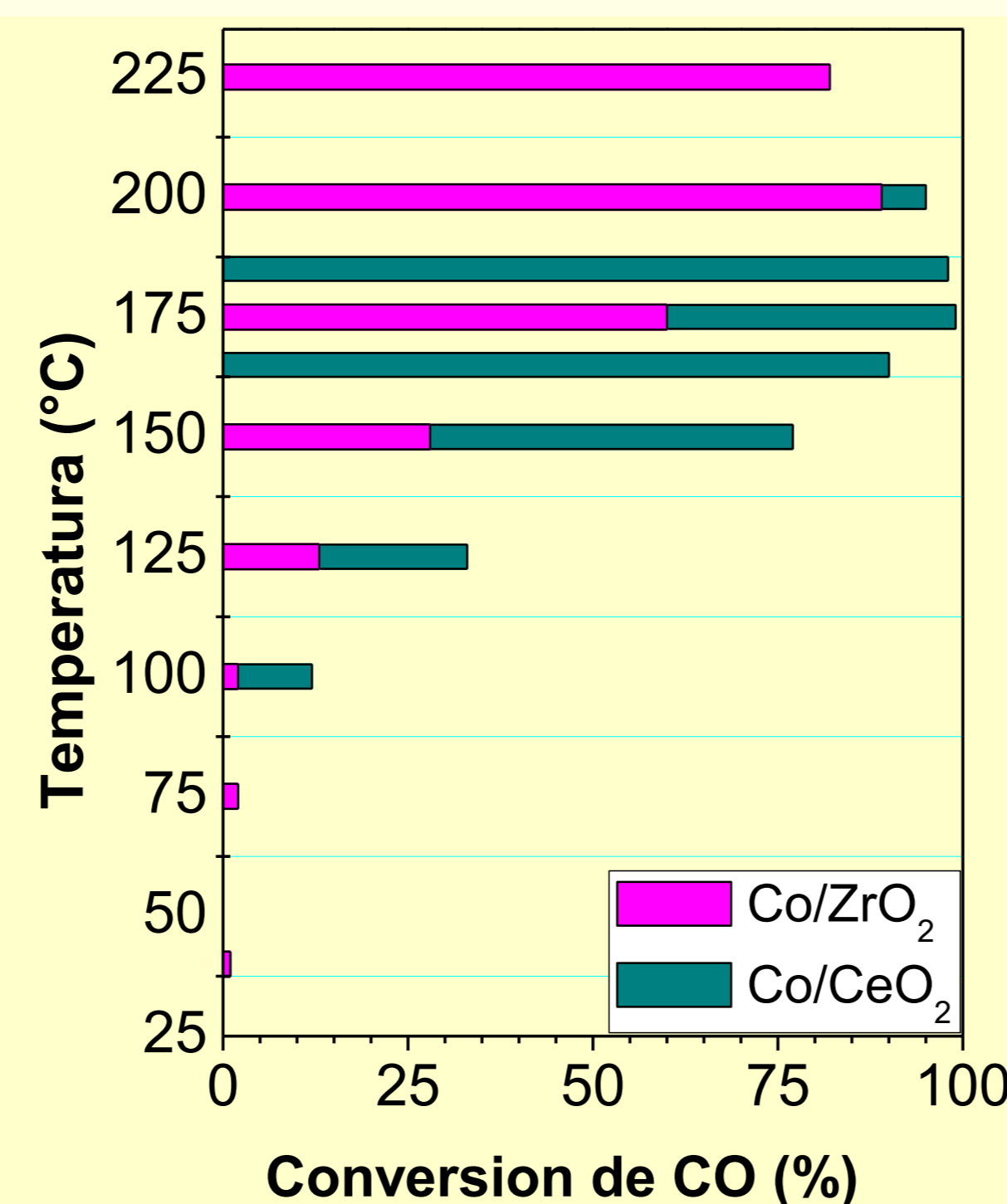


Figura 2. Evaluación catalítica Co/CeO₂ y Co/ZrO₂. Conversión de CO. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, He.

