

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**



***ALCOHOLES SUPERIORES A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS: CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS EN BASE A RUTENIO Y MOLIBDENO SOPORTADOS***

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO  
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE  
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA,  
POR EL BR. MANUEL DARIO FRANCO  
FINOL, PARA OPTAR AL TITULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA.

Caracas, Octubre de 2008.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado Titulado: ***“Alcoholes Superiores a partir de gas de síntesis: Catalizadores nanoestructurados en base a rutenio y molibdeno soportados”***. Presentado por el Br. Manuel Dario Franco Finol, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dra. Josefina Pérez de Scott  
(Director)

---

Dra. Lindora D'Ornelas  
(Director)

---

Dr. Alvaro Pardey  
(Jurado)

---

Dra. Mireya Goldwasser  
(Jurado)



## Resumen

El enfoque de este trabajo ha sido la producción selectiva de alcoholes superiores, utilizando la reacción de hidrogenación de monóxido de carbono conocida como Síntesis Fischer Tropsch (SFT) con presiones de 750 psi y temperaturas entre 275-300°C. Empleando catalizadores de rutenio nanoestructurados y rutenio promovidos con molibdeno soportados sobre sílice y alúmina (Ru/Mo). Se utilizaron tres métodos en la preparación de los mencionados catalizadores; 1) impregnación por humedad incipiente para obtener los catalizadores de referencia (RuCl<sub>3</sub>), 2) método (n1) que consistió en la descomposición suave de complejos organometálicos, 3) método (n2), que consistió en la impregnación de complejos organometálicos de Ru de tipo Ru(COD)(COT) [(COD=  $\eta^4$ -cicloocta-1,5-dieno; COT=  $\eta^6$ -cicloocta-1,3,5,triene)] “RuCODCOT n2” y Ru(acac)<sub>3</sub> (acac = acetilacetato). Los catalizadores de Ru y Ru/Mo fueron caracterizados por diferentes técnicas entre las cuales destacan difracción de rayos x (DRX) el cual mostró que la fase metálica presente fue la del cristal del óxido de rutenio. Los resultados de área específica arrojaron que los catalizadores preparados sobre alúmina obtuvieron mayor área que los preparados sobre sílice. Los resultados obtenidos por reducción a temperatura programada (RTP) mostraron en el caso de los catalizadores convencionales una disminución de la temperatura de reducción empleando el pretratamiento con N<sub>2</sub> y en los catalizadores nanoestructurados un aumento de esta temperatura debido a la mayor interacción de las partículas metálicas con el soporte. Análisis termogravimétrico (TGA) mostro en el caso de los catalizadores convencionales la descomposición completa de la sal precursora. Ambos métodos tanto n1 como n2 generaron catalizadores nanoestructurados, evidenciado por los resultados de MET obteniéndose un tamaño de partícula promedio entre 8-10 nm. También mostraron actividad hacia la SFT produciendo en su mayoría hidrocarburos entre C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Al incorporar el molibdeno al catalizador de “RuCODCOT n1”, el cual resultó ser el más activo con respecto a la conversión del CO/H<sub>2</sub>, se observó una mejoría de la

selectividad hacia la formación de alcoholes superiores debido a la interacción entre el rutenio y el molibdeno que generó sitios activos capaces de aumentar el rendimiento de los alcoholes superiores ( $C_2OH^+$ ) en comparación a los catalizadores sin promover con Mo. Sin embargo, el metanol y el etanol fueron los alcoholes que se produjeron en mayor proporción.

## Índice General

	Página
<b>Capitulo I: Introducción.....</b>	1
<b>Capitulo II: Revisión Bibliográfica.....</b>	4
<b>II.1.- El Gas Natural.....</b>	4
II.1.1.- Características del Gas Natural.....	5
II.1.2.- Usos del Gas Natural.....	5
II.1.3.- Reservas Venezolanas de Gas .....	6
<b>II.2.- La Conversión del Gas Natural a Líquidos: Proceso GTL ....</b>	7
<b>II.3.- Producción de gas de síntesis a partir de gas natural.....</b>	8
II.3.1.- Oxidación Parcial del Metano.....	9
II.3.2.- Reformación de Metano con Vapor.....	10
II.3.3.- Reformación Autotérmica del Metano.....	10
II.3.4.- Reformación del Metano con Dióxido de Carbono.....	11
<b>II.4.- Síntesis Fischer-Tropsch.....</b>	12
II.4.1- Consideraciones Termodinámicas.....	14
II.4.2.- Cinética de la Síntesis Fischer-Tropsch.....	16
II.4.3.- Mecanismos de reacción.....	20
II.4.4.- Condiciones de reacción en la SFT.....	23
<b>II.5.- Rutenio en la Síntesis Fischer-Tropsch .....</b>	25
<b>II.6.- Alcoholes superiores como productos .....</b>	28
<b>II.7.- Nanotecnología en catálisis Heterogénea.....</b>	32
<b>Capítulo III: Antecedentes.....</b>	34
III.1.-Catalizadores en base a diversos metales de transición para síntesis de alcoholes superiores.....	34

III.2.- Catalizadores en base a rutenio soportado para la síntesis de alcoholes superiores.....	37
III.3.- Catalizadores nanoestructurados en base a rutenio soportado.....	40
<b>Objetivos.....</b>	<b>43</b>
<b>Capitulo IV. Metodología Experimental.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.1.- Preparación de Catalizadores.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.2.- Caracterización de los catalizadores.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.3.- Pruebas Catalíticas.....</b>	<b>54</b>
<b>Capitulo V. Resultados y Discusiones.....</b>	<b>59</b>
<b>V.1.- Caracterización Catalizadores.....</b>	<b>59</b>
1.1.- Análisis Químico.....	59
1.2.- Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	60
1.3.- Caracterización del Complejo mixto. ....	62
1.4.- Área Específica.....	63
1.5.- Análisis Termogravimétrico (TGA).....	64
1.6.- Reducción a temperatura programada (RTP).....	66
1.7.-Difracción de rayos x (DRX).....	72
<b>V.2.- Prueba Catalítica: Hidrogenación de monóxido de carbono.</b>	<b>77</b>
2.1.- Catalizadores soportados sobre sílice.....	77
2.2.- Catalizadores nanoestructurados sobre alúmina.....	82
2.3.- Estudio del efecto promotor del molibdeno.....	89
<b>Capitulo VI. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>92</b>
<b>VI.1.- Conclusiones.....</b>	<b>92</b>
<b>VI.2.- Recomendaciones.....</b>	<b>93</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>94</b>
<b>Apéndices.....</b>	<b>98</b>

## Índice de Tablas.

	Página
<b>Tabla 1. Principales reacciones de la SFT.....</b>	13
<b>Tabla 2. Ecuaciones de velocidad para algunos metales usados en la SFT....</b>	17
<b>Tabla 3. Distribución de productos de catalizador 2,5% Ru/SiO<sub>2</sub>.....</b>	27
<b>Tabla 4. Producción de hidrocarburos de cadena ramificada.....</b>	28
<b>Tabla 5. Propiedades selectas de combustibles oxigenados e           hidrocarburos combustibles.....</b>	29
<b>Tabla 6. Catalizadores preparados</b>	
<b>Tabla 7. Contenidos metálicos de los catalizadores.....</b>	59
<b>Tabla 8. Áreas específicas para los catalizadores preparados.....</b>	63
<b>Tabla 9. Consumos de Hidrógeno de catalizadores preparados.....</b>	71
<b>Tabla 10. Tamaño de partícula de los catalizadores de referencia sobre           sílice.....</b>	73
<b>Tabla 11. Tamaños promedios de partícula para catalizadores soportados           sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	75
<b>Tabla 12. Conversión y distribución de productos:           Efecto de la velocidad espacial.....</b>	79
<b>Tabla 13. Distribución de Alcoholes: Efecto de la velocidad espacial.....</b>	80
<b>Tabla 14. Distribución de productos para los catalizadores           convencionales.....</b>	81
<b>Tabla 15. Distribución de productos catalizadores nanoestructurados....</b>	83
<b>Tabla 16. Distribución de alcoholes para catalizadores nanoestructurados...</b>	84
<b>Tabla 17. Distribución de productos para catalizadores nano 2.....</b>	86
<b>Tabla 18. Distribución de alcoholes catalizadores nano 2.....</b>	87
<b>Tabla 19. Distribución de productos catalizadores con mejor desempeño.....</b>	88
<b>Tabla 20. Distribución de oxigenados catalizadores con mejor desempeño...</b>	89

<b>Tabla 21. Distribución de productos para los catalizadores promovidos y sin promover.....</b>	<b>91</b>
<b>Tabla 22. Distribución de alcoholes para catalizadores promovidos.....</b>	<b>91</b>

## Índice de Figuras.

	Página
<b>Figura 1. Reservas probadas de gas natural.....</b>	6
<b>Figura 2. Proceso GTL.....</b>	8
<b>Figura 3. Energía libre estándar de reacción por átomo de carbono en función de la temperatura.....</b>	15
<b>Figura 4. Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de cadena.....</b>	19
<b>Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto por el IFP.....</b>	21
<b>Figura 6. Mecanismo alquílico de crecimiento de cadena.....</b>	22
<b>Figura 7. Terminación de cadena de hidrocarburos.....</b>	23
<b>Figura 8. Estructura de precursor catalítico heterobinuclear.....</b>	37
<b>Figura 9. Histograma de la distribución del tamaño de partículas de Ru para Ru(0)/SiO<sub>2</sub>.....</b>	42
<b>Figura 10. Esquema de descomposición suave.....</b>	45
<b>Figura 11. Esquema de la antorcha de plasma inductivamente acoplado...</b>	49
<b>Figura 12. Interacción Radiación-muestra (DRX).....</b>	51
<b>Figura 13. Esquema de la unidad de reacción para las pruebas catalíticas.</b>	55
<b>Figura 14. Micrografías de catalizadores nanoestructurados.....</b>	60
<b>Figura 15. Histogramas de distribución de tamaños de partículas.....</b>	61
<b>Figura 16. Espectro de infrarrojo para el complejo mixto.....</b>	62
<b>Figura 17. Estructura del complejo mixto Ru-Mo.....</b>	63
<b>Figura 18. Termograma para el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub>.....</b>	65
<b>Figura 19. Perfiles de Reducción a Temperatura Programada (RTP) del catalizador de referencia Ru/SiO<sub>2</sub>.....</b>	66
<b>Figura 20. Perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre alúmina.</b>	68
<b>Figura 21. RTP catalizadores promovidos: Efecto de la adición de</b>	

molibdeno.....	70
<b>Figura 22. Patrones DRX de los catalizadores de referencia:                   efecto del pretratamiento.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 23. Difractogramas de Catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 24. Difractogramas de catalizadores promovidos.....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 25. Evolución de la conversión con el tiempo para los                   catalizadores soportados sobre SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 26. Conversión de CO en función de la temperatura para                   catalizadores convencionales.....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 27. Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores                   Ru(COD)(COT) n1 y n2.....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 28. Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores                   Ru(COD)(COT) n2 y Ru(acac)<sub>3</sub> n2.....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 29. Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores                   Ru(COD)(COT) n1 , Ru(acac)<sub>3</sub> n2 y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N<sub>2</sub>).....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 30. Catalizadores Promovidos y sin promover.....</b>	<b>89</b>

## **Capítulo I. Introducción.**

El petróleo y el gas natural constituyen las más importantes fuentes de energía a nivel mundial. Se reconocen en Venezuela enormes reservas de gas natural, asociadas y no asociadas a yacimientos de petróleo crudo, En los últimos años se han encontrado nuevas reservas en la región nororiental del país tanto en el continente como costa afuera, que hacen ascender las ya probadas a 4,1 billones de metros cúbicos de gas natural, ubicando a nuestro país entre los 10 primeros países con mayores reservas de gas probadas a nivel mundial. El desarrollo de este recurso es una alternativa energética tanto para el consumo interno como para la exportación. La utilización del gas ha venido acentuándose marcadamente tanto en las propias operaciones de la industria, como medio para aumentar la extracción de petróleo de los yacimientos, y también como fuente de energía para usos industriales y domésticos.

Debido a la alta demanda de fuentes energéticas, se han realizado esfuerzos para desarrollar procesos con el fin de obtener combustibles cada vez más eficientes y de bajas emisiones de gases contaminantes. Es por esta razón que el gas natural se perfila como una alternativa para la generación de fuentes de energía que satisfagan la demanda global. Así mismo hoy en día se presentan varias tecnologías que permiten el empleo del gas natural como materia prima de varios procesos para la producción de dichos combustibles “limpios”.

Una de estas alternativas es la utilización del metano como materia prima para el proceso denominado GTL (gas a líquido), tecnología que es capaz de transformar el gas natural en compuestos oxigenados e hidrocarburos líquidos limpios y útiles, entre ellos podemos destacar naftas, diesel, hidrocarburos oxigenados y diversos químicos. Esto provee una oportunidad de reducir la dependencia de los combustibles basados en el petróleo y reducir las emisiones de los vehículos. El proceso GTL está enmarcado dentro de un proyecto ambicioso que engloba varias etapas, las cuales podemos resumir en: la transformación del gas natural en gas de síntesis que a través de la Síntesis Fischer-Tropsch que convierte esta mezcla en hidrocarburos pesados.

Hacemos especial énfasis en uno de los productos de estas reacciones como lo son los alcoholes superiores ya que estos pueden ser utilizados directamente como combustibles o aditivos para combustibles, también como intermediarios para formar éteres de alto octanaje. Se han desarrollado diversos catalizadores para sintetizar estos alcoholes superiores y así incrementar la actividad y selectividad de las reacciones hacia dichos productos. La producción de hidrocarburos oxigenados en especial la de alcoholes superiores tiene un especial interés tanto a nivel académico como comercial, por ejemplo el uso de mezclas de alcoholes y gasolina para mejorar la solubilidad de los hidrocarburos y la tolerancia al agua.

Motivado a las grandes cantidades de gas natural existentes en nuestro país y a la gran contaminación que generan los combustibles fósiles surge la imperiosa necesidad de investigar y desarrollar tecnologías que permitan darle utilidad a esta fuente energética, es por esto que en esta investigación hacemos referencia a la utilización del gas natural como materia prima para la producción de gas de síntesis y posteriormente en la conversión de este en alcoholes superiores.

Este trabajo esta orientado hacia la investigación y desarrollo de la producción de alcoholes superiores haciendo uso de la Síntesis Fischer-Tropsch utilizando sistemas catalíticos nanoestructurados de rutenio y de rutenio-molibdeno, soportados sobre sílice y alúmina. También será objeto de estudio el método de preparación así como el tipo de pre-tratamiento de los catalizadores.

## **Capitulo II. Revisión Bibliográfica.**

### **II.1.- El Gas Natural.**

El desarrollo y perfeccionamiento de la tecnología del gas han contribuido decididamente a que esta fuente natural de energía sea factor importante en la vida moderna, tanto para las industrias como para el hogar. Como combustible, ofrece ventajas que sobrepasan las características, disponibilidad, eficiencia y manejo de otros combustibles sólidos y líquidos, dentro de las cuales podemos destacar: es limpio, no produce ningún tipo de residuos sólidos, puede manejarse a presiones deseadas en los sitios de consumo, su poder calórico y el de combustión son altamente satisfactorios<sup>[1]</sup>. Debido a estas características y a muchas otras el gas natural es objeto de muchos estudios para emplearlo de manera más eficiente.

El gas natural extraído de los yacimientos, es una mezcla incolora e inodora. Proviene de la descomposición de los sedimentos de materia orgánica atrapada entre los estratos rocosos y esta constituido por una mezcla de hidrocarburos ligeros entre los cuales el metano es el compuesto mayoritario.

Esta mezcla de hidrocarburos se compone de etano, propano, butanos y pentanos. Otros componentes tales como el CO<sub>2</sub>, el helio, el sulfuro de hidrógeno y el nitrógeno se encuentran también en el gas natural, pero en menor proporción<sup>[1]</sup>. La composición del gas natural no es siempre la misma ya que depende del lugar donde se extraiga y si es un yacimiento asociado o no al petróleo.

**II.1.2.- Características del gas natural <sup>[2]</sup>:**

- ✓ No es corrosivo, ni tóxico.
- ✓ Menos denso que el aire.
- ✓ Se presenta en su forma gaseosa por debajo de  $-161^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ Su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que hace de él un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía.

**II.1.2.- Usos del gas natural**

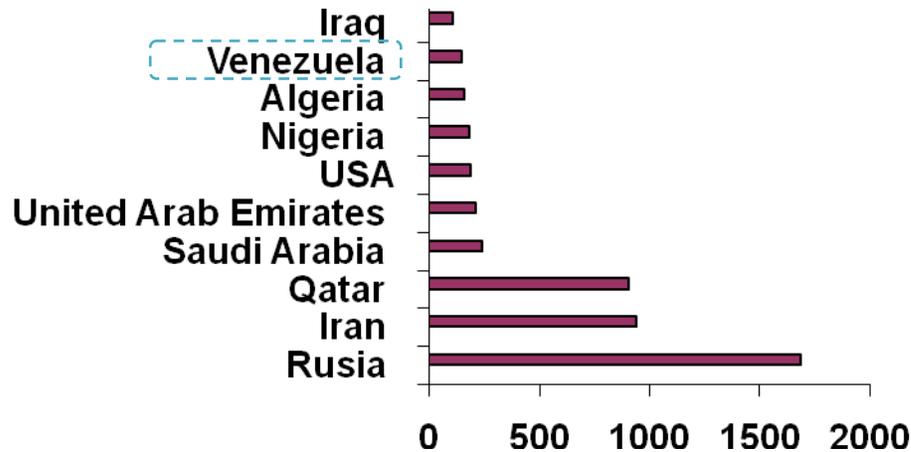
Es interesante observar la variedad de usos que se le da al gas natural tanto en la industria como en los hogares. Aquí hacemos referencia a algunos de ellos <sup>[2,3,4]</sup>:

- ✓ En la industria petrolera: se le utiliza en la recuperación mejorada del petróleo. Esto es, que el gas asociado extraído del yacimiento se vuelve a inyectar al pozo para aumentar la presión del yacimiento y lograr así una mejor y mayor extracción del petróleo.
- ✓ En la industria petroquímica: Los LGN (líquidos del gas natural) están constituidos principalmente por etano, propano y butano, los cuales, una vez separados y procesados de la fracción mas liviana son utilizados como materia prima para otros procesos industriales como por ejemplo, procesos de refinación de petróleo para producir las gasolinas naturales, o para ser utilizado como energía primaria en procesos de combustión para calentamiento u otros fines.

- ✓ A partir del gas natural se produce el gas de síntesis, materia prima que permite la producción a gran escala de hidrógeno.
  
- ✓ Adicionalmente, el gas natural es el combustible primario utilizado para suministrar calor en los procesos industriales y de manufactura.
  
- ✓ En el sector residencial: Se utiliza principalmente en las viviendas, para la calefacción del hogar.
  
- ✓ En el transporte: Cuando el gas natural se licua puede ser utilizado como combustible para los vehículos.

**II.1.3.- Reservas Venezolanas de Gas <sup>[3]</sup>.**

Actualmente, Venezuela cuenta con vastas reservas probadas de Gas Natural por el orden de 147.5 BPC, ubicándonos dentro de los 10 países con mayores reservas probadas de Gas Natural en el mundo y el primero de América Latina ver figura 1, constituyendo un cuadro fuerte de oferta a largo plazo de este recurso.



