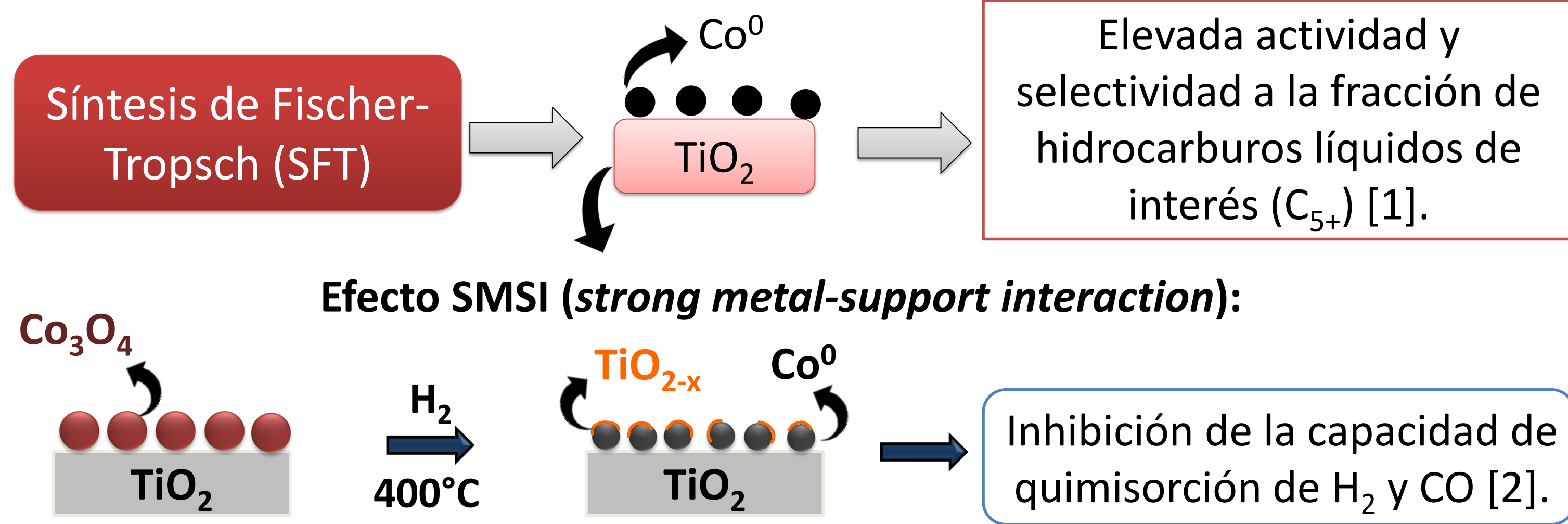


Introducción



Objetivo

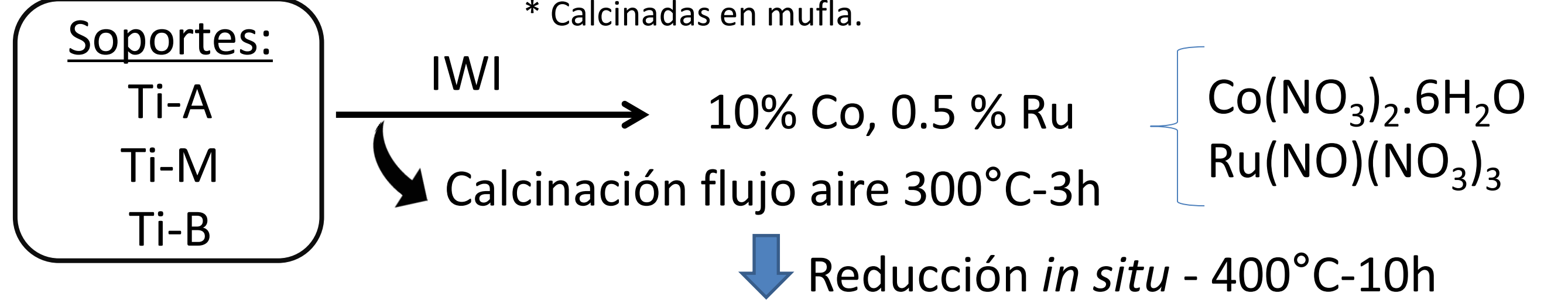
Estudiar el efecto SMSI en catalizadores Co-Ru/TiO₂ en función del área superficial del TiO₂-anatasa y sus consecuencias en la actividad y selectividad en la SFT.

