

ESTUDIO DEL SISTEMA Ru/TiO₂-ZrO₂ EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

Choque Valerio^{a*}, Ramírez de la Piscina Pilar^b, Homs Narcís^b

^aGrupo Química Teórica y del Estado Sólido. Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), UMSA, La Paz- Bolivia. ^bDepartament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència y Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, Barcelona, 08028-España

Accepted: 03/10/12

Published: 09/12/12

Keywords: catalytic behavior, OPM, ruthenium and TiO₂-ZrO₂.

ABSTRACT

In this paper, we present a study of the catalytic behavior of supported ruthenium catalysts in the TiO₂-ZrO₂ system for the partial oxidation of methane (OPM) at low temperature relative to its structural characteristics.

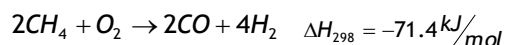
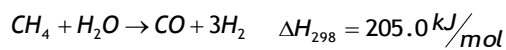
*Corresponding author: valerio_choque@yahoo.es

RESUMEN

En éste trabajo, se presenta un estudio del comportamiento catalítico de catalizadores de rutenio soportado en el sistema TiO₂-ZrO₂ para la oxidación parcial de metano (OPM) a baja temperatura en relación con sus características estructurales.

INTRODUCCION

El gas natural es aceptado como el más limpio de los combustibles fósiles y ha reactivado considerablemente la investigación en procesos de obtención de combustibles y materia prima petroquímica a partir de fuentes diferentes al petróleo y el carbón ^[1-3]. El gas natural, mediante la oxidación parcial hacia gas de síntesis (H₂/CO) permite darle un valor añadido y de fácil transporte.



El uso de Rh y Ru soportados en Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂ permite reducir la generación de CO₂ y aumentar la selectividad hacia la producción de CO e H₂ ^[3-4]. En el presente trabajo se muestra un estudio del comportamiento catalítico de catalizadores soportados de Ru/TiO₂-ZrO₂ en la oxidación parcial del metano (OPM).

SECCION EXPERIMENTAL

Los soportes TiO₂-ZrO₂ con distinto contenido en TiO₂ se ha preparado mediante el método sol-gel, por mezcla de disoluciones propanólicas de los correspondientes propóxidos de titanio y zirconio en atmósfera de Ar sobre una disolución acuosa de propanol, utilizando un método similar al reportado previamente para la preparación de otros óxidos ^[5-6]. Los soportes fueron secados y posteriormente calcinados a 873 K durante 5 h, y se denominaron aTiZr, siendo “a” el % en peso nominal de TiO₂ en el material. Los catalizadores de Ru se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente a partir de disoluciones de Ru(NO)(NO₃)₃. Los catalizadores se denominaron Ru(NO)/soporte según el precursor de rutenio utilizado.

La composición química de los soportes se determinó en las muestras calcinadas mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un equipo Philips PW2400. El contenido de rutenio se determinó en los catalizadores calcinados, mediante Espectroscopía de Plasma de Inducción (ICP) en un equipo Perkin Elmer Optima 3200L. El área superficial BET de los soportes se determinó mediante adsorción de N_2 a 77 K en un Micromeritics ASAP9000. Los diagramas de Difracción de Rayos X (DRX) se determinaron de las muestras en polvo en un difractómetro Phillips de geometría Bragg-Brentano Panalytical X'Pert PRO MPD alfa 1 con fuente estacionaria de Cu. Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2920 utilizando una rampa de temperatura de 10 K/min hasta 623 K y una corriente de H_2/Ar (12,5 % de H_2). En el mismo equipo se realizaron los estudios de quimisorción de CO a 308 K previo pretratamiento con He a 393 K. Los ensayos catalíticos en la Oxidación Parcial de Metano (OPM) se realizaron con los catalizadores calcinados en un reactor de lecho fijo a 673 y 773 K a presión atmosférica con una relación $CH_4/O_2/He$ de 6/1/24 y bajo una velocidad espacial de 6 500 h^{-1} . El análisis de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases en un equipo Varian 3400CX equipado con un TCD y FID conectado en línea.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 aparecen todos los catalizadores de rutenio soportados preparados, así como algunas de sus características.

Tabla 1. Área BET y tamaño de partícula de los catalizadores preparados y calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

Catalizador	Ru %	TiO ₂ %	BET/ m ² /g	d (RuO ₂) ^a /nm
Ru(NO)/10TiZr	1,8	9,7	36	-
Ru(NO)/18TiZr	1,8	18,2	50	-
Ru(NO)/34TiZr	1,9	34,3	147	15
Ru(NO)/65TiZr	1,8	65,1	45	27
Ru(NO)/TiO ₂	2,0	99,0	20	-

^a Determinado en los catalizadores calcinados a partir de la ecuación de Scherrer.