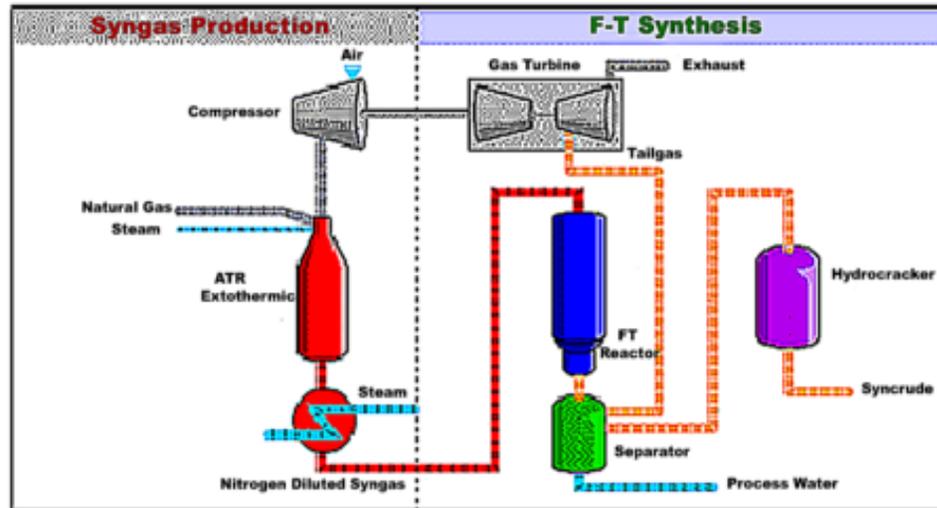
**Figura 1.** Reservas probadas de gas natural <sup>[3]</sup> .

## **II.2.- La Conversión del Gas Natural a Líquidos: Proceso GTL**

Hasta hace relativamente poco tiempo, había sólo dos formas prácticas de transportar el gas natural: hacerlo circular en forma gaseosa por vía de gasoductos o enfriarlo y transportarlo como LNG. Una tercera alternativa es la tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL por sus siglas en ingles), que transforma químicamente el gas en productos líquidos, de combustión limpia, los mismos que pueden ser fácilmente transportados y despachados al mercado.

Como se puede apreciar en la figura 2 el proceso engloba dos pasos fundamentales; el primero es la generación del gas de síntesis, ya sea por medio de la reformación del gas natural, de biomasa o del carbón. El segundo paso es la transformación del gas de síntesis en combustibles líquidos.

Existen diferentes rutas para convertir el gas natural en hidrocarburos líquidos útiles, una es la conversión indirecta del metano y otra es la conversión directa del metano. En el presente, las tecnologías que se aplican industrialmente están basadas en la ruta indirecta, la cual consiste en procesos de reacciones en varios pasos: (i) separación del aire, (ii) procesamiento del gas natural, (iii) producción del gas de síntesis, (iv) conversión del gas de síntesis a hidrocarburos sintéticos u oxigenados (Fischer-Tropsch síntesis) y (v) mejoramiento de los productos sintéticos mediante hidroprocesamiento para hacerlos mas comerciales. <sup>[5]</sup>



**Figura 2.** Proceso GTL <sup>[15]</sup>.

Hoy en día siguen desarrollándose tecnologías para optimizar los dos grandes pasos involucrados en el proceso GTL, en la etapa de reformación de metano y sus diferentes tipos de conversiones y también en la posterior reacción de Fischers-Tropsch.

### II.3.- Producción de gas de síntesis a partir de gas natural.

En el proceso GTL, la producción del gas de síntesis es la parte que requiere mayor capital, este puede contar con un 50% de la inversión total incluyendo la unidad separadora de aire. Por lo tanto hay un considerable incentivo para optimizar y desarrollar las tecnologías de producción de gas de síntesis con el propósito de reducir costos.

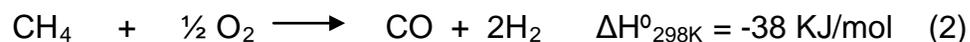
Las tecnologías para la producción del gas de síntesis son; la oxidación parcial, reformación con vapor de agua, reformación auto-térmica, reformación seca y reformación con membrana. Los procesos disponibles para la producción de gas de

síntesis para plantas de GTL están basados en la reformación con vapor, oxidación parcial o combinación de ambas.

### II.3.1.- Oxidación Parcial del Metano:

La oxidación parcial del metano para producir gas de síntesis es una reacción ligeramente exotérmica que puede seguir dos rutas:<sup>[6]</sup>

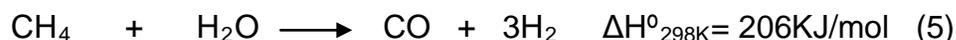
- ✓ Ruta Indirecta: A través de la combustión del metano, monóxido de carbono e hidrógeno (reacciones 2, 3, y 4 respectivamente).



- ✓ Ruta Directa: Es la reacción directa entre el metano y el oxígeno. La ruta directa depende de la cantidad de oxígeno que se encuentre en la superficie del catalizador. El principal problema para la aplicación a nivel industrial de esta reacción en la producción de gas de síntesis, es la reactividad que tiene el oxígeno con el monóxido de carbono y el hidrógeno producido en la reacción, para generar dióxido de carbono y agua, respectivamente.

**II.3.2.- Reformación de Metano con Vapor:**

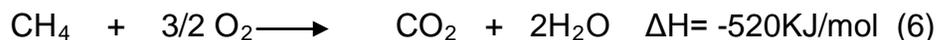
La Reformación de metano con vapor de agua (Ec. 5), ha sido por muchas décadas uno de los métodos preferidos industrialmente para producir hidrógeno, ya sea como gas puro o como reactivo para la producción de amoníaco o metanol.<sup>[7]</sup>



La razón de su gran aplicación industrial es por la alta relación H/C obtenida y su baja tendencia para formar carbón sobre los catalizadores<sup>[5]</sup>. Las condiciones experimentales reportadas para que esta reacción esté mas favorecida son: temperaturas entre 700°C-800°C y bajas presiones; aunque a nivel industrial se utilizan presiones mayores de 20atm para ahorrar la compresión del producto.<sup>[8]</sup>

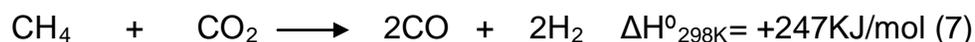
**II.3.3.- Reformación Autotérmica del Metano**

La reformación autotérmica es un proceso que combina dos reacciones: la oxidación del metano y la reformación de metano con vapor. El calor necesario para la reformación de metano con vapor (Ec. 5) lo proporciona la oxidación del metano, que es una reacción bastante exotérmica, reacción 6.<sup>[9]</sup>



### **II.3.4- Reformación del Metano con Dióxido de Carbono (Reformación seca de metano).**

Esta reacción no es más que la reformación de metano para producir gas de síntesis usando como reactivo el dióxido de carbono (Ec.7). Esta reacción fue estudiada por primera vez por Fischer y Tropsch en 1928. [7]



El proceso de reformación seca para producir gas de síntesis es una reacción que posee numerosas características:

- ✓ Se puede obtener gas de síntesis con una baja relación  $\text{H}_2:\text{CO}$ .
- ✓ Desde el punto de vista económico presenta la ventaja de que utiliza como reactivos  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  que pueden obtenerse fácilmente y a un bajo costo por encontrarse de forma abundante en la naturaleza. [10,11]
- ✓ Desde la perspectiva ambientalista utiliza como reactivos gases causantes del efecto invernadero, para convertirlos en materia prima (gas de síntesis) que se utiliza en otros procesos. [10,11]
- ✓ Es un proceso potencial para obtener CO de muy alta pureza. [11]

#### **II.4.- Síntesis Fischer-Tropsch**

La denominada síntesis Fischer-Tropsch, no es más que la reacción de hidrogenación de la molécula de monóxido de carbono catalizada por metales de transición generalmente de los grupos 8,9 y 10. Esta fue descubierta en 1902 cuando Sabatier y Sanderens produjeron metano a partir de una mezcla de  $H_2$  y  $CO$ , pasándolos sobre catalizadores de Níquel, hierro y cobalto. En 1923, Franz Fischer y Hans Tropsch reportaron el uso de catalizadores de hierro alcalinizados para producir hidrocarburos líquidos ricos en compuestos oxigenados, denominándolo el proceso "Synthol". De acuerdo a estos exitosos descubrimientos iniciales se han venido haciendo esfuerzos considerables en el desarrollo de catalizadores para este proceso. <sup>[12]</sup>

Dos características principales de la SFT, son la inevitable producción de un amplia gama de hidrocarburos y la liberación de una gran cantidad de calor proveniente de la reacción que es altamente exotérmica. En consecuencia, el diseño de reactores y el desarrollo de procesos están enfocándose en la remoción del calor para el control de la temperatura. La SFT siempre produce un amplio rango de olefinas, parafinas y productos oxigenados como alcoholes, aldehídos, ácidos, cetona y agua. La distribución de productos esta influenciada por factores como la temperatura, composición del gas de alimentación ( $H_2/CO$ ), presión, tipo de catalizador y composición del catalizador. <sup>[12]</sup>

La hidrogenación de monóxido de carbono vía síntesis de Fischer-Tropsch se fundamenta en una reacción de polimerización heterogénea, en el que los enlaces carbono-carbono de los productos, son formados por la adición de un átomo de carbono (especie monomérica individual) procedente del  $CO$ , a la cadena en crecimiento sobre la superficie del catalizador. <sup>[13]</sup>

La reacción principal de la síntesis la podemos formular como sigue:



A continuación se muestran algunas de las reacciones estequiométricas básicas de la SFT (Tabla 1).<sup>[14]</sup>

**Tabla 1.** Principales reacciones de la SFT<sup>[16]</sup>.

Reacciones principales:			
Parafinas	$(2n + 1)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	(9)
Olefinas	$2n \text{H}_2 + n \text{CO} \longrightarrow$	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	(10)
Alcoholes	$2n \text{H}_2 + n \text{CO} \longrightarrow$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$	(11)
Otras reacciones:			
Metanación	$3 \text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(12)
Aldehídos y cetonas	$(2n-1)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$	(13)
Ácidos	$(2n-2)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	(14)
Formación de carburos	$y\text{C} + x\text{M} \longrightarrow$	$\text{M}_x\text{C}_y$	(15)
Desplazamiento Gas-agua	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	(16)
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \longrightarrow$	$\text{C} + \text{CO}_2$	(17)
Deposición de Carbono	$\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	(18)
(donde n puede ser: n=1,2,3.....)			

Podemos observar en estas reacciones que hay algunas que conducen a productos no deseados como CO<sub>2</sub> y carbón, este último puede considerarse como un agente inhibidor de las otras reacciones debido a que desactiva al catalizador depositándose sobre él.

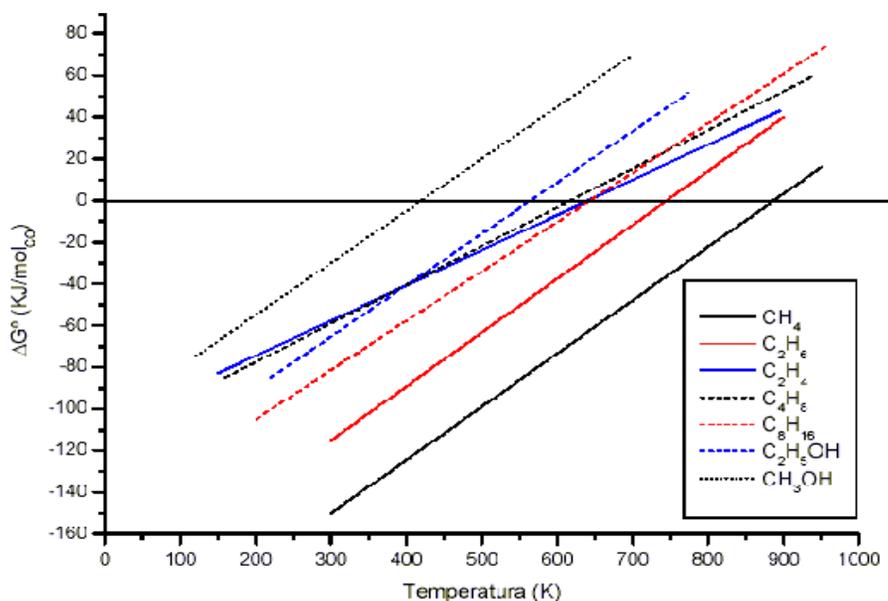
Para producir alcoholes superiores la relación de consumo H<sub>2</sub>/CO es 2:1. Sin embargo, la reacción de desplazamiento del gas de agua modifica dicha relación, la combinación de las reacciones (11) y (16) da como resultado la reacción (19)<sup>[15]</sup> en la cual se observa una disminución de la relación CO/H<sub>2</sub> menor que 2:1.



#### **II.4.1- Consideraciones Termodinámicas**

Las reacciones de la SFT se encuentran favorecidas desde el punto de vista termodinámico, la mayoría de ellas poseen grandes cambios en la energía libre de Gibbs, para un amplio intervalo de temperaturas, esto puede apreciarse en la figura 3, en donde se representa el  $\Delta G^\circ$  como una función de la temperatura. La pendiente positiva de todas las curvas es consecuencia del carácter exotérmico de las reacciones.

[16]



**Figura 3.** Energía libre estándar de reacción por átomo de carbono en función de la temperatura. <sup>[16]</sup>

Al comparar el  $\Delta G^\circ$  de parafinas con el de moléculas que contengan un grupo hidroxilo del mismo número de átomos de carbono o con un doble enlace, estos últimos tienen valores de  $\Delta G^\circ$  más positivos. Además, moléculas con cadenas carbonadas ramificadas usualmente poseen valores de  $\Delta G^\circ$  más negativos que aquellas con cadenas de carbonos lineales; sin embargo, la diferencia son pequeñas y podría ser escasamente visible en la escala de la figura 3.

Se puede apreciar en la figura 3 que el producto más favorecido de esta reacción es el metano, ya que posee el menor valor de energía libre de Gibbs en todo rango de temperatura.

Así, en base a la termodinámica, una vasta variedad de moléculas pueden ser producidas dentro de las reacciones de síntesis por encima de 400 K o para algunos por encima de 500 K, particularmente a elevadas presiones, incluyendo acetaldehídos y aldehídos superiores, cetonas y esterés los cuales no se encuentran en la figura 4.

La constante de equilibrio para la formación de productos de longitud de cadena variada, no solo depende de la temperatura, sino también de esta misma longitud. La síntesis de Fischer-Tropsch esta gobernada por un gran número de reacciones primarias en paralelo las cuales son la formación de hidrocarburos y de alcoholes, y de reacciones colaterales (desplazamiento del gas de agua, formación de dióxido de carbono y de carbón), que dan como resultado un complejo sistema de múltiples equilibrios.

#### **II.4.2.- Cinética de la Síntesis Fischer-Tropsch**

Es de suma importancia estudiar la velocidad de las reacciones Fischer-Tropsch ya que estas se llevan a cabo bajo control cinético, pero debido a la gran complejidad de este tipo de reacciones resulta difícil describir una expresión cinética general. Sin embargo, Dry <sup>[18,19]</sup>, ha reportado ecuaciones cinéticas para algunos de los catalizadores metálicos utilizados en la SFT tal como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Ecuaciones de velocidad para algunos metales usados en la SFT [13].

Metal	Ecuación Cinética
Ni	$r = k P_{CO} P_{H_2}^{0,5}$ $r = \frac{K P_{CO}}{(1 + K P_{CO})^2}$
Co	$r = K$ $r = \frac{K P_{H_2}}{P_{CO}}$
Fe	$r = \frac{K P_{H_2}}{\left(1 + \frac{a P_{H_2O}}{P_{CO}}\right)}$ $r = K P_{H_2}^{0,6} P_{CO}^{0,4} P_{H_2O}^{0,5}$
Ru	$r = K P_{H_2}^2$ $r = K P_{H_2}^{1,5} P_{CO}^{-0,6}$

La selectividad de los productos Fischer-Tropsch está determinada por la habilidad del catalizador de aumentar la velocidad de propagación de cadena versus las reacciones de terminación de cadena. La velocidad de polimerización, y por lo tanto la cinética, son independientes de los productos formados.

En 1950 Schulz <sup>[20]</sup> propuso una expresión la cual involucra la distribución de pesos moleculares para un proceso de polimerización tipo radical libre a través de la incorporación de los monómeros a una cadena en crecimiento. Esta función de distribución es generalmente aplicable, si hay una probabilidad constante de crecimiento de la cadena, y por lo tanto esta función puede ser adaptable a la Síntesis Fischer-Tropsch ya que la reacción puede ser llevada a cabo sobre largos periodos de tiempo y a una velocidad constante, es decir en un estado estacionario.

Es así entonces que podemos definir la probabilidad de crecimiento de la cadena como:

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad (\text{Ec.1})$$

donde:  $r_p$  y  $r_t$  son las velocidades de propagación y terminación respectivamente

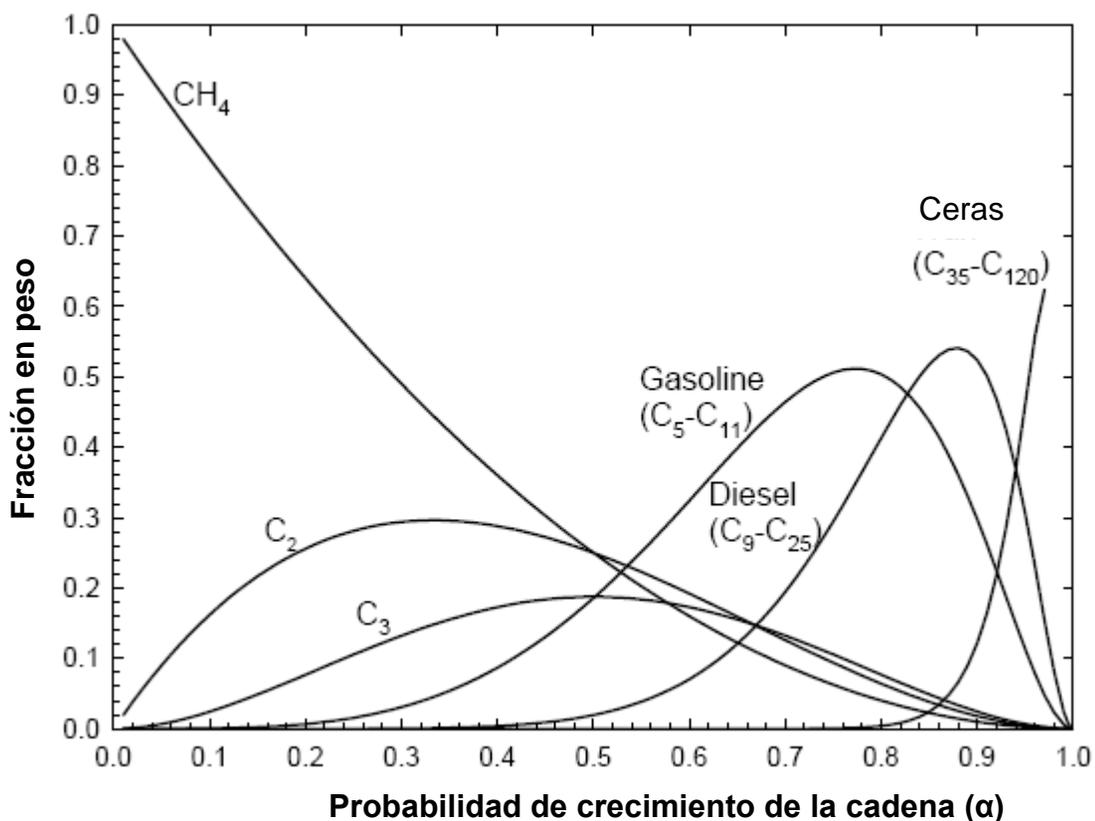
Anderson, Schulz y Flory <sup>[20]</sup> definieron la función de distribución de productos la cual describe satisfactoriamente los productos normalmente obtenidos en la SFT. La expresión matemática de esta distribución se muestra a continuación:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 \quad (\text{Ec.2})$$

donde:  $W_n$  es la fracción en peso de productos que contienen  $n$  átomos de carbono, y  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de la cadena.