Experimental

TiO₂-anatasa con diferentes áreas (A-alta, M-media, B-baja área) han sido obtenidos por síntesis hidrotermal:

Soporte	[CH ₃ COOH] (mol/L)	Temp. síntesis (°C)	Temp. calcinación (°C)
Ti-A	1.5	120	400
Ti-M	10	150	400*
Ti-B	Puro (P.A.)	200	500*

* Calcinadas en mufla.



SFT: Reactor lecho fijo, X_{CO} ≤ 10%, 220°C, 2.0 MPa, 11.7 L/(g_{cat}·h), H₂/CO = 2.

Resultados

CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Tabla 1. Características de los soportes TiO₂ estudiados.

Soporte	d(TiO ₂) ^a (nm)	Área BET ^b (m ² /g)	DP ^c (nm)
Ti-A	11	148	6.1
Ti-M	14	117	7.8
Ti-B	27	53	8.4

^a Tamaño medio de cristal de TiO₂ por XRD (Scherrer), ^b Área superficial calculada por el método BET, ^c Diámetro medio de poro (BJH).

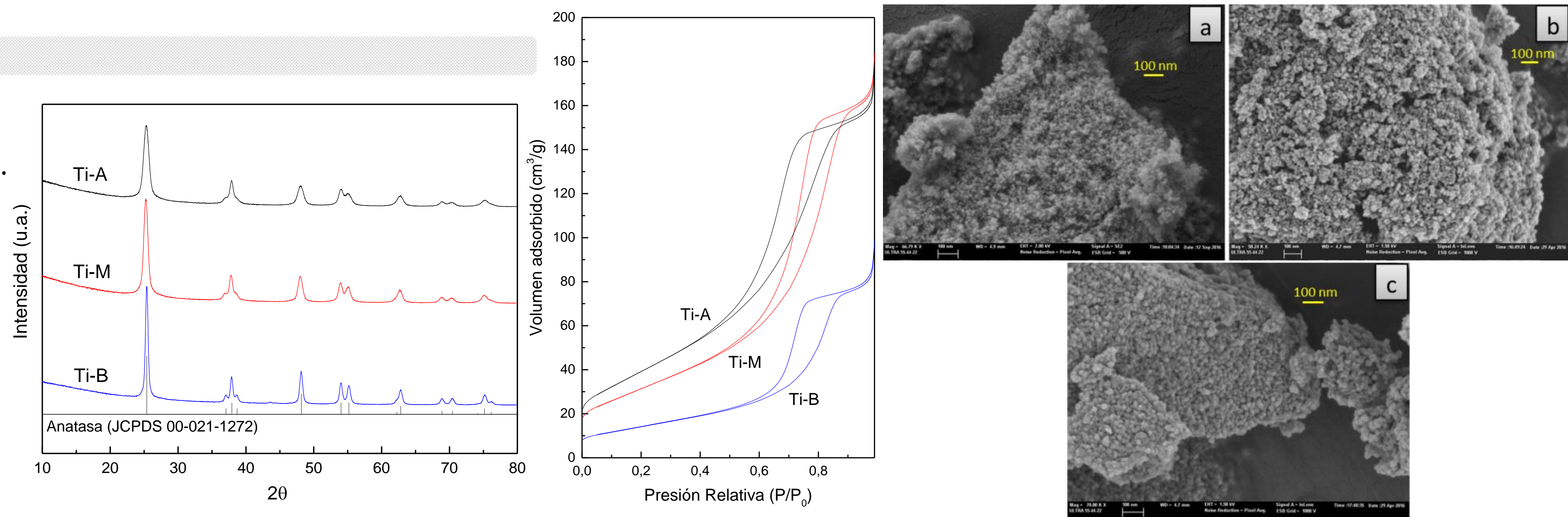


Figura 1. XRD, isothermas de adsorción y desorción de N₂ y FESEM de los soportes TiO₂ estudiados: a) Ti-A, b) Ti-M, c) Ti-B.