Se puede observar (Tabla 1) que el área BET aumenta con el contenido en Ti hasta al menos un 34 % de TiO₂, a partir del cual las muestras preparadas muestran áreas menores. Los diagramas de DRX de permiten observar la estabiliza la fase tetragonal de ZrO₂^[6], que coexiste con la monoclinica, más abundante en los sólidos con menor contenido en TiO₂. Tal como se ha indicado en la parte experimental, los catalizadores calcinados se probaron en la reacción de OPM a 673 K y 773 K. En las Tablas 2 y 3 se encuentran los resultados del comportamiento catalítico a ambas temperaturas, después de 2 y 6 horas de reacción, respectivamente. En todos los casos la actividad aumenta con la temperatura de reacción. A 673 K se produce mayoritariamente H₂ y CO₂, obteniéndose consecuentemente altas relaciones H₂/CO; un aumento de temperatura a 773 K produce, en general, un aumento de la selectividad a CO y una disminución de la correspondiente a CO₂.

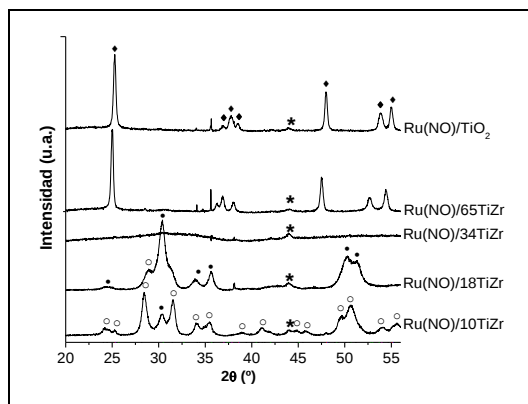
Tabla 2. Comportamiento catalítico de los sistemas: Ru(NO)/TiZr en la OPM a 673 K y tamaño de partícula determinado por quimisorción de CO.

Cat. 673K	Conv CH ₄ (%)	Selectividad (%)			H ₂ / CO	d (CO) nm
		H ₂	CO	CO ₂		
Ru/ 10TiZr	14,4	48,4	5,2	46,4	9,3	20
Ru/ 18TiZr	13,5	48,2	5,3	46,5	9,0	18
Ru/ 34TiZr	14,4	46,5	8,2	45,3	5,7	26
Ru/ 65TiZr	16,2	50,6	10,2	39,2	5,0	24
Ru/ TiO ₂	13,4	43,6	7,8	48,6	5,6	29

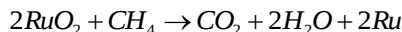
Tabla 3. Comportamiento catalítico de los sistemas: Ru(NO)/TiZr en la OPM a 773 K y tamaño de partícula determinado por quimisorción de CO.

Cat. 773K	Conv CH ₄ (%)	Selectividad (%)			H ₂ / CO	d (CO) nm
		H ₂	CO	CO ₂		
Ru/ 10TiZr	22,9	53,3	23,2	23,5	2,3	20
Ru/ 18TiZr	23,7	53,3	26,0	20,7	2,1	18
Ru/ 34TiZr	20,1	50,1	22,1	27,8	2,3	26
Ru/ 65TiZr	19,6	51,6	20,0	28,4	2,6	24
Ru/ TiO ₂	12,9	35,4	8,3	56,3	4,3	29

Estos resultados nos permiten observar que un aumento de la temperatura favorece el incremento de la selectividad hacia H₂ y CO a costa de la reducción de la selectividad del CO₂. En la Figura 1 aparecen los diagramas de DRX registrados para los catalizadores después de realizar el test catalítico de OPM a 773 K. Éstos difieren de los correspondientes a los de los soportes sólo en la aparición de un pico a $2\theta = 44.0^\circ$, que se puede asignar al más intenso de la fase de Ru hexagonal (hcp) ^[7-11].

**Figura 1.** Difractogramas de los catalizadores Ru(NO)/TiZr después del test catalítico; $\circ$, ZrO₂ (M) (JCPDS 37-1484), $\bullet$ ZrO₂ (T) (JCPDS 80-1007), $\blacklozenge$ TiO₂ (Anatasa) (JCPDS 89-4921), $*$ Ru_{hcp} (JCPDS 06-0663)

En las muestras caracterizadas por DRX luego del comportamiento catalítico, se observa una reducción de la fase de óxido de rutenio a rutenio metálico según la siguiente reacción ^[12-13]:



La figura 2 muestra los diagramas de TPR correspondientes a los catalizadores preparados sobre los soportes TiZr cuyo consumo total de hidrógeno en la reducción térmica programada de estos catalizadores es inferior al teórico esperado para una fase RuO₂.

Estos hechos podrían indicar la existencia mayoritaria de especies RuO_x dispersas en estos catalizadores, que podrían interaccionar fuertemente con el soporte.

El comportamiento catalítico en la CPOM (oxidación parcial catalítica de metano) de los catalizadores basados en Ru/xTiO₂-ZrO₂ se muestra en la tabla 2.

En la figura 3 se muestra la estabilidad de uno de los mejores catalizadores en este caso el catalizador Ru(NO)/18TiZr la cual es estable a un tiempo de 20 horas.