Generalmente los valores de  $\alpha$  se obtienen por regresión lineal de mínimos cuadrados para la forma logarítmica de la Ec.2, por representación de  $\ln(W_n)$  en función de  $n$ .

La figura 4 muestra la distribución de productos en función de la probabilidad de crecimiento de la cadena ( $\alpha$ );



**Figura 4.** Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de cadena <sup>[14]</sup>.

Para catalizadores en base a rutenio, cobalto y hierro los intervalos típicos de  $\alpha$  son entre 0,85-0,95; 0,70-0,80 y 0,5-0,7 respectivamente. Según esta función de distribución los únicos productos que pueden ser obtenidos con una alta selectividad son las especies  $\text{C}_1$  (metano, metanol) y las especies  $\text{C}_{35}\text{-C}_{120}$  (ceras). Para un valor de  $\alpha$  dado, la distribución de productos obtenida es fija.

### **II.4.3.- Mecanismos de reacción**

El mecanismo real de la formación de hidrocarburos no está completamente entendido todavía, por lo que se ha propuesto variedad de mecanismos que pueden ser encontrados en la literatura. Algunos de estos son presentados en este trabajo con el fin de apreciar las diferencias y similitudes que pudiesen ser encontradas.

Debido a que la SFT sigue un mecanismo similar a la de una polimerización, esta involucra una serie de pasos propuestos para la formación de estas cadenas carbonadas:

- ✓ Adsorción de los reactivos
- ✓ Disociación de las moléculas de CO y H<sub>2</sub>
- ✓ Formación de los enlaces C-H
- ✓ Formación de los enlaces C-C
- ✓ Crecimiento de la cadena
- ✓ Terminación de la cadena
- ✓ Desorción de los productos

Hoy en día uno de los mecanismos más aceptado por los investigadores que ilustra tanto la formación de hidrocarburos como la de alcoholes es el mecanismo propuesto por el Instituto Francés de Petróleo (IFP), el cual se muestra en la figura 5, a continuación:

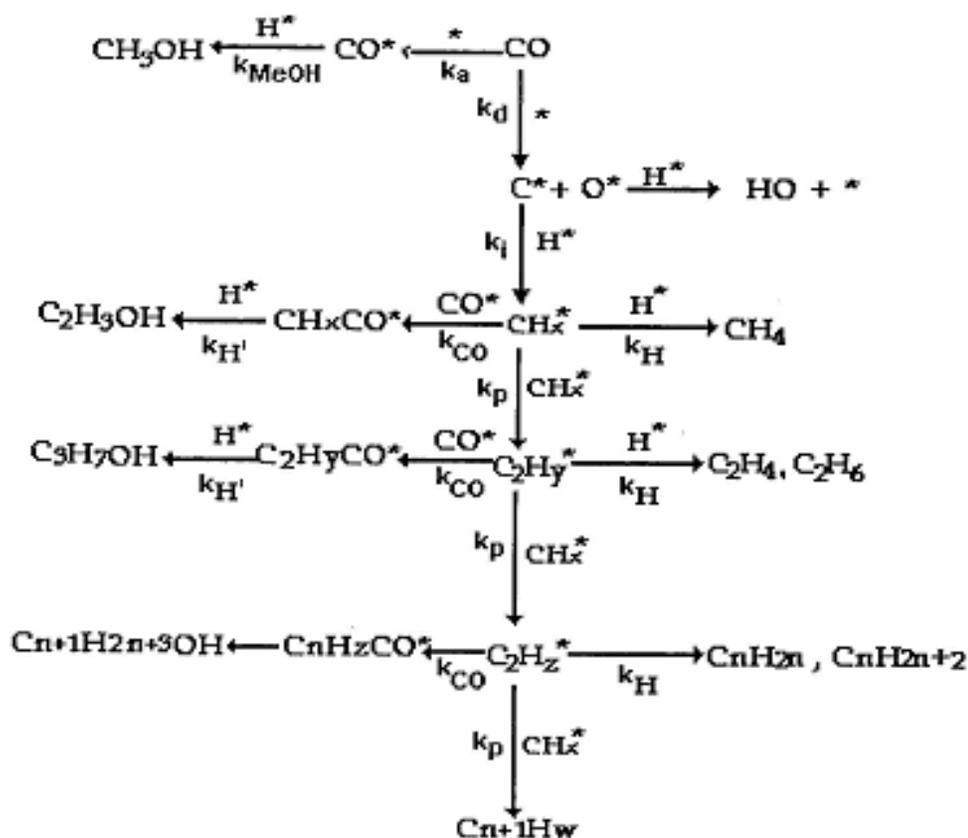
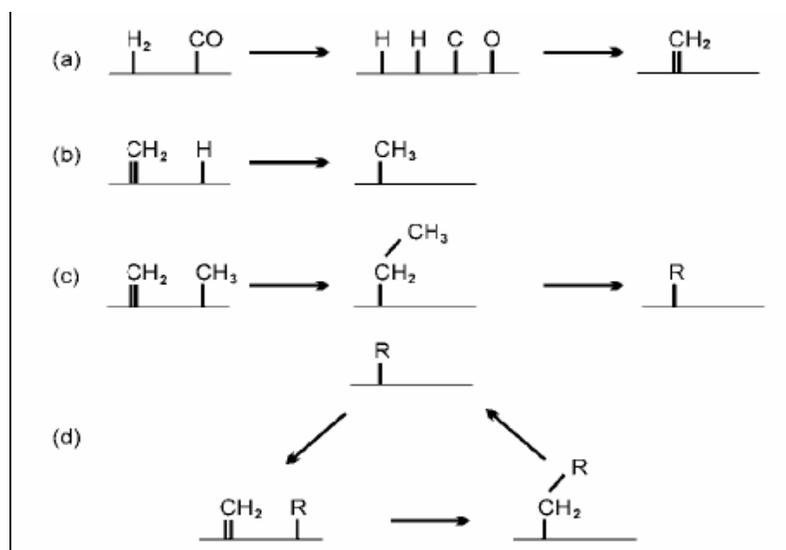


Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto por el IFP <sup>[17]</sup>.

Debido a que la producción de alcoholes requiere la inserción de la molécula de CO dentro de la cadena hidrocarbonada, se hace necesaria una distribución homogénea de los sitios de síntesis de hidrocarburos y de los sitios que adsorben disociativamente al CO.

También ha sido propuesta dos vías principales en las cuales estas cadenas son formadas y crecen dentro de la reacción. Fernandes <sup>[21]</sup> explicó muy claramente, que en el mecanismo alquílico para la formación de hidrocarburos, ocurre una reacción entre el metileno superficial y el hidrogeno superficial para formar un grupo metilo sobre la

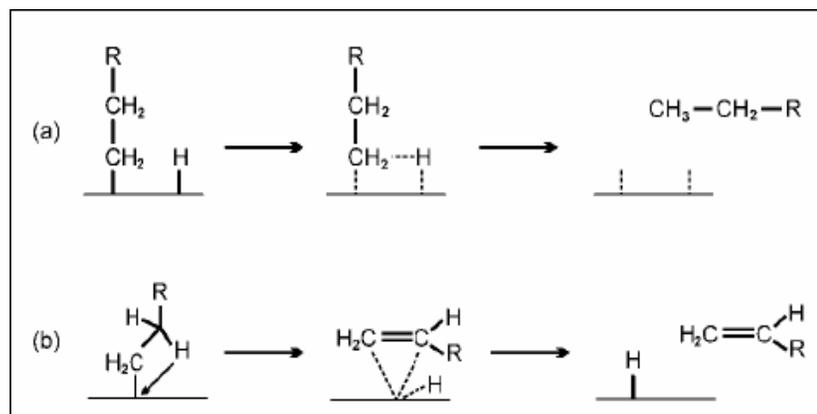
superficie. Este metilo inicial reacciona después con más grupos metilénicos y la cadena crece. En la figura 6 se representa un esquema de este mecanismo. :



**Figura 6.** Mecanismo alquílico de crecimiento de cadena <sup>[21]</sup>.

La primera reacción (a) describe la formación del grupo metilénico a partir del gas de síntesis. Este grupo metilénico reacciona con un hidrogeno adsorbido (b) formándose el grupo  $\text{CH}_3$ , el cual es una terminación de la cadena hidrocarbonada. Los pasos (c) y (d) ilustran el ciclo de crecimiento de la cadena  $\text{R}$ .

La terminación de la cadena carbonada podría ocurrir de una o dos maneras. La primera involucra la reacción del  $\text{H}_2$  con el grupo metilénico para formar  $\text{CH}_3$  terminal. La cadena también puede finalizarse a través de los dos grupos metilénicos adyacentes de la cadena. Ambos mecanismos son mostrados en la figura 7 <sup>[22]</sup>.



**Figura 7.** Terminación de cadena de hidrocarburos <sup>[22]</sup>.

#### II.4.4.- Condiciones de reacción en la SFT

Usualmente la síntesis Fischer-Tropsch se lleva bajo condiciones de temperatura que varían entre 200°C y 300°C y de presión de CO/H<sub>2</sub> alrededor de 10 a 40 bar. Estas variables de reacción pueden ser determinantes en la selectividad de productos para un determinado catalizador, por lo que el manejo de ellas es de gran importancia.

##### ✓ Presión

Un aumento en la presión a la cual se desarrolla la síntesis aumentará la conversión del monóxido de carbono, ya que el equilibrio que se establece favorece la formación de productos en general y la selectividad hacia la producción de alcoholes. Las reacciones más favorecidas con el aumento de la presión son la formación de metanol y de alcoholes superiores. <sup>[22]</sup>

**✓ Temperatura**

Un incremento en la temperatura disminuye el peso molecular promedio de los productos debido a que estos serán desorbidos rápidamente, por consiguiente disminuyendo la posibilidad del crecimiento de la cadena hidrocarbonada ya que el paso de finalización tiene lugar más rápidamente. Además, un incremento de temperatura disminuye la producción de alcoholes ya que la reacción es termodinámicamente desfavorable a altas temperaturas generando la descomposición de algunos productos oxigenados. <sup>[22]</sup>

**✓ Relación de reactivos H<sub>2</sub>/CO**

El valor de la relación molar del hidrogeno y el monóxido de carbono dentro de la mezcla de reacción influye directamente en la selectividad de los productos así como también en su actividad. Por ejemplo, las condiciones óptimas de reacción para formar hidrocarburos de cadena larga como productos, implica una fracción molar del gas de síntesis que debería estar en un intervalo de 1,7 a 2,0 moles de hidrógeno por cada mol de CO. Esta relación es la proporción óptima para iniciar la propagación de la cadena alquílica sobre el catalizador. Una vez que el paso de propagación ha ocurrido, las variables de proceso restantes pueden ser modificadas para inducir la formación de diferentes productos. Así, la concentración de los reactivos puede ser variada para controlar la longitud de la cadena y controlar la naturaleza de los productos formados<sup>[17]</sup>.

**✓ Velocidad espacial**

Un incremento en la velocidad espacial (flujo volumétrico/densidad del catalizador) aumenta la productividad hacia los alcoholes a expensas de una disminución en la conversión de CO/H<sub>2</sub>. Cuando la reacción es parcial o totalmente controlada por la transferencia de masa, un incremento de la velocidad espacial favorecerá la transferencia de masa de los reactivos a la superficie de los sitios activos del catalizador favoreciendo las reacciones principales.<sup>[17]</sup>

**II.5.- Rutenio en la Síntesis Fischer-Tropsch**

Es bien conocido que los metales que poseen actividad hacia la SFT son los metales de transición de los grupos 8 - 10, entre los cuales destaca el rutenio que es el metal que se utilizará en este trabajo. En 1930 Pichler<sup>[16]</sup> comenzó los estudios de catalizadores de Ru que condujeran a la síntesis de ceras de un muy alto peso molecular.

Los catalizadores de rutenio son activos sobre un amplio intervalo de condiciones operacionales: temperaturas desde 100°C a 300°C y presiones de 1 a 2000 atm; la selectividad varía desde la producción de solo metano hasta “polimetilenos”. Observándose también que producto principal que contiene oxígeno es el agua.<sup>[16]</sup>

Se observa la producción de carbonilos de Ru a bajas temperaturas y altas presiones. Debido a que estos carbonilos no son catalizadores para la SFT, pero sí activos para reacciones de hidroformilación<sup>[25]</sup>, el diseño del proceso de estar enfocado a lograr bajas velocidad de formación de estos carbonilos. A continuación se muestra la naturaleza de estos carbonilos e hidrocarbonilos de Ru:

## **Capítulo II: Revisión Bibliográfica**

$\text{Ru}(\text{CO})_5$	Incoloros	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Anaranjado, rojo
$\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$		$\text{H}_4\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$	Amarillo anaranjado

Solubles en solventes orgánicos y agua

$[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_x$  amarillo-marrón a azul-verde

Insoluble

Los carbonilos de rutenio son producidos a partir de CO a 120°C y 50-100 atm (altas presiones); de cualquier manera, el tipo de carbonilo formado depende del catalizador y del pretratamiento. Por ejemplo, RuO<sub>2</sub> hidratado forma carbonilos mucho más rápido que el correspondiente anhidro y el óxido completamente reducido.

Ceras teniendo un peso molecular muy alto son producidas sobre Ru a bajas temperaturas a altas presiones; este proceso es llamado la síntesis de polimetileno (PMS) por sus siglas en inglés. Si bien catalizadores activos y selectivos pueden ser hechos de varias maneras, el catalizador más activo es un polvo de Ru obtenido por una reducción en hidrógeno de un polvo de RuO<sub>2</sub> anhidro. El polvo de RuO<sub>2</sub> fue hecho reduciendo una solución acuosa de K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> con metanol. El Ru reducido consistió de un poro relleno de partículas finas con un tamaño del cristal de 10-20 Å y un área superficial de 10-20 m<sup>2</sup>/g [24].

King sometió a pruebas un gran grupo de catalizadores de Ru soportados dentro de una mezcla (2H<sub>2</sub> + CO) a 4 atm [25]. Fueron utilizados diferentes soportes como alúmina, sílice y algunas zeolitas; el contenido de metal fue de 0,5-2,8%; y la dispersión 8-60%. Los productos de Ru 2,5% sobre sílice son mostrados en la tabla 3.

**Tabla 3.** Distribución de productos de catalizador 2,5% Ru/SiO<sub>2</sub>.

Productos	%mol		
	225°C	250°C	275°C
Metano	63	71	80,5
Etano	4,8	7,6	6,6
Etileno	1,3	0,3	0,1
Propano	3,4	6,6	5,1
Propileno	8,9	3,4	1,7
n-butano	4,1	4,1	2,5
Isobutano	0,0	0	0
1-buteno	7,8	1,6	0,3
Cis-2-buteno	0,9	1	0,8
Trans-2-buteno	1,7	1	0,7
Isobutileno	0	0	0,3
1,3-butadieno	0	0	0
n-pentano	4,1	3,4	1,4
Isopentano	0	0	0
Conversion CO %	3,1	12,9	17,6

Podemos observar en la tabla 3 la forma en que se distribuyen los productos con el catalizador empleado por King <sup>[25]</sup> 2,5% Ru/SiO<sub>2</sub>, este datos muestran grandes rendimientos hacia olefinas y parafinas de cadena recta a diferentes temperaturas, pero ninguno con cadena ramificada. Estos resultados muestran el carácter selectivo del catalizador hacia hidrocarburos sin ramificaciones. En cambio con soportes de sílice-alúmina se encontraron productos de cadena ramificada, (tabla 4). King sugirió que una isomerización subsecuente a la síntesis de los hidrocarburos ocurre en los sitios ácidos del soporte utilizado conduciendo a la formación de hidrocarburos ramificados.

**Tabla 4.** Producción de hidrocarburos de cadena ramificada.

Catalizador	iC <sub>4</sub> /n-C <sub>4</sub>	iC <sub>4</sub> /n-C <sub>4</sub>
1,8% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	11,9
2% Ru/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0,01	0,01
1,25% Ru/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0,06	0,34
2% Ru/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	0,16	0,57
<sup>b</sup> 10% SiO <sub>2</sub> , <sup>c</sup> 74% SiO <sub>2</sub> , <sup>d</sup> 85% SiO <sub>2</sub> <sup>[16]</sup>		

Kellner y Bell <sup>[26]</sup> encontraron que el acetaldehído fue el mayor producto oxigenado de la SFT sobre un catalizador de 1,2% Ru sobre sílice, y metanol el principal oxigenado sobre un catalizador 1% Ru sobre alúmina a 1 y 10 atm.

## II.6.- Alcoholes superiores como productos.

Por aproximadamente los últimos 15 años, ha habido una intensiva investigación centrada en el desarrollo de catalizadores activos y selectivos para mover la síntesis fuera del metanol y dirigirla hacia los alcoholes superiores como, alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente isobutanol. Los alcoholes resultantes pueden ser utilizados directamente como combustible, como aditivo de combustible para mejoramiento de octanaje y como un intermediario para formar otros aditivos para combustibles diferentes al metilterbutileter (MTBE) <sup>[27]</sup>. Si observamos en la tabla 5, es evidente que los alcoholes son combustibles de alto octanaje pero tienen pobres características de cetanos <sup>[27]</sup>.

**Tabla 5.** Propiedades selectas de combustibles oxigenados e hidrocarburos combustibles.

Oxigenado o combustible	Numero de octanos de mezcla	Número de cetanos	Punto de ebullición (°C)
Metanol	116	3,5	65
Etanol	113	8	78
i-propanol	108,5	-	82
n-butanol	87	25	118
i-butanol	102	13	108
t-butanol	101	-	83
DME	-	55-60	-25
DIPE	104,5	-	68
MIBE	64	53	58
MTBE	109	<10	55
ETBE	110	-	73
IPTBE	100,5	-	87
TAME	105	-	86
Butano	94	≈10	-0,5
Gasolina	87-95	-	38-204
Combustible Diesel	-	(40-60)	163-399

Comparado con el metanol la mezcla de alcoholes superiores tienen una presión de vapor más baja, mejor solubilidad con los hidrocarburos, mejora la tolerancia al agua, y generalmente mayor valor calorífico. Hay varios procesos que pueden ser usados para sintetizar mezclas de alcoholes a partir de CO y H<sub>2</sub>; isosíntesis, SFT, oxosíntesis que involucran la hidroformilación de olefinas y la homologación de metanol <sup>[12]</sup>.

