

Efecto de la Adición de Ru como Promotor en Catalizadores Co/TiO₂ para la Síntesis de Fischer-Tropsch

F.J. Platero¹, A. López-Martín, J.P. Holgado, G. Colón¹, A. Caballero¹

¹Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio 49. 41092, Sevilla. España.

*francisco.platero@icmse.csic.es

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) tiene como objetivo convertir catalíticamente el gas de síntesis, derivado del gas natural, carbón u otras materias carbonosas, en hidrocarburos superiores. Esta reacción ha sido extensamente estudiada, describiéndose en la literatura como la naturaleza, estructura y tipo de soporte, así como el metal activo y los promotores utilizados, tienen una gran influencia en la actividad y selectividad del catalizador. En el presente trabajo se han preparado una serie de sistemas catalíticos monometálicos Co/TiO₂ y bimetalicos CoRu/TiO₂ (10 wt%Co, 0.5 wt%Ru, cargas nominales), con el fin de estudiar el mecanismo de actuación del Ru como promotor en la selectividad y actividad catalítica. Estos sistemas catalíticos fueron sintetizados mediante el método de humectación incipiente y su actividad catalítica se determinó mediante el uso de un reactor tubular de lecho fijo a 10 bares de presión y analizando la corriente gaseosa mediante cromatografía de gases. El catalizador se redujo en flujo de H₂ a 400°C durante 13h y posteriormente se llevó a condiciones de reacción, 260°C, 1.0Mpa, H₂/CO = 2. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización superficiales y estructurales, incluyendo TPR, XRD, STEM, XPS, IR o fisiorción, con el objeto de correlacionar dichas propiedades con la actividad catalítica.

El estudio llevado a cabo por TPR (Figura 1a), mostró un perfil con al menos dos procesos de reducción bien diferenciados en los catalizadores monometálicos, y que pueden ser asociados a la reducción de Co³⁺ y Co²⁺. Se puede observar como estos dos procesos de reducción se mantienen en las muestras bimetalicas, pero a una menor temperatura. Este efecto, probablemente debido a un proceso de spillover de hidrógeno, hace aumentar significativamente el porcentaje de cobalto metálico presente tras el tratamiento de reducción. La mayor reducibilidad del cobalto en las muestras con rutenio fue confirmada mediante experimentos de XPS. El estudio estructural llevado a cabo por HAADF puso asimismo de manifiesto una mayor dispersión de la fase metálica en las muestras con rutenio, lo que podría también afectar a la mayor reducibilidad observada mediante TPR. Los resultados de DRIFTS (Figura 1b) muestran la presencia de especies de Co-CO puente en las muestras monometálicas, sin embargo, en los catalizadores con rutenio predominan las especies CO lineales, que podrían estar relacionados con su mayor actividad catalítica.

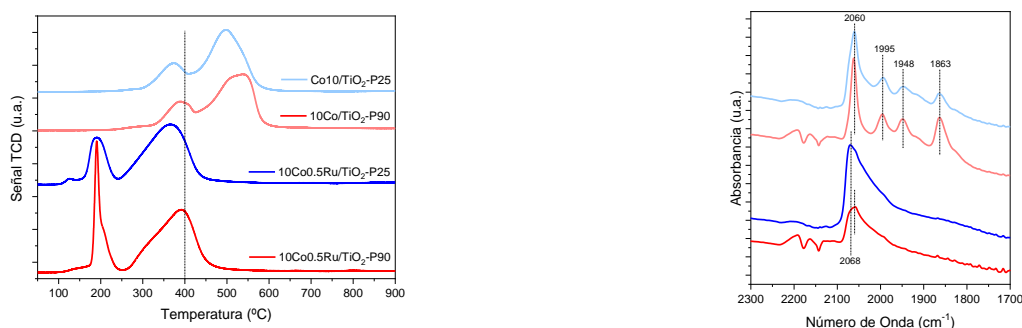


Figura 1. a) Perfil de H₂-TPR y b) espectros DRIFTS de los sistemas Co/TiO₂ y CoRu/TiO₂.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en las reactividades llevadas a cabo. Se observa como los sistemas catalíticos monometálicos presentan una muy baja actividad catalítica. Este hecho puede estar relacionado con la fuerte interacción metal-soporte conocida como efecto SMSI. Sin embargo, los catalizadores bimetalicos presentaron una conversión entorno al 32% y una selectividad elevada a hidrocarburos pesados, poniendo así de manifiesto el efecto positivo sobre la actividad que supone la adición de rutenio.

Tabla 1

Actividad y distribución de productos catalizadores Co/TiO₂ y CoRu/TiO₂.

Condiciones de reacción: T = 260°C, P = 1.0 MPa, H₂/CO = 2.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		CH ₄	C2-C4	C5+	CO ₂
10%Co/TiO ₂ -P25	4	20	30	45	5
10%Co0.5%Ru/TiO ₂ -P25	33	27	24	47	2
10%Co/TiO ₂ -P90	0.5	-	-	-	-
10%Co0.5%Ru/TiO ₂ -P90	32	23	24	51	2