- Cuanto más alta la temperatura de síntesis y la concentración del ácido acético, menor es el área superficial de la anatasa.
- El diámetro de poro sigue la misma tendencia del tamaño de partícula de TiO₂.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

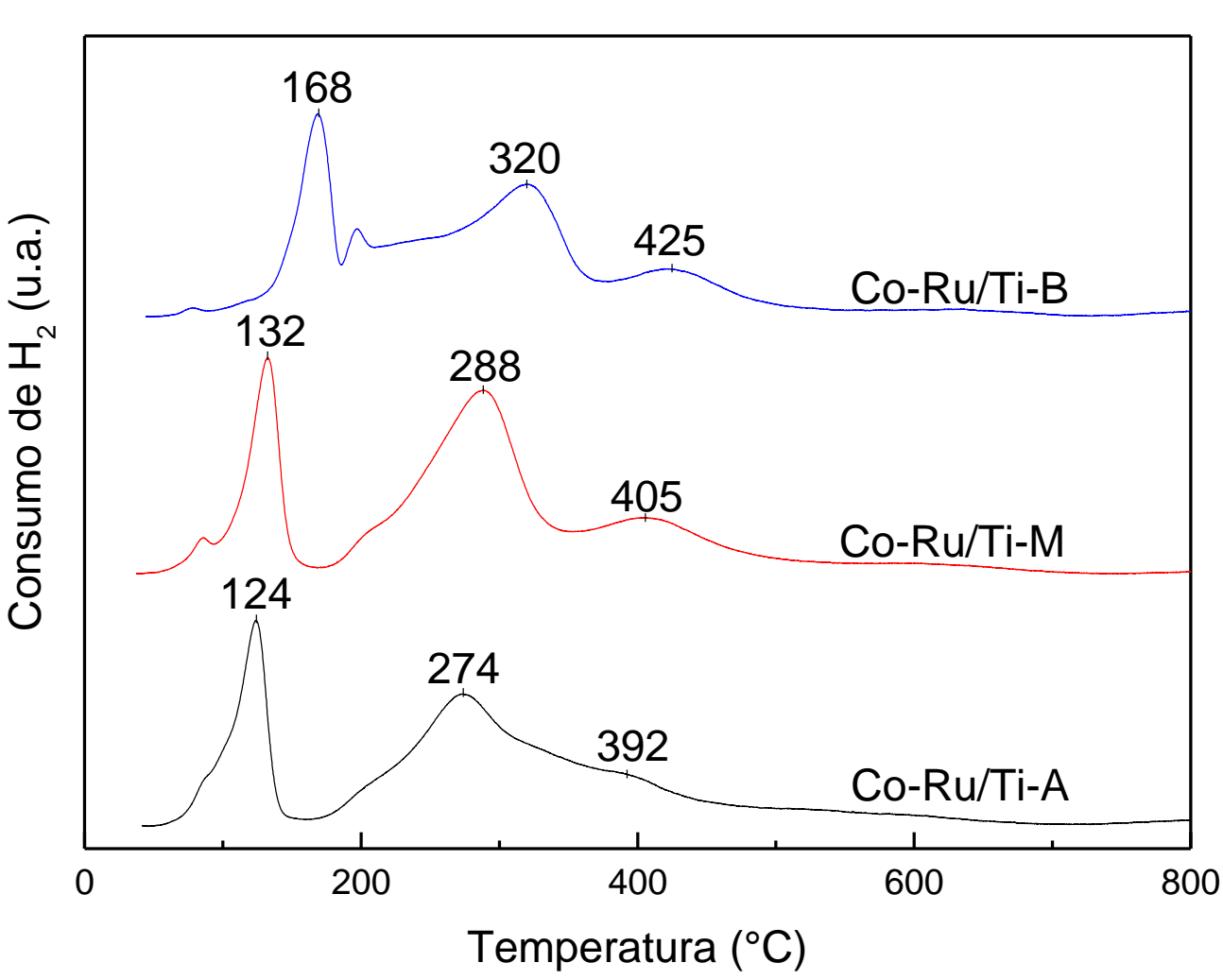


Figura 2. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores Co-Ru/Ti-A, CoRu/Ti-M y CoRu/Ti-B.