Dependiendo de las condiciones de proceso y el catalizador usado, el metanol y CO<sub>2</sub> son típicamente los productos más abundantes. El primer paso en la síntesis de alcoholes superiores es la formación del enlace C-C por inserción del CO en la molécula de metanol. Los alcoholes lineales son producidos en pasos que involucran la

síntesis de metanol seguido por su sucesiva homologación a etanol, propanol, butanol, etc. El mecanismo para la síntesis de alcoholes envuelve una serie de numerosas reacciones complejas con múltiples caminos conduciendo a una variedad de productos que son consecuencias de restricciones cinéticas y termodinámicas. La reacción estequiométrica para la formación de alcoholes mostrada en la tabla 1 sugiere que la relación óptima entre los reactivos  $H_2/CO$  es igual a 2 ( $n=2$ ).

Similarmente a los otros procesos de conversión de gas de síntesis, uno de los aspectos más importantes de la síntesis de alcoholes superiores es remover el gran exceso de calor de la reacción para mantener el control de la temperatura del proceso, aumentar los rendimientos y minimizar la desactivación del catalizador debido a la sinterización. La síntesis de alcoholes superiores es llevada a cabo en reactores que son similares a los de procesos de metanol y de síntesis Fischer-Tropsch. De hecho, hasta la fecha catalizadores modificados para metanol y SFT han sido los más efectivos en la producción de mezclas de alcoholes superiores.

Mientras otros procesos de gas de síntesis a líquidos han sido comercializados, el éxito comercial de la síntesis de alcoholes superiores ha sido limitado debido a la pobre selectividad y bajos rendimientos de los productos. Catalizadores modificados para SFT o síntesis de metanol pueden ser promovidos con metales alcalinos para cambiar el curso de los productos hacia alcoholes superiores<sup>[12]</sup>.

Las propiedades indeseables de la utilización de metanol como un aditivo de la gasolina incluye; alta volatilidad, tendencia a la separación de fases cuando el agua está presente, e incompatibilidad con ciertos sistemas componentes de los motores de combustión. Usando mezclas de alcoholes, conteniendo metanol y alcoholes

superiores, se evitan estos problemas. También cuando es usado como un sustituto del diesel a niveles del 20-30% de alcoholes superiores, el valor calorífico, propiedades de lubricación y propiedades de ignición son mejoradas comparadas con metanol puro <sup>[12]</sup>.

La formación de metanol es favorecida a bajas temperaturas y altas presiones <sup>[28]</sup>. A altas presiones, la síntesis de alcoholes superiores incrementa así como la temperatura es incrementada a expensas de la formación de la formación de metanol y minimización de la formación de hidrocarburos. En general las condiciones de reacción para la síntesis de alcoholes superiores son más severas que aquellas para la producción de metanol.

La reacción de desplazamiento del gas de agua juega un papel importante y, dependiendo de la actividad, algunas deshidrataciones químicas de los alcoholes pueden emprenderse *in situ* para producir, ésteres y éteres <sup>[28]</sup>. Reacciones secundarias también pueden producir hidrocarburos incluyendo aldehídos y cetonas, también grandes cantidades de metano son formadas en la síntesis de alcoholes <sup>[29]</sup>.

### **II.7.- Nanotecnología en catálisis heterogénea**

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad a la cual un sistema químico se acerca al equilibrio, sin ser consumido en el proceso <sup>[30]</sup>. Un nanocatalizador es aquel catalizador con dimensiones que están por el orden de los nanómetros y que

tienen gran área específica. Estos materiales presentan una microestructura con un tamaño de cristal menor de 100 nm.

El desarrollo de nuevos catalizadores basados en nanopartículas de metales ha resultado de gran interés en el ámbito científico. Sus propiedades catalíticas y químicas están fuertemente relacionadas al tamaño de partícula. Sin embargo, deben usarse generalmente agentes estabilizadores para evitar aglomeraciones de las partículas metálicas, aunque el tipo de estabilizador puede también afectar en cierta medida su comportamiento catalítico.

En las reacciones que ocurren sobre la superficie de un catalizador, los compuestos de partida son primero adsorbidos por el catalizador, después de lo cual ellos migran y reaccionan y, finalmente, los productos son desorbidos. La eficiencia del catalizador está determinada por la coordinación de todas las fases en el proceso, aunque las reacciones elementales pueden depender del tamaño de la partícula metálica en diferentes maneras. Para un entendimiento mas profundo de la actividad catalítica, es necesario conocer el número de especies adsorbidas y el número de átomos metálicos que toman parte en el proceso catalítico. Una de las consideraciones para el estudio de la actividad catalítica, consiste en la deposición de las partículas metálicas en películas delgadas de diferentes óxidos <sup>[31]</sup>.

Existen 4 métodos principales para la preparación de catalizadores nanoestructurados, el primero de ellos consta en la preparación de un precursor de gran tamaño como por ejemplo un complejo inorgánico u organometálico el cual es incorporado al soporte por el método de impregnación incipiente o también llamado incorporación directa. El propósito de utilizar este tipo de precursor es de aumentar la dispersión de la fase metálica sobre la superficie del soporte y también de lograr un tamaño de partícula pequeño. Aunque el uso de este método, en algunos casos, puede conducir a un crecimiento incontrolado de las nanopartículas del metal dentro de los poros del soporte así favoreciendo la sinterización de las partículas.

Un segundo método de preparación de este tipo de catalizadores es por medio de la descomposición de complejos organometálicos del metal activo a temperatura ambiente, depositando de esta manera las partículas metálicas en la superficie del soporte. Así se espera obtener una buena dispersión de las partículas metálicas debido a la remoción de los ligandos del complejo. Este método tiene algunas variantes en las cuales podemos destacar la descomposición seca y la descomposición húmeda, las cuales se refieren a la manera en la que se realiza la reducción de los ligandos contenidos en el complejo. Otro método utilizado frecuentemente es la preparación de nanopartículas con tecnología ultrasónica. Este método consiste en incorporación de la sal precursor catalítico al soporte bajo un ambiente de ultrasonido, obteniéndose así un catalizador altamente homogéneo y disperso <sup>[32]</sup>.

El cuarto método se basa en la síntesis micelar reversa de nanopartículas del metal activo, el cual consiste en la deposición de partículas metálicas desde el núcleo acuoso de una micro emulsión sobre la superficie de un portador adecuado, siendo esta la etapa crucial en este tipo de preparación de catalizadores metálicos soportados. Los parámetros de las micro emulsiones y la concentración del precursor metálico en la fase acuosa puede ser usado para obtener tamaño de partículas de metal pequeñas y una distribución estrecha de tamaño <sup>[33]</sup>.

**Capitulo III- Antecedentes****III.1.-Catalizadores en base a diversos metales de transición para síntesis de alcoholes superiores.**

Los catalizadores que actualmente muestran actividad para la síntesis de alcoholes, generalmente, son los metales de transición de los grupos 8, 9 y 10 y algunos metales del grupo 11 como el cobre. También se ha utilizado metales como el molibdeno dopados con metales alcalinos específicamente potasio. También podemos encontrar sistemas catalíticos conformados por varios metales de transición.

Zhong y colaboradores<sup>[34]</sup>, utilizaron catalizadores de molibdeno soportados sobre carbón activado en forma de óxido y de sulfuro de molibdeno, para la síntesis de alcoholes. Para el óxido de molibdeno fueron utilizadas impregnaciones sucesivas de soluciones de  $K_2CO_3$  y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, respectivamente, luego las muestras fueron pretratadas mediante procesos de calcinación para el óxido y de sulfuración mediante un tratamiento térmico del óxido precursor con un flujo de  $CS_2/H_2$  gas para las muestras sulfuradas. Se observó que mientras incrementa la cantidad de óxido de molibdeno la conversión aumenta, así como también la selectividad hacia los alcoholes superiores. También se encontró que para muestras con cantidades bajas de Mo la relación  $C_1OH/C_{2+}OH$  en los productos es mas alta, debido a que la secuencia de impregnación de primero el K y después el Mo, lo cual lleva a una interacción incompleta entre el Mo y el K. La mejora en la interacción K-Mo con el incremento en la cantidad de Mo, permite que la relación  $C_1OH/C_{2+}OH$  disminuya. La sustitución de enlaces O-S que toma lugar después del proceso de sulfuración, da origen a una alta dispersión del Mo en forma de pequeñas partículas tridimensionales.

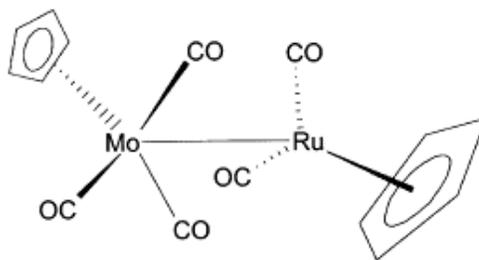
Estudios recientes se han sido enfocados sobre el efecto de metales alcalinos en la formación de la fase activa de los catalizadores soportados. Aquino y colaboradores<sup>[35]</sup>, estudiaron el efecto de diferentes metales alcalinos sobre catalizadores basados en cobalto y cobre para la síntesis de alcoholes superiores a 50 bar de presión de gas de síntesis. Los sólidos fueron preparados por coprecipitación continua de carbonato de sodio con soluciones de nitratos de metales (Al-Co, Al-Cu o Al-Co-Cu) promovidos con sales de metales alcalinos mediante incorporación por impregnación seca. Las pruebas catalíticas en la hidrogenación de CO con H<sub>2</sub> evidenciaron que el catalizador Al-Co-Cu-Li es más selectivo hacia los alcoholes superiores y más estables a lo largo de la reacción mientras que el catalizador de Al-Co-Cu-Na es altamente selectivo para alcoholes superiores solo en el comienzo de la reacción mostrando una alta productividad. La adición de iones de metales alcalinos, tales como Cs<sup>+</sup> y de K<sup>+</sup> reduce drásticamente la producción de alcanos, alquenos, metanol y de alcoholes superiores, y esta disminución de la eficiencia se explica débil interacción directa entre estos iones alcalinos con la molécula de CO, ya que ellos son catalogados como los ácidos Lewis más débiles con respecto a los iones Li<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>.

Se ha reportado<sup>[36]</sup>, que el carburo de molibdeno exhibe actividad para la síntesis de hidrocarburos a partir de monóxido de carbono y de hidrógeno a presión atmosférica. La promoción del carburo de molibdeno con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ha sido empleada para mejorar sustancialmente la selectividad de los alcoholes lineales C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>. Xiang y colaboradores<sup>[37]</sup>, prepararon catalizadores en base a carburo de molibdeno promovido por cobalto y potasio, exhibiendo una alta actividad catalítica y selectividad para C<sub>2+</sub>OH. Estos autores reportaron el efecto de la relación molar Co/Mo en el catalizador sobre el desempeño en la síntesis de alcoholes superiores observándose que la mejor relación molar es de 1/8-1/6. También se observó que el promotor Co ejerce una fuerte promoción en el crecimiento de la cadena carbonada, especialmente para la etapa de producción de C<sub>1</sub>OH a C<sub>2</sub>OH. Esta actividad mostrada es debido a la fuerte interacción

sinérgica entre el Co y el Mo y que depende fuertemente de la relación Co/Mo. Las fases formadas  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$  y  $\text{Co}_2\text{C}$  sobre el catalizador  $\text{K}/\text{Mo}_2\text{C}$  promovido con Co pudieran ser las responsables por la alta actividad hacia los alcoholes superiores y la síntesis de hidrocarburos, respectivamente.

Xiang y colaboradores <sup>[38]</sup>, investigaron el desempeño de catalizadores también de carburo de molibdeno dopados con potasio y níquel en la hidrogenación de monóxido de carbono, obteniendo como producto fundamentalmente hidrocarburos, y solo unos cuantos alcoholes fueron obtenidos. La promoción con potasio resultó en un notable cambio de selectividad de hidrocarburos a alcoholes sobre  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ . El catalizador  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  dopado por  $\text{K}^+$  y  $\text{Ni}^+$  mostró una alta actividad y selectividad por la síntesis de mezcla de alcoholes. El promotor  $\text{Ni}^+$  promueve el mejoramiento de la propagación de la cadena para producir alcoholes especialmente para el paso de  $\text{C}_1\text{OH}$  a  $\text{C}_2\text{OH}$ . Para el catalizador  $\text{K}/\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  la formación de la fase “K-Mo-C” fue considerada por los autores como los sitios activos para la síntesis de alcoholes, la cual ejerció una función predominante en la propagación de toda la cadena para producir alcoholes especialmente para  $\text{C}_1\text{OH}-\text{C}_2\text{OH}$ . En comparación con los catalizadores de  $\text{K}/\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  y  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  el promotor  $\text{Ni}^+$ , no cambió el mecanismo de reacción para producir hidrocarburos y alcoholes, y mejoró la habilidad de formación de alcoholes e hidrocarburos simultáneamente; sin embargo, éste ejerció una función inclusive mejor sobre la propagación de la cadena entera para producir alcoholes especialmente. Los autores le atribuyeron la formación de alcoholes a la presencia de especies de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ , mientras que la formación de hidrocarburos fue asociada con la presencia de especies de  $\text{Mo}^{\text{II}}$  sobre la superficie del catalizador.

Pinto y colaboradores <sup>[39]</sup>, utilizaron complejos precursores mono- y heterobimetálicos para preparar catalizadores activos para hidrodesulfuración, los cuales fueron soportados sobre alúmina. La mayor actividad catalítica fue alcanzada con el catalizador preparado a partir del complejo organometálico binuclear (figura 8). Los autores sugirieron que el enlace directo rutenio-molibdeno en la estructura del catalizador favoreció la formación de fase superficial altamente activa.



**Figura 8.** Estructura de precursor catalítico heterobinuclear <sup>[39]</sup>.

### **III.2.- Catalizadores en base a rutenio soportado para la síntesis de alcoholes superiores.**

El rutenio es uno de los metales que presenta una de las más altas actividades en la síntesis Fischer-Tropsch, produciendo principalmente hidrocarburos de alto peso molecular. Estos catalizadores en base a rutenio pueden estar combinados con otros metales que actúen como promotores los cuales son capaces de modificar este comportamiento típico del Ru produciendo catalizadores con selectividad hacia la producción de alcoholes superiores. También se han estudiado sistemas en los cuales el rutenio actúa como promotor cambiando la selectividad de la reacción hacia la formación de alcoholes.

En un trabajo publicado por nuestro grupo <sup>[43]</sup>, se realizaron investigaciones sobre la hidrogenación de CO sobre catalizadores bimetálicos de Ru-Mo/SiO<sub>2</sub> variando el contenido de Mo en; 1,3 y 5% y con un contenido de Ru fijo de 3%, también estudiaron el efecto del orden de impregnación. Con estos tipos de catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO, la formación de oxigenados ocurrió a bajos contenidos de Mo, pero esta tendencia fue eliminada a medida que se incrementó la concentración de Mo. Cuando la sal de molibdeno se añadía primero al soporte, la formación de oxigenados fue mayor y no disminuyó significativamente con el aumento del contenido de Mo. El catalizador con un contenido de Ru (3%) y Mo (1%), produjo la mayor proporción de productos oxigenados. Estos resultados concuerdan con lo mostrado por Inoue y colaboradores<sup>[44]</sup>, quien concluyó que la interacción rutenio–molibdeno era la responsable de la selectividad de la reacción de hidrogenación de CO hacia la producción de alcoholes.

Griboval y colaboradores <sup>[40]</sup>, investigaron sobre catalizadores con cantidades de Co y Ru dispersos sobre carburo de molibdeno, para la reacción de Fischer-Tropsch y comparándolos con el desempeño del Mo<sub>2</sub>C solo. Los catalizadores fueron obtenidos por impregnación del carburo de molibdeno con una solución acuosa de cloruro de rutenio y de nitrato de cobalto, respectivamente. Encontrando que el Mo<sub>2</sub>C por si solo arroja como productos mayoritarios hidrocarburos livianos, alcoholes y CO<sub>2</sub>, encontrándose que esta distribución de productos concuerda con el modelo anteriormente explicado de Schulz-Flory\*. La adición de Co y de Ru incrementó la actividad hacia la hidrogenación de CO, siguiendo este orden descrito por los autores; Mo<sub>2</sub>C < Ru/Mo<sub>2</sub>C < Co/Mo<sub>2</sub>C. Comparado con la selectividad del caso base Mo<sub>2</sub>C, la adición de Ru disminuye la producción de alcohol mientras que la adición de Co incrementa la formación de hidrocarburos ligeros, pero este catalizador no mostró consistencia con la ecuación de distribución de Schulz-Flory.

En 2006 Griboval y colaboradores <sup>[41]</sup>, realizaron estudios de la actividad de catalizadores hacia la síntesis Fischer-Tropsch conteniendo Ru y Co pero esta vez utilizando como soporte carburo de tungsteno WC. Estos catalizadores fueron preparados con un contenido nominal de Co o Ru de 1%, los soportes fueron preparados de forma tal que M/WC(X) (M=Co,Ru; X=A,B), donde A significa un carburo de tungsteno protegido por carbón libre y B es un WC limpio. Encontrando que el catalizador WC(A) produjo principalmente hidrocarburos pero también 20-30% de alcoholes mientras que el catalizador WC(B) mostro actividad solo hacia alcanos lineales. Aspecto resaltante en la dispersión de los metales  $\text{Co}^0$  y  $\text{Ru}^0$  sobre las superficies de los carburos es que en el catalizador WC(B) tanto el cobalto como el rutenio mejoraron su dispersión con respecto a WC(A), una consecuencia directa de esto es que el catalizador Co/WC(B) tuvo una mejor actividad que el Co/WC(A). Según Griboval, la interacción Ru-W de tipo aleación puede ser la responsable de no observar una mejor actividad para Ru/WC(B). Por lo contrario la adición de Ru sobre WC(A) incrementó altamente la actividad y la producción de hidrocarburos pesados. Este efecto no se observo con los catalizadores conteniendo cobalto, esto puede atribuirse a una mejor dispersión del rutenio sobre una superficie polimérica de carburo de tungsteno, esto es confirmado por los análisis de XPS realizados por los autores. La notable diferencia en la selectividad entre WC(A) y WC(B) es que en WC(A) ocurre la producción de alcoholes, metanol y en una menor extensión etanol y propanol son formados sobre WC(A). Esto es probablemente por la presencia de tungsteno metálico, el cual es bien conocido por disociar la molécula de CO y capaz de hidrogenolizar los alcoholes.

Pérez Zurita y colaboradores <sup>[42]</sup>, utilizaron catalizadores basados solamente en rutenio soportado sobre diversos óxidos sencillos, para estudiar su reactividad hacia la reacción con gas de síntesis, y también determinar el efecto de la interacción con el soporte en la producción de alcoholes superiores. Utilizaron óxidos con varios grados de acidez/reducibilidad como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  y usando alúmina como referencia. Los análisis de XPS y TGA indicaron que sobre los soportes estudiados una reducción parcial a varios puntos fue alcanzada. La reducción para estos soportes fue muy diferente, mientras que para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  la reducción no fue observada, para  $\text{WO}_3$  fue escasamente reducido. Siendo  $\text{MoO}_3$  el soporte con mayor reducibilidad. Las pruebas catalíticas indicaron que la selectividad hacia los productos oxigenados pareciese estar ligada a la reducibilidad de los soportes, puesto que con óxidos no fácilmente reducibles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) la producción de alcoholes fue muy baja, mientras que una alta selectividad fue obtenida sobre  $\text{WO}_3$  y especialmente sobre  $\text{MoO}_3$ .