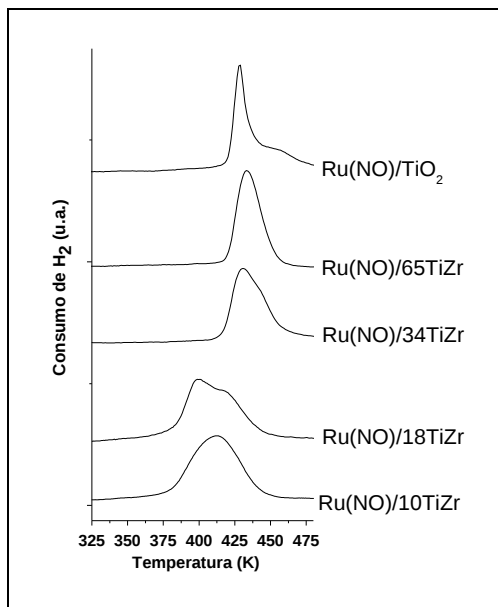


Figura 2. TPR- H_2 del sistema Ru(NO)/TiZr.

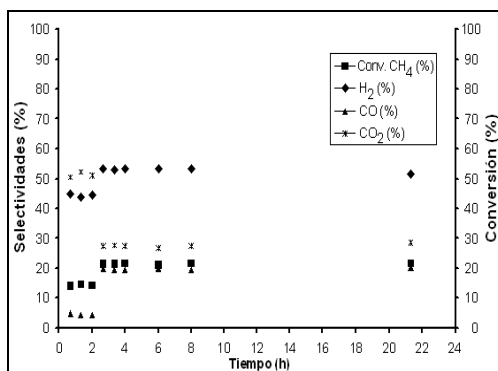


Figura 3. Test de estabilidad del catalizador Ru(NO)/18TiZr GHSV = 6500 h^{-1} , $CH_4/O_2 = 6/1$.

CONCLUSIONES

Los nuevos soportes TiO_2 - ZrO_2 preparados mediante sol-gel resultaron apropiados para la preparación de catalizadores de Ru en la OPM. Los catalizadores Ru/xTiZr fueron más activos y selectivos en la OPM que el Ru/ TiO_2 . Los catalizadores sufren una transformación de la fase inicial RuO_2 hacia Ru metálico bajo las condiciones de reacción utilizadas. El sistema Ru/ TiO_2 - ZrO_2 es estable a tiempos de 20 horas. La presencia de especies RuO_x dispersas en estos catalizadores, podrían indicar una fuerte interacción fuerte de estos catalizadores con el soporte.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento del MCYT (MAT2005-03456) y de la Generalitat de Catalunya (2005SGR-00184). Valerio Choque agradece el financiamiento ofrecido por la Agencia Española de Cooperación Internacional Iberoamericana (MAE-AECI) a través de una beca de doctorado.

REFERENCIAS

- [1] S. Rabe, T. Truong, F. Vogel; *Appl. Catal. A*, 177 (2005) 292.
- [2] M.A. Peña, J.P. Gómez, J.L.G Fierro; *Appl. Catal. A*, 7 (1996) 144.
- [3] D. Wolf, M. Höhenberger and M. Barerns; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3345 (1997) 36.
- [4] T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J. S. Foord, L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell and P. D. F. Vernon; *Letters to Nature*, 319 (1990) 344.
- [5] B. Samaranch, P. Ramírez de la Piscina, G. Clet, M. Houalla, N. Homs, *Chem. Mater* 18 (2006) 1581.
- [6] B. Samaranch, P. Ramírez de la Piscina, G. Clet, M. Houalla, P. Gélin, N. Homs, *Chem. Mater* 19 (2007) 1445 [5] R. Lodeng, E. Bjorgum, C. Bjorn, J. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Ronnekleiv, E. Rytter; *Appl. Catal. A*, 11 (2007) 333.
- [7] R. Lanza, S. G. Járás, P. Canu; *Appl. Catal. A*, 57 (2007) 325
- [8] C. Elmasides, D. I. Kondarides, W. Grünert, and X. E. Verykios; *J. Phys. Chem. B*, 5239 (2005) 103
- [9] S. Rabe, M. Nachtegaal and F. Vogel; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1461 (2007) 9
- [10] C. Elmasides, D. I. Kondarides, S. G. Neophytides, and X. E. Verykios; *J. Catal*, 195 (2001) 198
- [11] Q. G. Yan, T. H. Wu, W. Z. Weng, H. Toghiani, R. K. Toghiani, H. L. Wan, C. U. Pittman Jr.; *J. Catal.*, 247 (2004) 226.
- [12] V. Choque, N. Homs, D. Molineux, P. Ramirez de la Piscina, *Cat. Today*, 149 (2009) 248.
- [13] V. Choque, N. Homs, R. Cicha-Szot, P. Ramirez de la Piscina, *Cat. Today*, 142 (2009) 308.