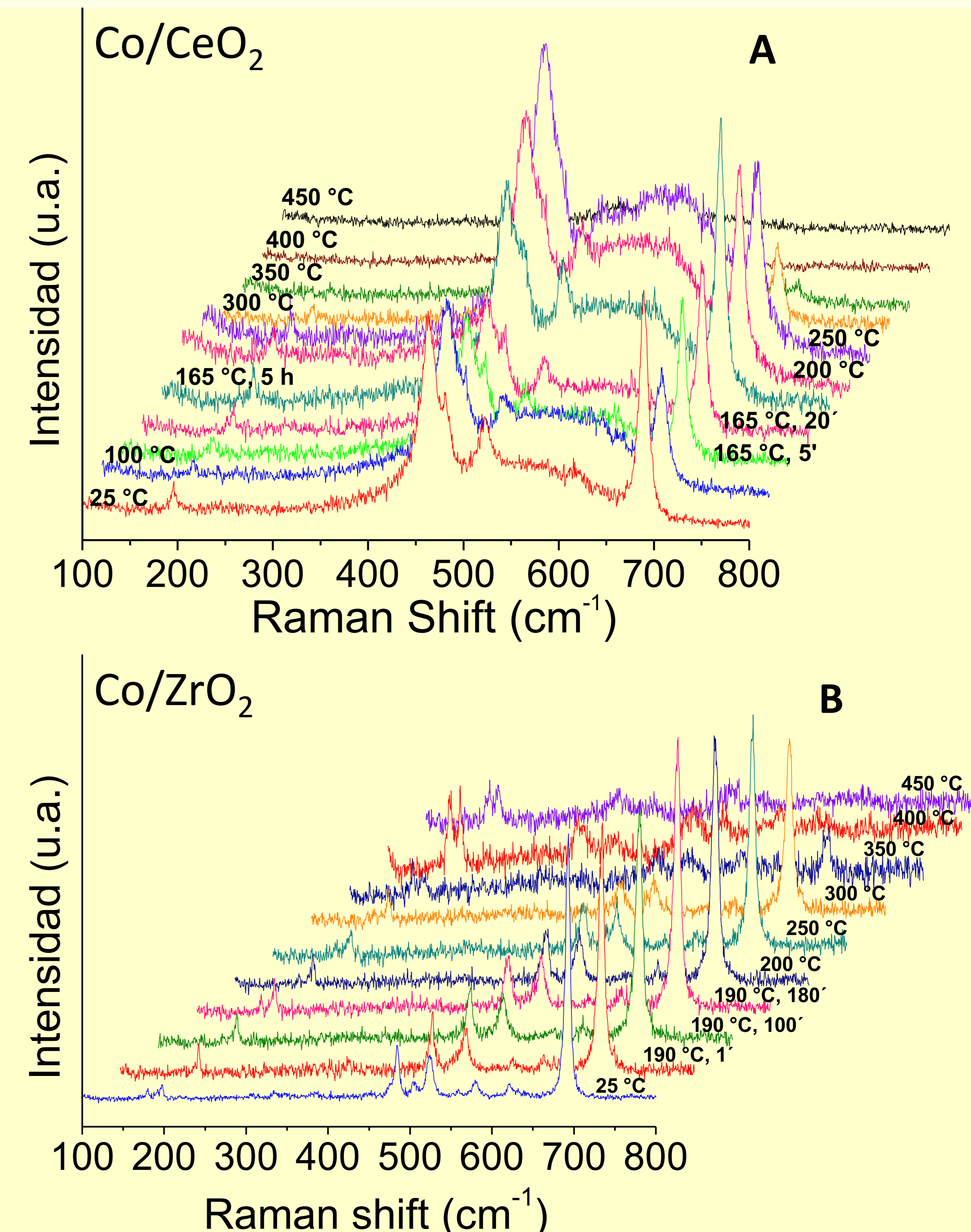


Figura 1. Espectros L. Raman *in situ*. 1%CO, 1% O₂, 40% H₂, He. A: Co/CeO₂, B: Co/ZrO₂.