### **III.3.- Catalizadores nanoestructurados en base a rutenio soportado.**

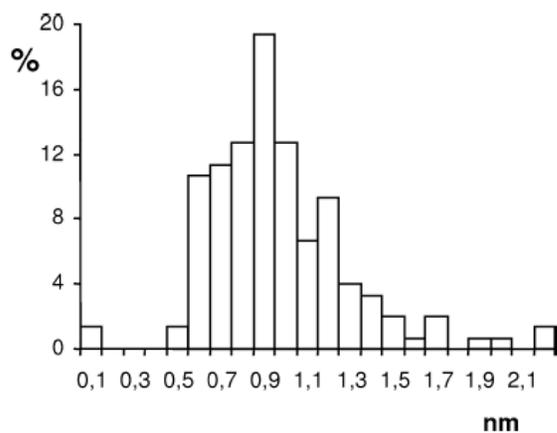
El efecto de la preparación de los catalizadores nanoestructurados ha sido estudiado ampliamente, debido al gran efecto que esta tiene sobre el desempeño de los catalizadores. Muchos han sido los esfuerzos para preparar catalizadores con un alto nivel de dispersión de los sitios activos lo cual mejora la actividad. Una técnica utilizada para lograr una alta dispersión del metal sobre la superficie del soporte ha sido la generación de partículas metálicas con un tamaño promedio lo suficientemente pequeño como para lograr la dispersión requerida y así ser empleadas para diferentes reacciones y la obtención de múltiples productos. El área de las nanopartículas ha sido de reciente estudio por lo que todavía están en evaluación una serie de métodos de

preparación, la estabilidad de dichas nanoestructuras así como también sus características.

Uno de estos estudios ha sido publicado por Hulea y colaboradores <sup>[45]</sup>, quienes reportan un método eficiente para la preparación de nanopartículas de rutenio bastante dispersas dentro de una sílice porosa (MTS). Este método está basado en un enfoque organometálico que consiste en una suave descomposición del complejo Ru (COD)(COT), (COD=  $\eta^4$ -cicloocta-1,5-dieno; COT=  $\eta^6$ -cicloocta-1,3,5-trieno) introducido dentro de la estructura de la sílice porosa. Diferentes procedimientos de descomposición del agente precursor, variación de las cantidades de metal y del tamaño de poro de la sílice fueron objeto de este estudio para determinar los parámetros que promovían la localización, tamaño y dispersión de las nanopartículas. La gran ventaja de este método se encuentra en la ausencia de sinterización de partículas debido a la reducción de Ru a temperatura ambiente y la estabilización de estas nanopartículas por un tamaño de poro adecuado.

Bianchini y colaboradores <sup>[46]</sup>, prepararon catalizadores nanoestructurados en base a rutenio soportado sobre sílice para realizar estudios de reacciones de hidrogenación de varios heterociclos. Los autores prepararon las nanopartículas de rutenio altamente dispersas por tratamiento de calcinación/reducción de un complejo de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  soportado sobre sílice mesoporosa (Davison 62). Para esto una solución de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en diclorometano anhidro fue añadido a la sílice bajo atmósfera de argón, la mezcla resultante fue agitada por 5 horas a temperatura ambiente. Después que el solvente fue evaporado al vacío el sólido  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$  fue secado también bajo vacío. Este sólido se mantuvo en flujo de oxígeno a 200°C por 1 hora, y después de enfriarse a temperatura ambiente fue sometido a un tratamiento de reducción con un flujo de  $\text{H}_2$  a 220°C por 1 hora. Este tratamiento empleado por Bianchini y colaboradores produjo una

fase de Ru(0) altamente dispersa libre de cualquier residuo orgánico o inorgánico, esto fue confirmado por análisis de HRTEM (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución). Los resultados obtenidos mostraron una dispersión de partícula uniforme con una distribución de tamaño de partícula estrecha centrada alrededor de 1nm (ver figura 9).



**Figura 9.** Histograma de la distribución del tamaño de partículas de Ru para Ru(0)/SiO<sub>2</sub> [46].

## Objetivos

### Objetivo General:

- ✓ Producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis mediante la Síntesis Fischer-Tropsch, haciendo uso de catalizadores nanoestructurados de rutenio y de rutenio-molibdeno soportados sobre sílice y alúmina.

### Objetivos específicos:

- ✓ Preparación de catalizadores de referencia en base a rutenio soportados sobre sílice y alúmina usando el método de impregnación por humedad incipiente usando como sal precursora  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Preparación de catalizadores nanoestructurados en base a rutenio y rutenio-molibdeno a partir de complejos organometálicos de estos metales utilizando dos métodos de preparación, descomposición suave e impregnación incipiente.
- ✓ Caracterización de los catalizadores preparados mediante diferentes técnicas, tales como: difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, área específica, análisis químico, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de transmisión.
- ✓ Estudio del efecto promotor del molibdeno sobre los catalizadores de rutenio.
- ✓ Estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores preparados en la reacción de Síntesis Fischer-Tropsch.

## **Capitulo IV. Metodología Experimental.**

### **IV.1.- Preparación de Catalizadores.**

La preparación de los catalizadores se realizó empleando los siguientes métodos:

**1.1.-** Descomposición suave de complejos organometálicos (n1).

**1.2.-** Impregnación por humedad incipiente de complejos organometálicos (n2).

**1.1.-** Preparación de catalizadores nanoestructurados.

Para la preparación de estos catalizadores se empleó la descomposición suave de complejos organometálicos. En este método la incorporación del metal al soporte (Alúmina) se realizó utilizando una solución del complejo [Ru(COD)(COT)]. Para la obtención del precursor Ru(COD)(COT) se siguió el procedimiento descrito a continuación:

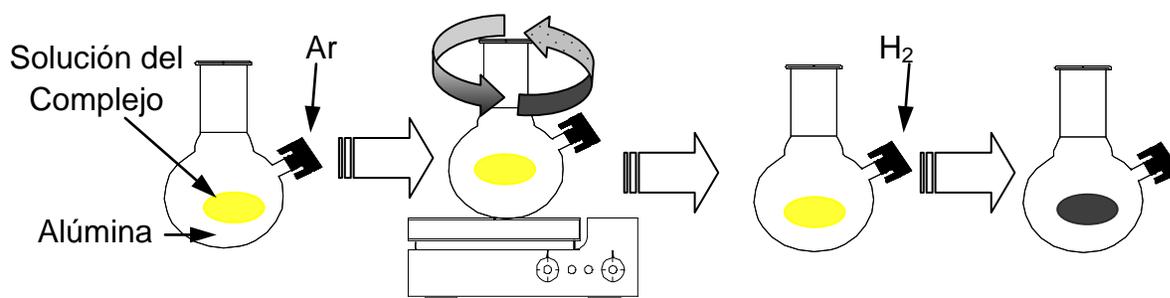
**1.1.a.- Síntesis del complejo organometálico [Ru(COD)(COT)].**

Se destiló 1,5-ciclooctadieno ( $C_8H_{12}$ ) bajo atmósfera de argón con el objeto de despojarlo de la humedad presente en el mismo. El ciclooctadieno obtenido se eluyó en una columna de sílice desoxigenada y seca (5 cm de altura), para separarlo de residuos de otros hidrocarburos presentes.

Posteriormente en un balón bajo atmósfera inerte se mezclaron aproximadamente 1 g de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  (Strem Chemicals) con 30 mL de ciclooctadieno, 10 mL de etanol y por último se agregó zinc en polvo seco y desoxigenado el cual actúa como catalizador. La mezcla se mantiene en agitación por 24 h. Luego de terminada la reacción se filtra la solución, se extrae el complejo con hexano y se evapora el solvente bajo vacío para así obtener el complejo Ru(COD)(COT).

### 1.1.b.- Incorporación del complejo al soporte.

Una solución de Ru(COD)(COT) en tetrahidrofurano seco y libre de oxígeno se añadió al soporte a temperatura ambiente. La suspensión resultante se agita por 8 horas bajo argón y luego, el complejo se reduce bajo H<sub>2</sub> por 8 horas a temperatura ambiente (ver esquema figura 10).



**Figura 10.** Esquema de descomposición suave.

### 1.2.- Método de impregnación por humedad incipiente de complejos organometálicos.

La preparación de estos catalizadores consistió en incorporar el precursor catalítico del metal al soporte (alúmina). Para llevar a cabo este método de preparación propuesto inicialmente se determinó el volumen necesario para humedecer el soporte sin llegar a tener un exceso de solvente (tetrahidrofurano). Este volumen es medido y es específico para el soporte, obteniéndose la relación de volumen por gramo de soporte. Posteriormente se procedió a disolver una cierta cantidad de los precursores catalíticos en el volumen determinado; Ru(COD)(COT) [(COD=  $\eta^4$ -cicloota-1,5-dieno; COT=  $\eta^6$ -

cicloota-1,3,5,triene)] y  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  [acac = acetilacetato], esta solución se agregó uniformemente al soporte de manera que todo el sólido se impregne.

Por último se evaporó el solvente a temperatura ambiente y el sólido resultante se secó a  $110^\circ\text{C}$  por 14 horas.

También se prepararon dos catalizadores de referencia utilizando como sal precursora  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals) y como soporte (alúmina y sílice). Todos los catalizadores se prepararon con una carga metálica nominal del 2%.

### **1.3.- Promoción de los catalizadores con molibdeno.**

La incorporación del promotor molibdeno se realizó de dos maneras:

#### **1.3.1- Impregnación por humedad incipiente (método convencional)**

Esta preparación se llevó a cabo impregnando de la manera descrita en 1.2 un catalizador con el rutenio ya incorporado, utilizando como precursor heptamolibdato de amonio ( $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Después el sólido resultante se secó a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas con la finalidad de obtener el sólido con ambos metales incorporados.

#### **1.3.2.- Mediante la síntesis de un complejo mixto Ru-Mo.**

Se sintetizó un complejo bimetalico heteronuclear de rutenio y molibdeno (figura 8) utilizando la ruta sintética descrita por Hulea<sup>[48]</sup> y que se muestra a continuación.

#### **Capítulo IV: Metodología Experimental**

---

- a) A una solución del dímero de rutenio  $[(C_5H_5)Ru(CO)_2]_2$ , en diclorometano se agregó una solución de bromo en diclorometano. La mezcla se agitó por 45 minutos y posteriormente se evaporó el solvente bajo presión reducida obteniéndose el complejo  $(C_5H_5)Ru(CO)_2Br$  (complejo A).
- b) Por otra parte, se preparó el complejo  $(C_5H_5)Mo(CO)_3Na$  a partir de una solución de ciclopentadienilo de sodio en THF con  $Mo(CO)_6$ , bajo reflujo por 12 horas. Al término de la reacción el solvente se removió bajo vacío, obteniéndose el mencionado complejo (B).
- c) Posteriormente a una solución del complejo A en THF y a temperatura ambiente, se añadió gota a gota una solución del complejo B en THF. Después de 6 horas de reflujo, la mezcla se concentró y se separó en sus componentes mediante una columna cromatográfica, obteniéndose así el complejo mixto  $Cp(CO)_3Mo-Ru(CO)_2Cp$ .
- d) Por último se impregnó una solución del complejo mixto en hexano sobre  $Al_2O_3$ . Esta mezcla se mantuvo en contacto por una noche bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Después de la impregnación, el recipiente y su contenido se calentó en un baño de agua a  $50^\circ C$  hasta la evaporación total del solvente. El sólido resultante se calentó a  $150^\circ C$  por 1 hora bajo atmósfera de hidrógeno con la finalidad de remover los ligandos, para obtener el catalizador de "Ru-Mo".

#### 1.4.- Pretratamiento de Catalizadores.

Los catalizadores preparados por el método de impregnación incipiente utilizados como referencia fueron tratados antes de la prueba catalítica por dos diferentes procesos para estudiar el efecto del pretratamiento:

- A. Calcinación:** una muestra del sólido seco ( $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$ ) fue colocado en un reactor de vidrio y tratado con un flujo de aire de 50 mL/min a una temperatura de 350°C por 3 horas.
- B. Tratamiento con  $\text{N}_2$ :** otra muestra del sólido seco ( $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$ ) fue colocado en un reactor de vidrio y tratado con un flujo de nitrógeno de alta pureza a 50 mL/min a 350°C por 3 horas.

**Tabla 6.** Catalizadores Preparados.

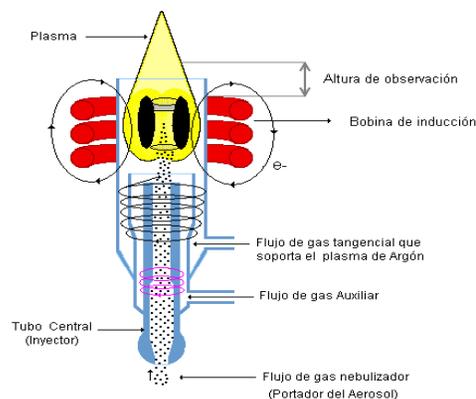
Nomenclatura de catalizadores	Pretratamiento
$\text{Ru}/\text{SiO}_2$	Tratamiento con $\text{N}_2$ (A)
$\text{Ru}/\text{SiO}_2$	Calcinado (B)
$\text{Ru}/\text{SiO}_2$	Sin pretratar
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Tratamiento con $\text{N}_2$ (A)
RuCODCOT n1	Sin pretratar
RuCODCOT n2	Tratamiento con $\text{N}_2$ (A)
$\text{Ru}(\text{acac})_3$ n2	Tratamiento con $\text{N}_2$ (A)
$\text{RuMo}(\text{RuCODCOTn1})$	Tratamiento con $\text{N}_2$ (A)
Ru-Mo	Sin pretratar

## IV.2.- Caracterización de los catalizadores.

### 2.1.- Análisis químico. Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (AES-ICP).

Todos los catalizadores fueron analizados por espectroscopia de emisión atómica por plasma, con el objeto de determinar el contenido metálico. Esta técnica <sup>[49]</sup> se fundamenta en analizar la radiación ultravioleta-visible característica de cada elemento químico, emitida durante su relajación tras haber sido excitado en un plasma, que no es más que un gas ionizado (generalmente Ar) altamente energético. La temperatura de atomización característica de atomizador ICP es (4000-6000) °C.

La fuente de plasma de acoplamiento inductivo se denomina antorcha (ver figura 10). Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen tres corrientes de argón. El diámetro del tubo más grande es de aproximadamente 2,5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción, refrigerada por agua, que está alimentada por un generador de radiofrecuencia, capaz de producir una potencia de 0,5 a 2 KW a unos 27 o 41 MHz.



**Figura 11.** Esquema de la antorcha de plasma inductivamente acoplado.

**2.2.- Fisorción de Nitrógeno (medición de áreas específicas) <sup>[50]</sup>.**

La técnica de fisorción de gases se utilizó principalmente para la determinación de áreas específicas. La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

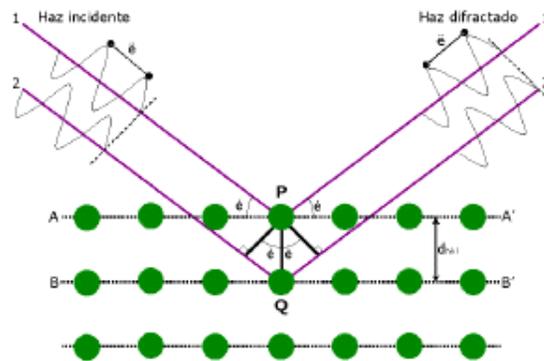
Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

El método utilizado para la determinación de las áreas específicas fue el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. Esta teoría se basa en la desarrollada por Langmuir y extendida a la formación de multicapas, además contando con ciertas consideraciones como; no existen sitios preferenciales de adsorción, no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y por último las fuerzas de condensación son activas en la adsorción, teniendo en cuenta lo antes expuesto el método de cálculo se basó en la forma linealizada de la isoterma de BET representada por la ecuación (3).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec.3})$$

### 2.3.- Difracción de rayos X (DRX) <sup>[51]</sup>.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia de un haz de rayos X, con un determinado ángulo  $\theta$  sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$  (figura12).



**Figura 12.** Interacción Radiación-muestra.

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizó los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

Para la determinación del tamaño promedio del cristal se utilizó como base de cálculo la ecuación de Sherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180^\circ}{B \cdot \cos \theta \cdot \pi} \quad (\text{Ec.4})$$

En donde; K: Constante de Sherrer (0,9 - 1).

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación.

B: Ancho a la altura media del pico de difracción.

$\theta$ : Ángulo del pico de difracción.

#### **2.4.- Análisis Termogravimétrico (ATG) <sup>[50]</sup>.**

Esta técnica se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función que permite diferenciar con más claridad dichas etapas. Nuestro principal interés en este análisis es el de evaluar la descomposición de los precursores catalíticos en los catalizadores convencionales preparados a partir de RuCl<sub>3</sub>.

### **2.5.- Reducción a Temperatura Programada (RTP) <sup>[50]</sup>.**

La reducción a temperatura programada es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H<sub>2</sub> sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que generalmente es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que éste es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas.

El procedimiento que se empleó para la realización de estos análisis fue el siguiente: se pesó una cantidad aproximadamente de 80 mg del catalizador, este se colocó dentro de un reactor de cuarzo y se conectó al equipo, a continuación se hizo circular la mezcla reactiva (5% H<sub>2</sub> en Ar), y el reactor se calentó linealmente a una velocidad de 10°C/min hasta 1000°C. La cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción se determinó por diferencia de su concentración en la mezcla antes y después de la reacción mediante un detector de conductividad térmica.

### **2.6.- Microscopia Electrónica de Trasmisión (MET).**

Hoy en día la Microscopía Electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. La Microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío así el conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

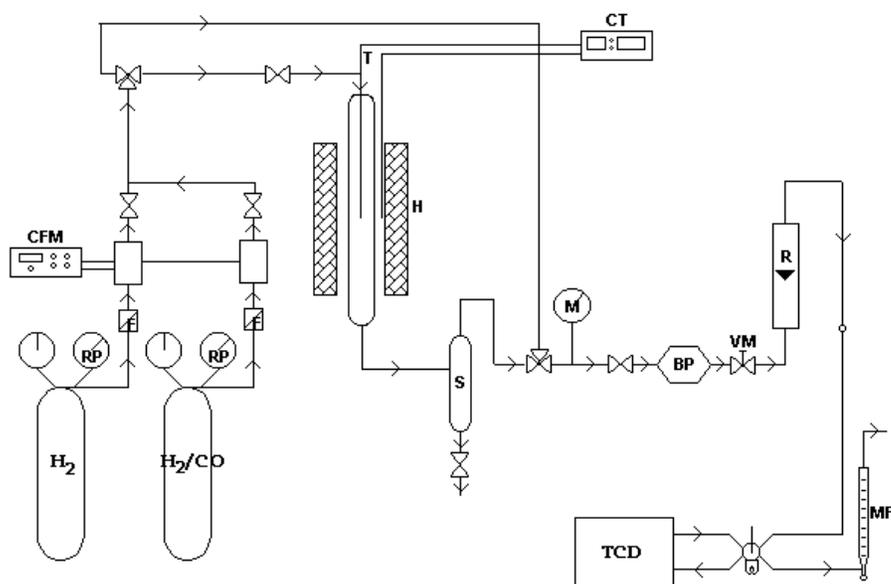
Con la información de este análisis se puede evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120.000 aumentos sobre la muestra, y una de la mas importante es la medida de longitudes nanométricas también permite evaluar el grado de cristalinidad y morfología entre otras características.

### **IV.3.- Pruebas Catalíticas.**

#### **3.1.- Unidad de Reacción de Hidrogenación de Monóxido de carbono.**

Las pruebas catalíticas de los sólidos preparados se realizaron en una unidad experimental de hidrogenación de CO, la cual consta con gases de alimentación, controladores de flujo másico, manómetro de alta presión, reactor tubular de flujo continuo de lecho fijo, horno calefactor, separador flash, válvula de control de presión (Back pressure), y un sistema de análisis en línea por cromatografía de gases.