- Reducción en dos etapas de Co₃O₄ a Co⁰ (Co₃O₄ → CoO → Co⁰).
- Tamaño medio de Co⁰ a partir de quimisorción de H₂ mayor al obtenido por TEM → efecto de "decoración" del Co⁰ por TiO_x parcialmente reducido (SMSI).
- Efecto de "decoración" más acusado en el catalizador soportado sobre anatasa de alta área: mayor diferencia entre d(Co⁰)_H y d(Co⁰)_{TEM}.
- Grados de reducción del Co altos y similares (88-91%) → presencia de Ru como promotor de reducción.

Tabla 2. Propiedades de los catalizadores Co-Ru/TiO₂.

Catalizador	% Metal ^a		V _{H2} ^b quim. (μmol/g)	GR ^c (%)	d(Co ⁰) ^d (nm)	
	Co	Ru			H ₂	TEM
Co-Ru/Ti-A	11.8	0.2	17.6	88	48	7.2
Co-Ru/Ti-M	11.8	0.4	21.2	87	39	7.4
Co-Ru/Ti-B	11.1	0.2	24.5	91	34	9.1

^a Contenido metálico obtenido por ICP-OES. ^b Cantidad de H₂ quimisorbido. ^c Grado de reducción del Co. ^d Tamaño medio del Co⁰ medido por quimisorción de H₂ y por TEM (en catalizadores reducidos y pasivados).

RESULTADOS CATALÍTICOS

Tabla 3. Propiedades catalíticas de los catalizadores Co-Ru/TiO₂.

Catalizador	X _{CO} ^a (%)	CTY ^b (mmol _{CO} /(g _{CO} ·h))	TOF·10 ² ^c (s ⁻¹)	Selectividad (%C) ^d		
				C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Co-Ru/Ti-A	7.4	56.6	5.3	16	27	57
Co-Ru/Ti-M	10.3	108.6	8.4	12	14	74
Co-Ru/Ti-B	10.8	134.1	8.4	13	13	74

^a GHSV= 11.7 L/(g_{cat}·h). ^b CTY= cobalt-time-yield. ^c TOF= turnover frequency. ^d Selectividad a conversión de ~10%.

- Catalizador soportado en anatasa de alta área → menor actividad catalítica: CTY y TOF.
- Catalizadores con media y baja área superficial → mayor selectividad (74%) a la fracción de interés (C₅₊).
- Estas diferencias no se explican únicamente en base a diferencias en el tamaño de partícula del Co⁰ y deben estar, por tanto, relacionadas con el mayor efecto SMSI observado para los catalizadores basados en anatasa de alta área superficial.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran claramente que el área superficial del soporte de TiO₂-anatasa influencia en el grado de ocurrencia del efecto SMSI y en la actividad y selectividad de los catalizadores a SFT. El catalizador Co-Ru/Ti-A, soportado en la anatasa de alta área, presenta un mayor grado del efecto SMSI y con eso, menor concentración de centros activos (Co⁰) superficiales. Como consecuencia, el catalizador Co-Ru/Ti-A presenta una menor actividad catalítica (CTY) y menor selectividad a C₅₊ en comparación a los catalizadores con menores áreas superficiales (Co-Ru/Ti-M y Co-Ru/Ti-B).

Agradecimientos

Se agradece al MINECO la financiación de este trabajo a través del proyecto Severo Ochoa (SEV 2012-0267). F. Bertella (Ciencia sin Fronteras – Proceso nº 13705/13-0) agradece a CAPES por la beca predoctoral.

Referencias

- [1] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1992) 212-224.
- [2] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, *Science* 211 (1981) 1121-1125.