Espectroscopia L. Raman Co/CeO₂ - Tratamientos de reducción/oxidación

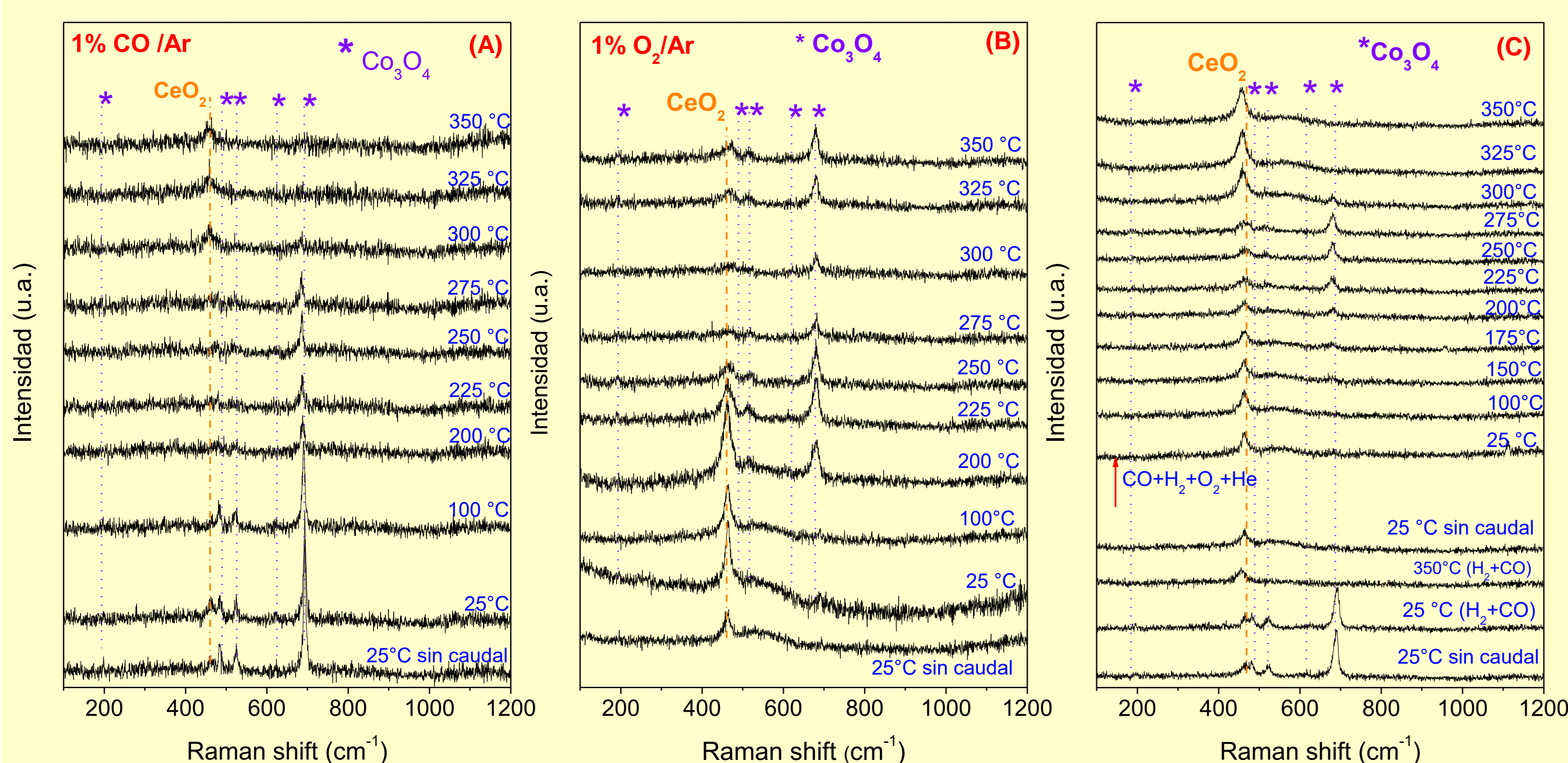


Figura 3. Espectros L. Raman Co/CeO₂ bajo diferentes tratamientos

Figura 3 A. Reducción con CO. El catalizador se trató con 1% CO/Ar y, por encima de 325 °C no se detectaron señales de Co₃O₄, lo que implica que las especies de Co estarían completamente reducidas.

Figura 3 B. Oxidación del catalizador reducido con CO. A partir de 200 °C se observaron las señales correspondientes al Co₃O₄, revelando la oxidación de las especies de Co.

Figura 3 C. El catalizador oxidado se trató con una corriente reductora (1% CO, 40% H₂/Ar). Sólo se observó la señal del CeO₂. Se sometió a la corriente de reacción (1% CO, 1% O₂, 40% H₂, Ar). A temperatura ambiente, se observó la señal de CeO₂. Se aumentó la temperatura y a 150 °C se pudo detectar una pequeña banda a 680 cm⁻¹, de Co₃O₄, lo que indicaría que el oxígeno presente en la corriente de gases (1%) es capaz de reoxidar a las especies de cobalto reducidas. Al aumentar la temperatura, la banda a 680 cm⁻¹ se apreció bien definida, pero a 300 °C, comenzó nuevamente a disminuir. A 325 °C, la señal desapareció por completo.

Mediante esta técnica pudo comprobarse que la especie activa de esta reacción se mantiene oxidada en el rango de temperatura de trabajo del catalizador. Cuando se emplea CeO₂ como soporte, la movilidad del O del CeO₂ mejora este proceso de oxidación.