La alimentación del sistema consta de una mezcla de H<sub>2</sub> y CO los cuales recorren tuberías de 1/8" y de 1/4", hacia el controlador de flujo másico que regula el flujo dentro del sistema, seguidamente los gases pasan al reactor de lecho fijo el cual esta constituido por un tubo de acero inoxidable de 33 cm de largo y 0,94 cm de diámetro interno, el reactor se encuentra dentro de un horno el cual posee un controlador de temperatura y esta provisto de termocuplas de Ni-NiCr, una que registra la temperatura del horno y otra termocupla que registra la temperatura del lecho catalítico dentro del reactor. Los gases efluentes del reactor se encuentran con un separador el cual es enfriado a una temperatura de 2°C, los gases no condensables siguen las tuberías que los llevan a un cromatógrafo conectado en línea para analizar los gases permanentes de la reacción. La presión del sistema es controlado por la válvula Back pressure que se encuentra después del separador frio. La unidad de reacción se puede apreciar en la figura 13.



**F:** filtro

**MF:** medidor de flujo

**CG:** cromatógrafo de gases

**TCD:** detector de conductividad térmica

**M:** manómetro

**CFM:** controlador de flujo másico

**VM:** válvula micrométrica

**P:** purificador de gas

**RP:** regulador de presión

**R:** rotámetro

**BP:** válvula back pressure

**S:** separador

**T:** termocupla

**CT:** controlador de temperatura

**Figura 13.** Esquema de la unidad de reacción para las pruebas catalíticas. <sup>[15]</sup>

### 3.2.- Condiciones de reacción <sup>[15]</sup>

Las pruebas catalíticas se realizaron bajo las siguientes condiciones: 750 psi, 275-300 °C, empleando generalmente 0.3 g del catalizador.

El procedimiento para iniciar las pruebas catalíticas fue el siguiente: se admite Hidrógeno a la unidad cerrando la válvula "back pressure" para incrementar la presión dentro del sistema. Simultáneamente, se activa el programa del controlador de temperatura para calentar el horno a la temperatura de reacción ( $T=275^{\circ}\text{C}$ ) por un período de tiempo (50 min) similar al necesario para alcanzar la condición de presión deseada ( $P=750$  psi). Posteriormente cuando se alcanzan las condiciones de presión y temperatura de operación, se cierra el suministro de hidrogeno y se abre el de gas de síntesis. Ese instante será considerado el tiempo de inicio de la prueba.

#### **IV.4.- Método de análisis.**

Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases. Los gases permanentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) se analizan en línea con un cromatógrafo marca Perkin Elmer provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna Carbosieve SII de 1/8" de diámetro y 3 m de longitud, este cromatógrafo también tiene conectada una columna de Porapak Q de 1/8" y 2 m de longitud y un diámetro de partícula entre 80/100 mesh. Los demás productos gaseosos hidrocarburos y compuestos oxigenados, así como la capa acuosa de las muestras líquidas fueron analizados en un cromatógrafo marca Perkin Elmer provisto de un detector de ionización a la llama (FID) con una columna capilar Quadrex Corp de metil silicona (0.32 mm de diámetro, 30 m de longitud y un espesor de film de 10 micras).

Para el solo análisis de los hidrocarburos y con la finalidad de descartar la sobreposición de picos de hidrocarburos y oxigenados, se empleó un cromatógrafo Varían modelo 3300 con detector FID y provisto de una columna capilar de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  de sílice fundida (0.32 cm de diámetro y 25 m de longitud).

**Análisis de Gases permanentes:** Condiciones de análisis para el cromatógrafo Perkin Elmer modelo Autosystem XL.

- ✓ Presión del gas de arrastre (hidrógeno de alta pureza): 40 psi
- ✓ Flujo del gas de arrastre: 25 ml/min
- ✓ Temperatura de la columna: 120°C
- ✓ Temperatura del inyector: 150°C
- ✓ Temperatura del detector: 200°C
- ✓ Temperatura del filamento: 220°C
- ✓ Corriente del filamento: 110 mA

**Análisis de Hidrocarburos livianos:** Condiciones de análisis para el cromatógrafo Perkin Elmer modelo Autosystem XL.

Presión y flujo:

Nitrógeno (gas carrier): 40 psig

Hidrógeno: 40 psig, 28ml/min

Aire: 60 psig, 175 ml/min

- ✓ Presión en la cabeza de columna: 15 psi
- ✓ Flujo de make up: 15 ml/min
- ✓ Temperatura inicial de la columna: 90°C (4 min)
- ✓ Temperatura final de la columna: 190°C
- ✓ Temperatura del inyector: 150°C
- ✓ Temperatura del detector: 250°C
- ✓ Velocidad de calentamiento, 10 °C/min

**Análisis de Alcoholes:** Condiciones de análisis para el cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem XL.

- ✓ Presión y flujo:

Nitrógeno (gas carrier): 90 psig

Hidrógeno: 40 psig, 28 ml/min

Aire: 95 psig, 175 ml/min

- ✓ Presión en la cabeza de columna: 50 kPa
- ✓ Flujo de make up: 19 ml/min
- ✓ Temperatura inicial del horno: 50 °C (1 min)
- ✓ Temperatura final del horno: 200°C
- ✓ Temperatura del inyector: 150°C
- ✓ Temperatura del detector: 250°C
- ✓ Velocidad de Calentamiento 10 °C/min

**Capítulo V. Resultados y Discusiones.****V.1.- Caracterización Catalizadores.****1.1.- Análisis Químico.**

En la tabla 7, se muestran los contenidos metálicos tanto nominales como experimentales para los catalizadores preparados.

**Tabla 7.** Contenidos metálicos de los catalizadores.

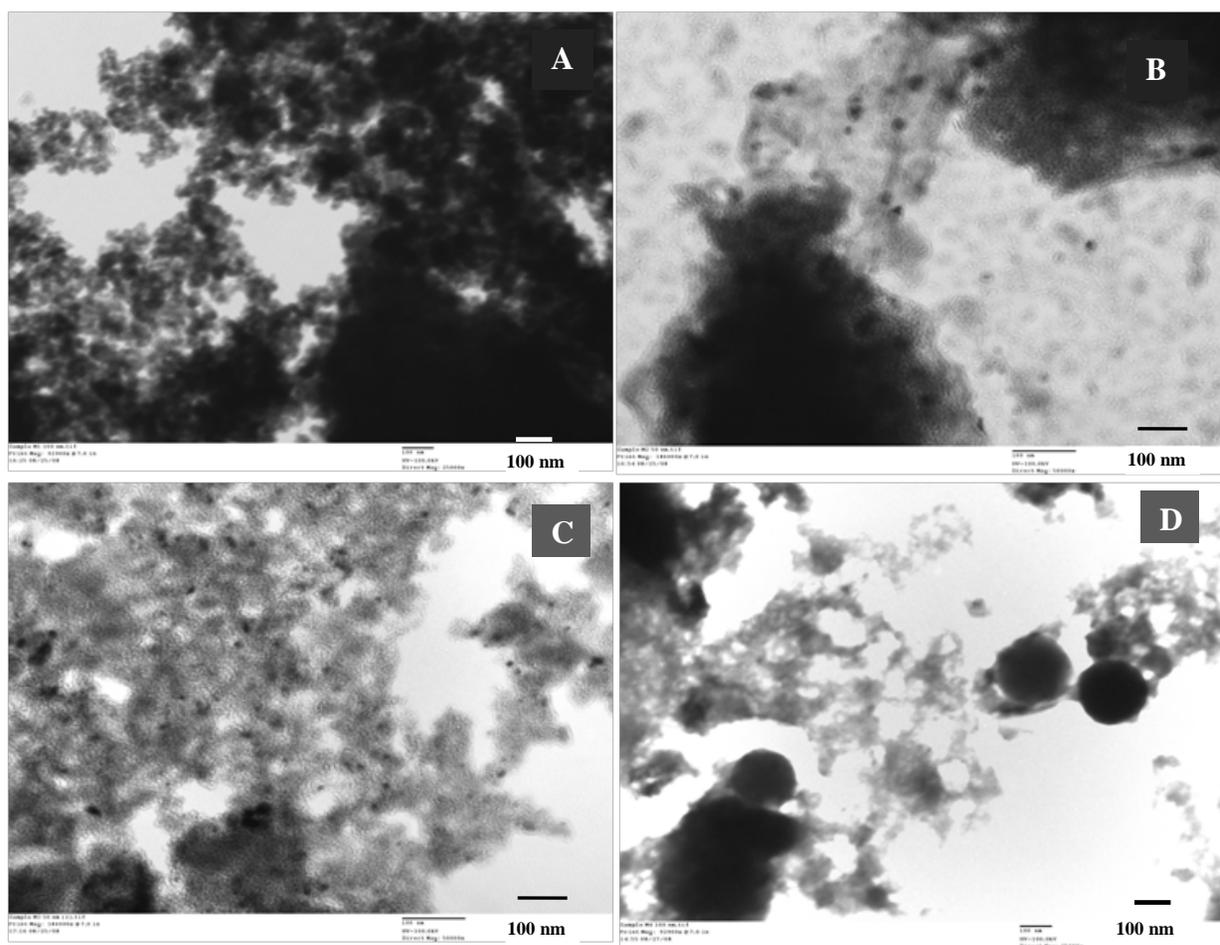
<b>Catalizador</b>	<b>%p/p Ru nominal</b>	<b>%p/p Ru <math>\pm 0,01</math> experimental</b>	<b>%p/p Mo nominal</b>	<b>%p/p Mo <math>\pm 0,5</math> experimental</b>
Ru/SiO <sub>2</sub> (A)	2	1,83	-	-
Ru/SiO <sub>2</sub> (B)	2	1,83	-	-
Ru/SiO <sub>2</sub>	2	1,83	-	-
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)	2	1,75	-	-
RuCODCOT n1	2	*	-	-
RuCODCOT n2	2	1,68	-	-
Ru(acac) <sub>3</sub> (n2)	2	1,99	-	-
RuMo RuCODCOT (n1)	2	*	1,9	1,4
Ru-Mo	2	*	1,9	*

\* No determinado, - no aplica.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia de emisión atómica mostraron contenidos metálicos bastante aceptables, aunque para algunos catalizadores no fue posible determinar dichos contenidos debido a problemas con la digestión en la que el sólido no fue posible disolver mediante los métodos convencionales de tratamiento de este tipo de muestras sintéticas.

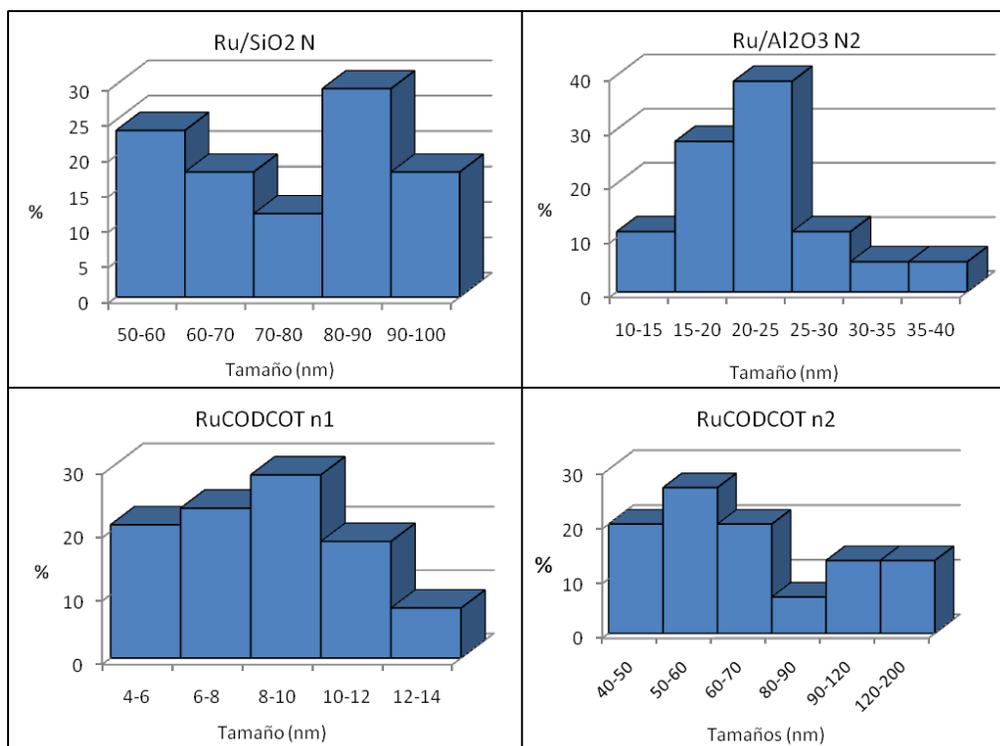
**1.2.- Microscopia electrónica de transmisión (MET).**

Estos análisis fueron realizados con el objetivo de observar la distribución del tamaño de las partículas metálicas en la superficie del catalizador, siendo esta técnica una de las mas directas para la determinación de este parámetro dentro de la preparación de nanopartículas. Las micrografías obtenidas para los sólidos analizados se muestran en la figura 14.



**Figura 14.** Micrografías de catalizadores nanoestructurados.

**A-**  $\text{RuSiO}_2 \text{ N}_2$ , **B-**  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3 \text{ N}_2$ , **C-**  $\text{RuCODCOT n1}$ , **D-**  $\text{RuCODCOT n2}$ .

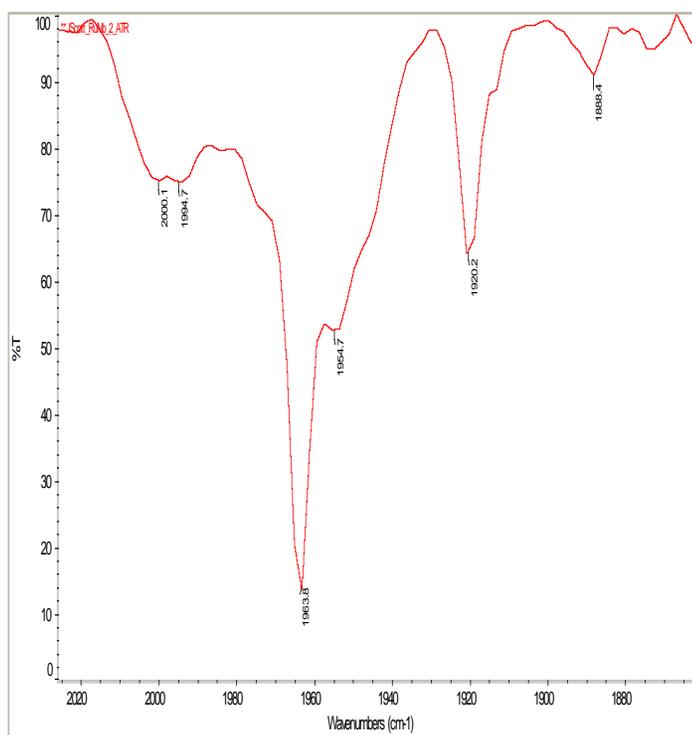


**Figura 15.** Histogramas de distribución de tamaños de partículas.

De acuerdo a los histogramas obtenidos observamos que tanto para el catalizador convencional Ru/SiO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) y el RuCODCOT n2 la distribución de tamaños es bastante heterogénea, en cambio para el catalizador RuCODCOT n1 además de obtenerse un tamaño de partícula mas pequeño que los anteriores catalizadores, el intervalo de tamaño es mucho menor y esto lo podemos atribuir a una contribución tanto del método de impregnación como del precursor organometálico ya que este mismo precursor impregnado por medio del otro método no es tan efectivo para la formación de nanopartículas de tamaño homogéneo.

### 1.3.- Caracterización del Complejo mixto $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ .

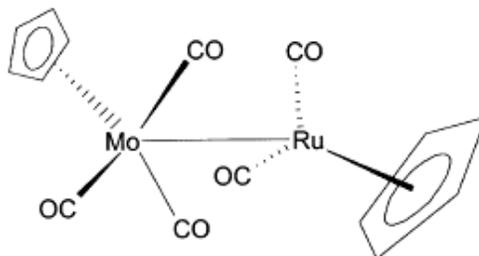
La caracterización del complejo sintetizado fue realizada principalmente mediante espectroscopia infrarroja, el espectro infrarrojo se muestra en la figura 16.



**Figura 16.** Espectro de infrarrojo para el complejo  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ .

El patrón de absorción en el IR para el complejo sintetizado muestra las tres bandas características reportadas por Straub<sup>[48]</sup> para este compuesto, situadas en  $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$  igual a 1964 (vs), 1953 (vs) y 1888 (m). La característica más importante en este espectro es el desplazamiento de la frecuencia de vibración del enlace C-O del grupo carbonilo a frecuencias mayores, generalmente entre 2125 a 1850  $\text{cm}^{-1}$  para

compuestos carbonílicos terminales, sugiriendo un enlace metal-metal sin ligandos puentes como lo es la estructura propuesta por Straub, figura 17.



**Figura 17.** Estructura del complejo mixto Ru-Mo.

#### 1.4.- Área Específica.

En la tabla 8 se aprecian los resultados de análisis de superficie específica mediante la fisisorción de nitrógeno tanto para los soportes como para los catalizadores preparados. Se observa claramente que la incorporación del metal no afecta de manera importante el área de los soportes.

**Tabla 8.** Áreas específicas para los catalizadores preparados.

<b>Catalizador</b>	<b>Area Específica (m<sup>2</sup>/g cat)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204
SiO <sub>2</sub>	160
Ru/SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	161
Ru/SiO <sub>2</sub> C	151
Ru/SiO <sub>2</sub> S	155
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	193
RuCODCOT n1	197

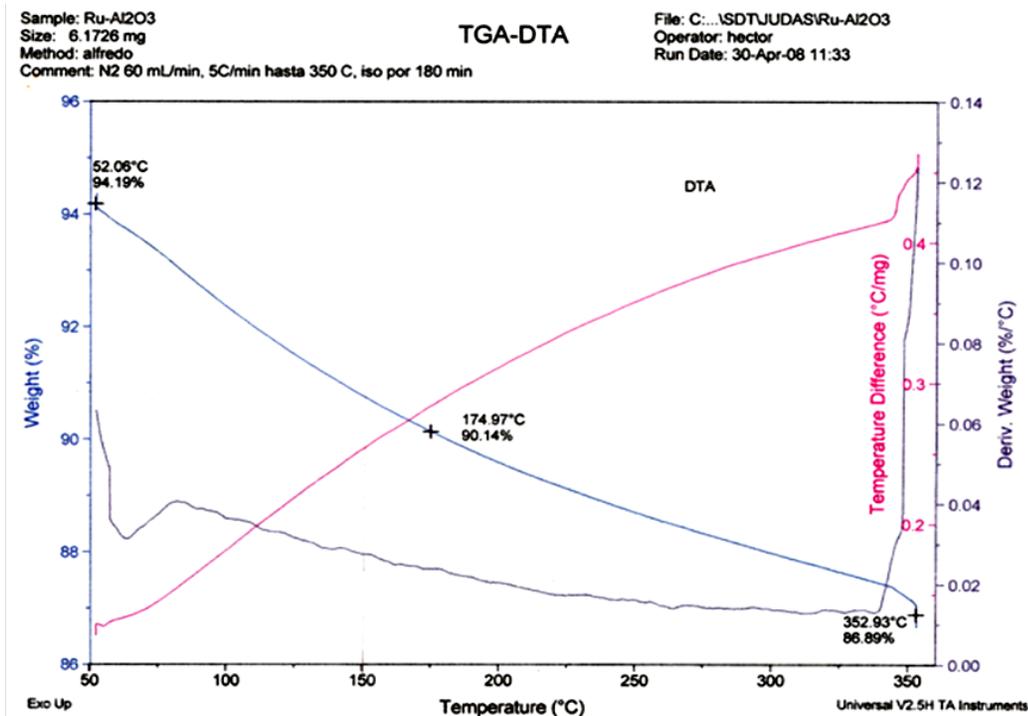
RuCODCOT n2	171
Ru(acac) <sub>3</sub> n2	212
RuMo(RuCODCOTn1)	213
Ru-Mo	215

Para los catalizadores soportados sobre sílice se observa que el área no fue modificada de manera apreciable y las diferencias observadas no son significativas, y podemos aseverar que el pretratamiento en estos catalizadores no afecta la estructura superficial de la sílice comercial empleada. En cuanto a los catalizadores soportados sobre alúmina tampoco observamos una diferencia marcada entre sus áreas y el área del soporte sin impregnar, pero si encontramos una diferencia entre las áreas de estos catalizadores y de los soportados sobre sílice lo que influye al momento de impregnar el metal sobre la superficie.

### **1.5.- Análisis Termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico se realizó enfocándose en el estudio de la descomposición térmica la sal precursora  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en el proceso de pretratamiento planteado con nitrógeno. El termograma para el catalizador  $\text{Ru/SiO}_2$  es mostrado en la figura 18.

## Capítulo V: Resultados y Discusiones



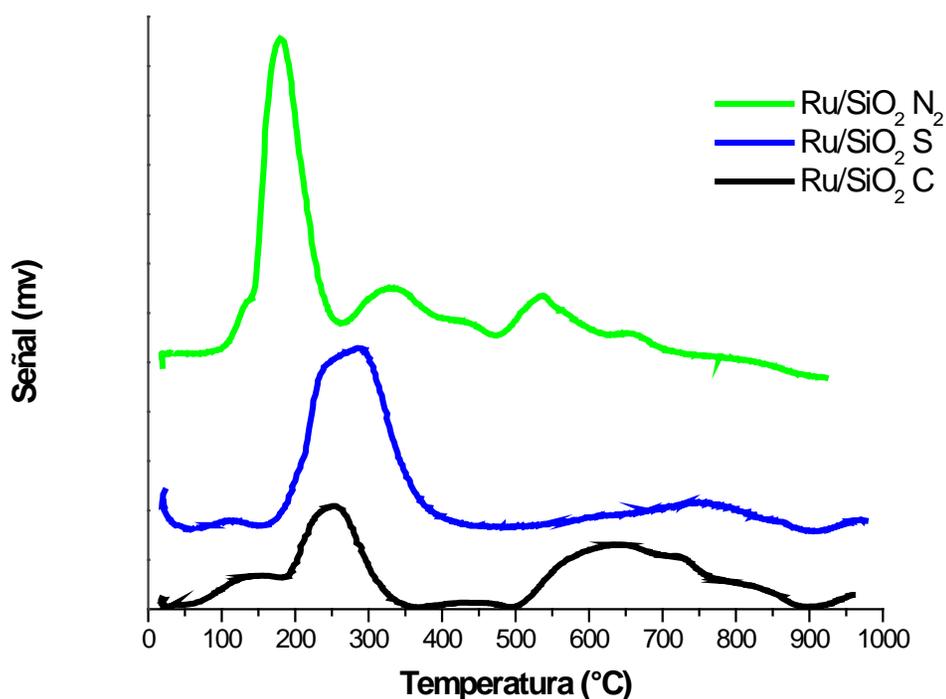
**Figura 18.** Termograma para el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub>.

Podemos observar en la curva de análisis termogravimétrico (de color azul) un descenso paulatino y de forma constante en el peso de la muestra a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a perder un total del 4% de su peso inicial a una temperatura de 150°C, lo que podemos atribuir a la pérdida de humedad presente en el sólido tanto de agua de hidratación de la sal como de agua adsorbida sobre el soporte, por acción de la humedad presente en el ambiente. Sin embargo después de 150°C se sigue perdiendo peso, un 4% adicional, hasta llegar a 350°C que es la temperatura del pretratamiento con N<sub>2</sub>. Esta pérdida de peso es superior a la esperada teóricamente si se eliminaran todos los cloruros por descomposición completa de la sal (2,2%) lo que parece indicar que el soporte sigue perdiendo peso a temperaturas superiores a 150°C. Esta hipótesis no pudo ser confirmada debido a que el equipo no siguió en funcionamiento y no se pudo hacer un estudio térmico del soporte solo.

## 1.6.- Reducción a temperatura programada (RTP).

### 1.6.a.-Catalizadores soportados sobre sílice.

En la Figura 19 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores soportados sobre sílice pretratados bajo diferentes atmósferas.



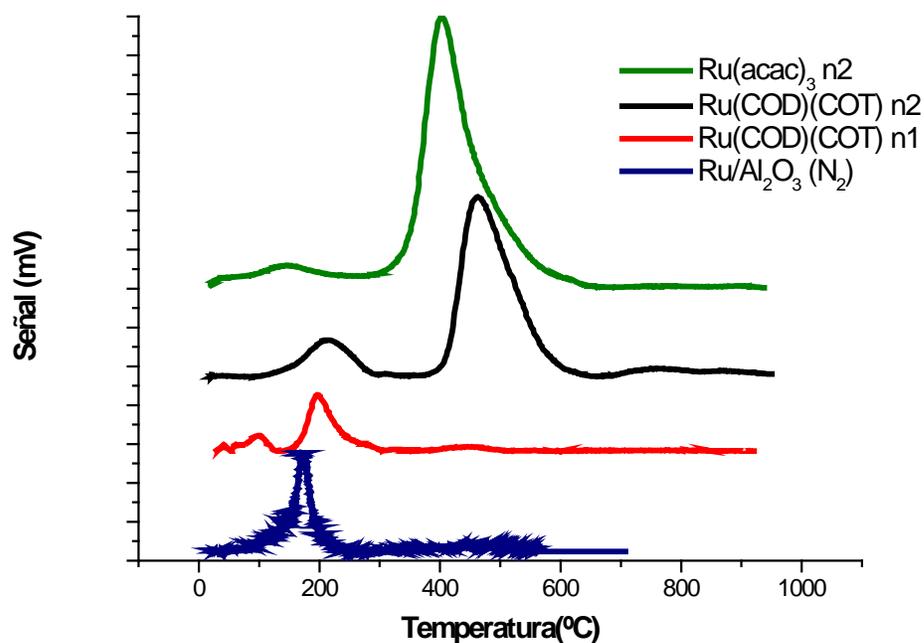
**Figura 19.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada (RTP) del catalizador de referencia Ru/SiO<sub>2</sub>. C= Calcinado; N<sub>2</sub>= Pretratado con N<sub>2</sub> y S = Sin pretratar.

Se puede observar que para los tres catalizadores existe un pico de mayor intensidad y posteriormente dos picos con menor intensidad. Para los catalizadores sin pretratamiento y tratado con aire las  $T_{\text{máx}}$  de reducción se encontraron en 283° y 255°C respectivamente, en cambio para el catalizador tratado con nitrógeno la temperatura del máximo fue de 179°C. Este comportamiento de reducción se puede asociar a interacciones más débiles de las partículas metálicas con el soporte en el catalizador tratado con nitrógeno que en los otros dos catalizadores generando así temperaturas de reducción mas bajas.

Una menor temperatura de reducción se asocia generalmente a una menor interacción metal soporte, y la fuerza de la interacción metal soporte se asocia a su vez con dos factores: i) Tamaño de partícula (un menor tamaño de partícula genera una mayor interacción metal soporte) y ii) Formación de especies más estables, a veces incluso por reacción de la fase activa con el soporte (formación de aluminatos, silicatos, etc.). En este caso no resulta evidente relacionar las temperaturas de reducción observadas a ninguno de los dos factores antes mencionados por lo que se discutirá el efecto del pretratamiento mas adelante.

**1.6.b.-Catalizadores soportados sobre Alúmina. Efecto del precursor catalítico.**

En la figura 20 se muestran los perfiles de Reducción a Temperatura programada, tanto para los catalizadores nanoestructurados soportados sobre alúmina, como para el catalizador de referencia soportado sobre este soporte.



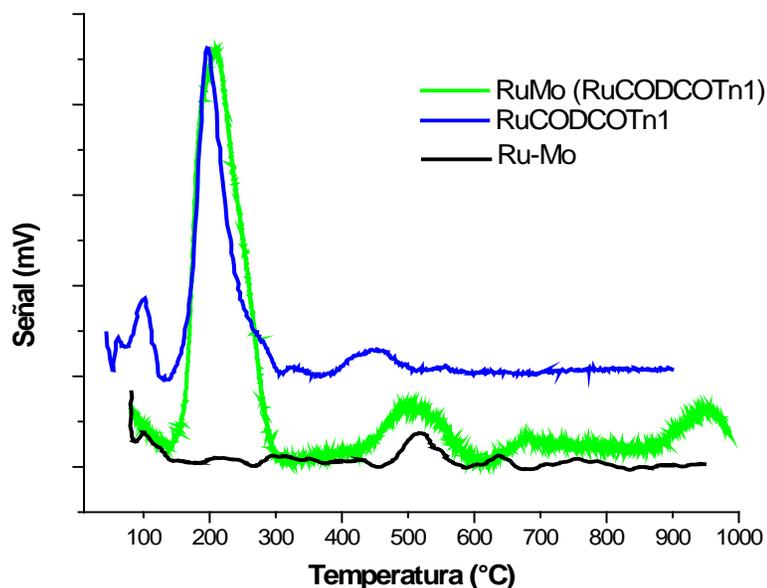
**Figura 20.** Perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre alúmina.

Podemos observar en la figura 20 que el catalizador convencional presenta la menor temperatura de reducción de los cuatro con su  $T_{\text{máx.}}$  en  $180^{\circ}\text{C}$  seguido del catalizador  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  nano1 con  $200^{\circ}\text{C}$ , el  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  nano2 con  $410^{\circ}\text{C}$  y por último el  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  nano2 a  $470^{\circ}\text{C}$ . Como se mencionó más arriba, una menor temperatura de reducción se asocia generalmente a una menor interacción metal soporte. La menor temperatura de reducción del catalizador de referencia puede entonces ser atribuida a una menor interacción entre la partícula metálica y el soporte comparada con los catalizadores nanoestructurados. Este resultado puede tomarse como evidencia de que el tamaño de las partículas de rutenio en el catalizador de referencia es mayor y por lo tanto su interacción con el soporte es menor.

Adicionalmente se observa que los catalizadores preparados mediante el método “nano 2” son los que presentan un mayor valor de  $T_{\text{máx}}$  lo que es indicativo de una mayor interacción de las partículas con el soporte producto de un menor tamaño de partícula.

Todos los catalizadores nanoestructurados presentan, además de la señal principal de reducción, otra señal a menor temperatura bien definida. Esta señal puede ser atribuida a la presencia de los ligandos Acetilacetato (acac), COD y COT remanentes en los sólidos los cuales pueden ser hidrogenados a bajas temperaturas.

### 1.6.c.-Efecto de la adición de Molibdeno.



**Figura 21.** Efecto de la adición de Molibdeno.

En la figura 21 se muestra el perfil de reducción a Temperatura Programada para los catalizadores promovidos con molibdeno en comparación del catalizador nanoestructurado RuCODCOT n1. Observamos que tanto para el catalizador sin promover el promovido se observan dos señales pertenecientes a la reducción de partículas de rutenio de diferentes tamaños. Es posible apreciar que las temperaturas de reducción de las partículas metálicas para los dos catalizadores promovidos son llevadas a cabo a una temperatura ligeramente mayor que la temperatura del catalizador sin promover lo cual evidencia el efecto del segundo metal, este ocasiona que el rutenio se reduzca a una temperatura ligeramente mayor obteniendo sus máximos consumo de hidrógeno a una temperatura de 205°C para el

RuMo(RuCODCOT) y 512°C para el catalizador preparado a partir del complejo mixto de Ru-Mo . Este efecto es atribuible a interacciones de tipo Ru-Mo [Damiani].

A continuación en la tabla 9 se muestran los consumos de hidrógeno para los catalizadores analizados.

**Tabla 9.** Consumos de Hidrógeno para los catalizadores preparados.

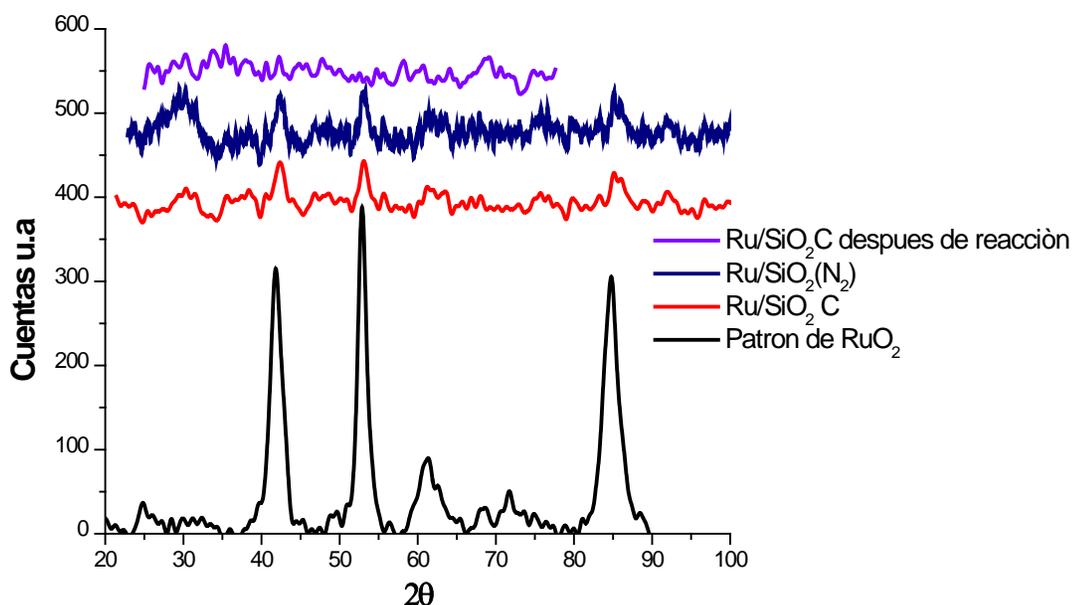
<b>Catalizador</b>	<b>Consumo de Hidrógeno (<math>\mu</math>moles de H<sub>2</sub>/g cat)</b>
Ru/SiO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1240
Ru/SiO <sub>2</sub> C	950
Ru/SiO <sub>2</sub> S	667
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	1115
RuCODCOT n1	1327
RuCODCOT n2	15433
Ru(acac) <sub>3</sub> n2	1827
RuMo(RuCODCOTn1)	1095
Ru-Mo	36

La mayoría de los catalizadores se encuentran por encima de un consumo de hidrógeno de 1000  $\mu$ moles de H<sub>2</sub> por gramo de catalizador, sin embargo se observa que el catalizador preparado a partir del complejo mixto mostró un consumo muy bajo, lo que nos hace presumir que la cantidad de metal impregnada al soporte es bastante baja. Además podemos corroborar lo expresado por Damiani <sup>[52]</sup>, que atribuye la disminución del consumo de hidrogeno en catalizadores de rutenio promovidos con molibdeno, debido a que el molibdeno disminuye la quimisorción de hidrógeno disminuyendo así

### 1.7.-Difracción de rayos x (DRX).

#### 1.7.a- Catalizadores convencionales soportados sobre sílice.

En la Figura 22 se representan los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores de referencia pretratados bajo diferentes atmosferas.



**Figura 22.** Patrones DRX de los catalizadores de referencia: efecto del pretratamiento.

Para la caracterización de los catalizadores de referencia se utilizó un patrón de óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$  (en color negro). Se observa que este óxido presenta 3 picos de gran intensidad característicos de la presencia de esta fase según la base de datos JCPDS. Todos los catalizadores presentaron el mismo patrón de difracción con los tres picos correspondientes a los ángulos  $2\theta$  igual a  $42,5^\circ$ ,  $53,4^\circ$  y  $85^\circ$ , excepto por el catalizador  $\text{Ru/SiO}_2$  después de reacción el cual no mostró los picos característicos. Este resultado puede atribuirse a que, durante la reacción, el metal formó carbonilos de

rutenio volátiles los cuales fueron arrastrados por la corriente de reacción desincorporándose así del soporte.

La tabla 10 muestra los resultados obtenidos para el cálculo del diámetro promedio de partícula del RuO<sub>2</sub> para los catalizadores soportados sobre sílice. Si bien los resultados que se obtienen al aplicar la ecuación de Scherrer no son absolutos debido a que deben ajustarse utilizando un factor de corrección inherente al equipo utilizado, si permiten establecer comparaciones entre los catalizadores estudiados.

**Tabla 10.** Tamaño de partícula de los catalizadores de referencia sobre sílice.

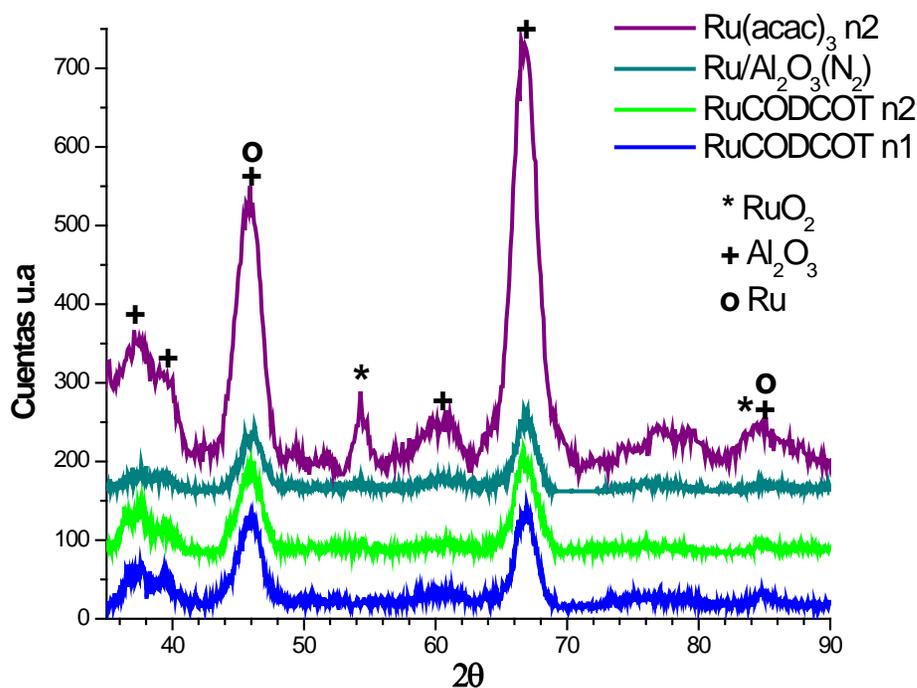
<b>Catalizador</b>	<b>Diámetro promedio de partícula (nm)</b>
Patrón RuO <sub>2</sub>	15
Ru/SiO <sub>2</sub> (calcinado)	13
Ru/SiO <sub>2</sub> (tratamiento con N <sub>2</sub> )	10

Se observa que cuando se utiliza el pre- tratamiento con N<sub>2</sub>, las partículas metálicas obtenidas son más pequeñas que cuando el catalizador es calcinado en aire. Este resultado pareciera explicar los resultados obtenidos por RTP. Como se mencionó en la discusión de los resultados de RTP para los catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub>, una menor temperatura de reducción puede asociarse a un mayor tamaño de partícula o a la presencia de una especie cuya interacción con el soporte es más débil. Si se aplican estos criterios a la luz de los resultados obtenidos de tamaño de partícula se tendría que el catalizador tratado con N<sub>2</sub> debía presentar una mayor temperatura de reacción, sin embargo, esto no fue lo que se observó en los resultados RTP, por el contrario, fue el que mostro una menor T máx. Esto sugiere entonces que el tratamiento con N<sub>2</sub> da lugar a la formación de especies de rutenio diferentes a las obtenidas cuando se calcina

al precursor con aire y que tendrían una interacción más débil con el soporte. Esta observación puede sustentarse adicionalmente con el hecho de que es conocido que el tratamiento de calcinación en aire favorece la formación de óxidos mixtos de rutenio.

### 1.7.b.- Catalizadores soportados sobre Alúmina.

La figura 23 muestra los difractogramas para los catalizadores nanoestructurados y catalizador convencional soportados sobre alúmina.



**Figura 23.** Difractogramas de Catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

Podemos apreciar en todos los patrones de difracción 3 señales de gran intensidad identificadas con una cruz, la cuales se encuentran localizadas en ángulo  $2\theta$  igual a  $37^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $66^\circ$  y 3 señales de menor intensidad correspondiente a los ángulos  $2\theta$  igual a  $39^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $84^\circ$  estos 6 picos de difracción podemos atribuirlos a la fase mayoritaria de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la base de datos ICDD-JCPDS. Los picos de difracción en ángulos  $2\theta$  igual a  $54^\circ$  y  $83^\circ$  la presencia de la fase de  $\text{RuO}_2$  con una estructura tipo rutilo (ICDD-JCPDS). En los catalizadores tanto RuCODCOT n1 y RuCODCOT n2 las señales alrededor de  $85^\circ$  y  $45^\circ$  las podemos atribuir a rutenio metálico, sin embargo no podemos discernir entre dichas señales y las señales de la alúmina ya que coinciden en el ángulo de difracción.

En la determinación del tamaño de la partícula se empleo nuevamente la ecuación de Scherrer al igual que en los catalizadores soportados sobre sílice sin embargo las diferencias encontradas entre ambas serie de resultados pueden deberse a que estos análisis se realizaron en equipos diferentes y por lo tanto no pueden hacerse comparaciones entre dichos resultados pero si entre los catalizadores soportados sobre alúmina. Los resultados se muestran en la tabla 11.

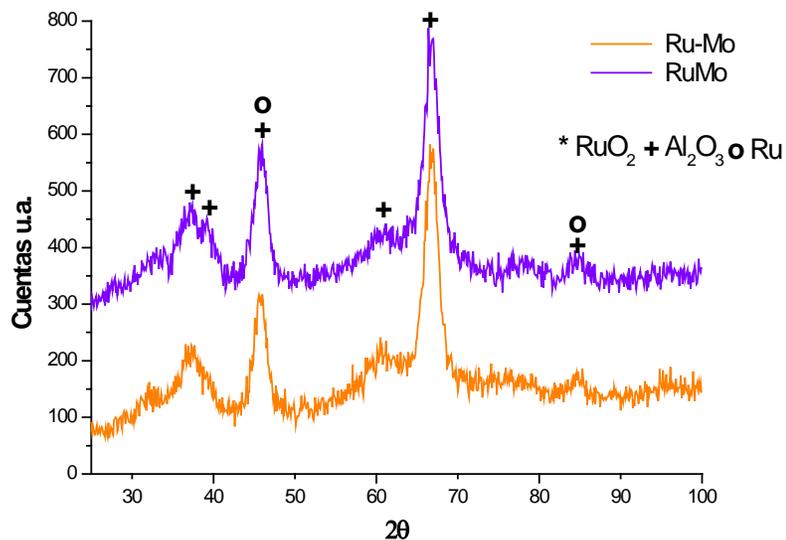
**Tabla 11.** Tamaños promedios de partícula para catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	Tamaño promedio de la partícula (nm)
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{N}_2$ )	85
RuCODCOT n1	29
RuCODCOT n2	41
$\text{Ru}(\text{acac})_3$ n2	32

Podemos apreciar que los catalizadores preparados a partir de el precursor Ru(COD)(COT) n1 y Ru(acac)<sub>3</sub> n2 arrojaron los tamaños menores de partícula, seguidos por el catalizador Ru(COD)(COT). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por reducción a temperatura programada como ya se ha mencionado, los menores tamaños de partícula son asociados a un aumento en la temperatura de reducción de los catalizadores. Este resultado también concuerda con los obtenidos por MET ya que el catalizador que arrojó un menor tamaño de partícula fue el RuCODCOT preparado por el método nanoestructurado 1.

### 1.7.c.- Catalizadores promovidos con Molibdeno.

En la figura 24 se muestran los difractogramas para los catalizadores promovidos con molibdeno, los cuales corresponden a RuCODCOT n1 designado RuMo y el catalizador preparado a partir del complejo mixto de rutenio y molibdeno denotado como Ru-Mo.



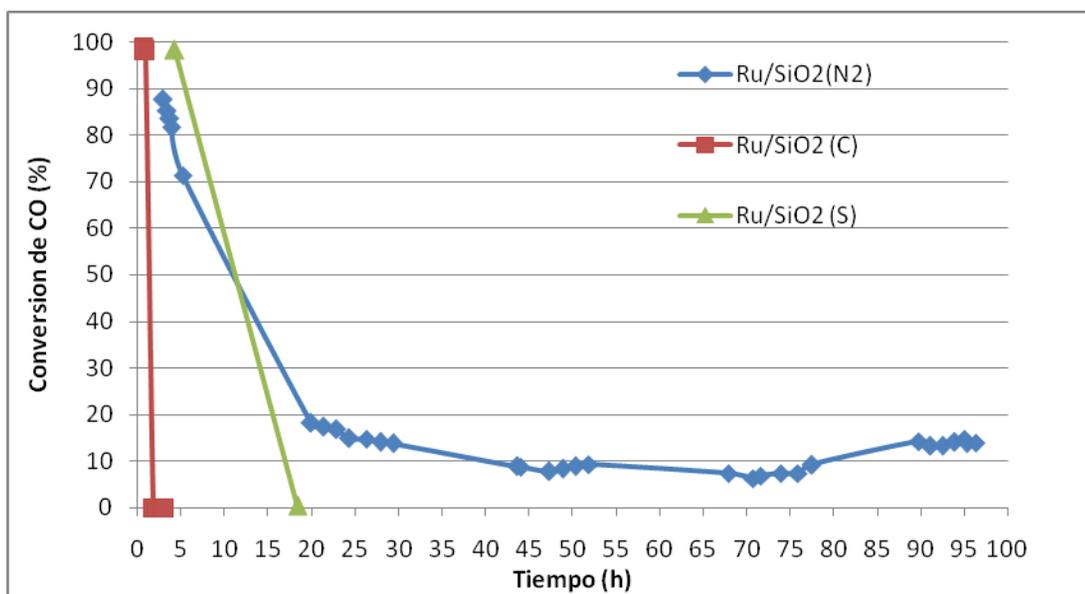
**Figura 24.** Difractogramas de catalizadores promovidos.

Podemos observar en los patrones de difracción de ambos catalizadores promovidos las señales típicas del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), siendo estas las de mayor intensidad. Nuevamente las señales de Ru no se aprecian debido al solapamiento con las señales de la alúmina y del óxido de rutenio. En cuanto a la fase de molibdeno tampoco son observables como lo indica el trabajo de Damiani <sup>[52]</sup>, debido a la presencia de compuestos amorfos de molibdeno.

## V.2.- Prueba Catalítica: Hidrogenación de monóxido de carbono

### 2.1.1.- Catalizadores soportados sobre sílice: *Efecto del pretratamiento.*

La Figura 25 muestra la evolución de la conversión en función del tiempo para los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$  y el efecto del tipo de pretratamiento.



**Figura 25.** Evolución de la conversión con el tiempo para los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$ .

Todos los catalizadores mostraron una fuerte desactivación durante las primeras horas de reacción. Esta desactivación puede ser debida a la sinterización de las partículas del metal o su reoxidación bajo el ambiente hidrotérmico generado durante la reacción. Sin embargo, la formación de coque o grafito no puede, descartarse, ya que es una reacción posible. La formación de coque afecta el rendimiento de la reacción con el tiempo ya que puede depositarse sobre los sitios activos del catalizador. Es interesante resaltar, sin embargo, que la desactivación no fue igual en todos los casos como puede observarse por las pendientes de las curvas en las 10 primeras horas de reacción. Se observa, que el valor de la pendiente (-6) es muy elevado en el catalizador sin calcinar lo que indica que la desactivación ocurre de manera muy rápida. Este resultado puede ser atribuido a que las especies en el catalizador sin pretratar tienen una débil interacción con el soporte y al reducirse se sinterizan rápidamente formando partículas muy grandes que contendrían muy pocos centros activos. La pendiente del catalizador calcinado (-48) es mayor que la del catalizador tratado con  $N_2$  (-1) lo que indica que el primero se desactiva con mayor rapidez.

Los resultados obtenidos por TPR para estos catalizadores apoyan de alguna manera la hipótesis de que la desactivación pueda atribuirse (por lo menos en parte) a la sinterización del metal, ya que se observó en los patrones de TPR que todos los catalizadores preparados utilizando como soporte  $SiO_2$  presentan bajas temperaturas de reducción (entre 180 y 200 °C). Estos valores de temperatura son típicos de procesos de sinterización de las partículas metálicas.

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

Para los catalizadores de Ru/SiO<sub>2</sub>S y Ru/SiO<sub>2</sub>C, fue muy difícil el monitoreo de la reacción ya que la conversión fue tan baja que no se podían resolver bien los picos en los cromatogramas, por lo que el error que se comete al calcular la distribución de productos es muy grande. Para el catalizador pretratado con N<sub>2</sub> se obtuvo una conversión de CO promedio, en el estado estacionario, de 8%, y a partir de las 48 horas de reacción se modificó la velocidad espacial de 7065 mL g/h a 3980 mL g/h reflejándose con ello, como se esperaba, un aumento en la conversión a un promedio de 15%.

**Tabla 12.** Conversión y distribución de productos: Efecto de la velocidad espacial.

<b>%XCO</b>	<b>Velocidad espacial (mL/g/h)</b>	<b>Tiempo(h)</b>	<b>%S<sub>CO2</sub></b>	<b>%S<sub>CH4</sub></b>	<b>%S<sub>C2-C4</sub></b>	<b>%S<sub>C5+</sub></b>	<b>%S<sub>HC líquidos</sub></b>	<b>%S<sub>oxig</sub></b>
8	7065	23-48	3	19	40	21	14	3
15	3980	48-75	3	16	44	19	15	3

Al disminuir la velocidad espacial la distribución de productos se mantuvo aproximadamente constante, observándose una moderada selectividad hacia la producción de metano y poca formación de CO<sub>2</sub> lo que indica que el catalizador no es muy activo hacia la reacción de desplazamiento del gas de agua. Los alcoholes fueron los principales compuestos oxigenados formados bajo las condiciones de reacción catalítica y su distribución se muestra en la tabla 12.

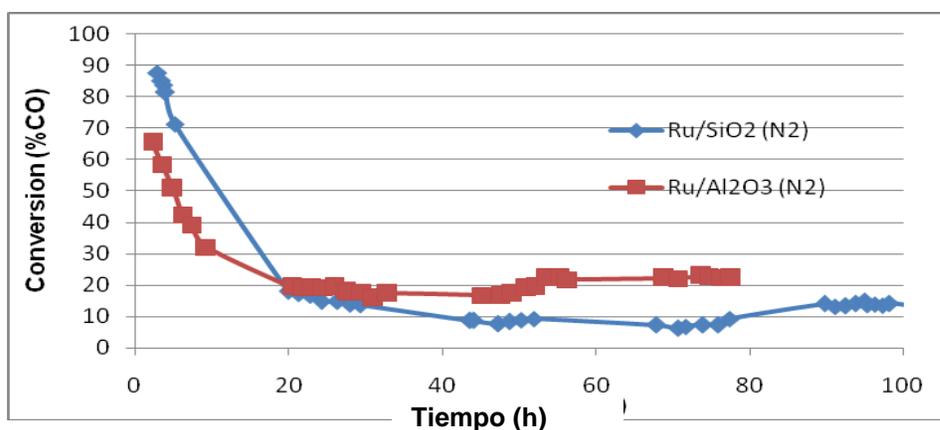
**Tabla 13.** Distribución de alcoholes: Ru/SiO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>.

%X CO	Velocidad espacial (mL/g/h)	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sub>+</sub>
8	7065	73	18	9
15	3980	80	13	7

La disminución de la velocidad espacial y por ende el aumento del tiempo de contacto, favorece ligeramente la formación de metanol a expensas de los alcoholes superiores. Este resultado puede explicarse por el hecho de que el metanol es el alcohol más favorecido termodinámicamente ( $\Delta G^\circ$  más negativo) por lo que, al aumentar la conversión, será este el producto que más se forme en relación al resto de los otros alcoholes (ver tabla 13) .

### 2.1.2.- Catalizadores convencionales. Efecto del Soporte.

En la figura 26 se muestra la conversión de monóxido de carbono para los catalizadores soportados sobre alúmina y sílice en función del tiempo de reacción.



**Figura 26.** Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores convencionales.

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

En las 10 primeras horas se observa que ambos catalizadores presentan una conversión alrededor de 85% para el catalizador soportado sobre sílice y 65% para el soportado sobre alúmina (ver figura 26). Sin embargo, para ambos catalizadores se observa una desactivación bastante fuerte hasta llegar a las 20 horas. A medida que transcurre en el tiempo la reacción, ambos sistemas se estabilizan llegando en el estado estacionario a una conversión del 20% para el catalizador soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 15% para el soportado sobre  $\text{SiO}_2$ . Este comportamiento podemos relacionarlo con los resultados obtenidos del análisis de área ya que la alúmina utilizada posee una mayor área específica que la sílice por lo tanto las partículas metálicas se encuentran dispersas en una mayor superficie y así tener una mayor cantidad de sitios activos expuestos. Debido al mejor desempeño del catalizador con el soporte de alúmina se eligió este como soporte para la preparación de los catalizadores restantes. En la tabla 14 se presentan los valores de la distribución de productos para los catalizadores convencionales soportados sobre sílice y alúmina.

**Tabla 14.** Distribución de productos para los catalizadores convencionales

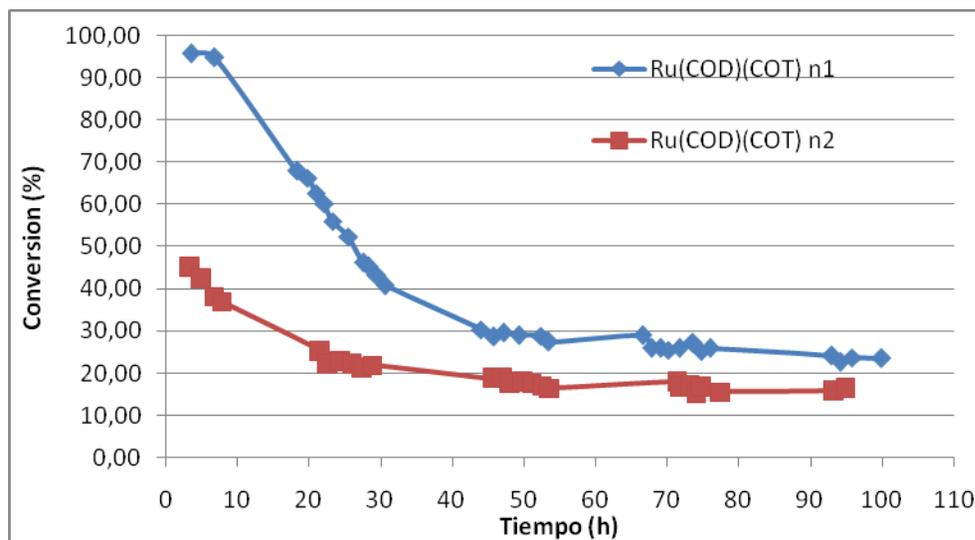
<b>Catalizador</b>	<b>%XCO</b>	<b>Velocidad espacial (mL/g/h)</b>	<b>%S<sub>CO2</sub></b>	<b>%S<sub>CH4</sub></b>	<b>%S<sub>C2-C4</sub></b>	<b>%S<sub>C5+</sub></b>	<b>%S<sub>HC líquidos</sub></b>	<b>%S<sub>oxig</sub></b>
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	20	3980	0	47	26	22	5	1
Ru/ $\text{SiO}_2$	15	3980	3	16	44	19	15	3

## 2.2.- Catalizadores nanoestructurados sobre alúmina.

A continuación se detallan los estudios comparativos entre los catalizadores nanoestructurados y el catalizador de referencia ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (A)). Adicionalmente se discute la influencia del método de preparación y del complejo precursor empleado.

### 2.2.1.- Estudio de la influencia del método de preparación en la conversión.

En la figura 27 se presenta los valores de la conversión en función del tiempo para los catalizadores nanoestructurados  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  n1 y  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  n2.



**Figura 27.** Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  n1 y n2. (velocidad espacial = 3980 mLh/g,  $T=275^\circ\text{C}$ , pretratamiento con  $\text{N}_2$ )

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

Ambos catalizados experimentan desactivación dentro de las primeras 20 horas de reacción. La desactivación del catalizador preparado por el método n1 resulta ser más pronunciada que la del catalizador n2. Como se menciona anteriormente, la desactivación de los catalizadores usados en esta reacción se atribuye, en general, a la pérdida de sitios activos debido a reoxidación o sinterización de la fase activa. En la tabla 15 se observa la distribución de productos de los catalizadores.

**Tabla 15.** Distribución de productos catalizadores nanoestructurados.

<b>Catalizador</b>	<b>Conversión CO (%)</b>	<b>%S<sub>CO2</sub></b>	<b>%S<sub>CH4</sub></b>	<b>%S<sub>C2-C4</sub></b>	<b>%S<sub>C5+</sub></b>	<b>%S<sub>HC</sub> líquidos</b>	<b>%S<sub>oxig</sub></b>
RuCODCOT n1	25	4	40	32	15	8	1
RuCODCOTn2	16	4	43	35	17	0	1

Se observa que la conversión en la condición de estado estacionario para el catalizador preparado por el método n1 es mayor que la conversión para el catalizador n2. La naturaleza del complejo precursor podría, en este caso, explicar la menor conversión observada para el catalizador preparado por el método n2 debido a que el complejo RuCODCOT es bastante sensible al aire. Mientras que en el método de preparación n1 se toma el cuidado de llevar a cabo la impregnación en atmosfera inerte. El método n2 se realiza sin prestar mucha atención a este aspecto. El resultado de estas metodologías resulta, en este caso, en la obtención de tamaños de partícula mucho mayores en el catalizador RuCODCOT n2 en relación a las obtenidas para el catalizador RuCODCOT n1 de acuerdo a los resultados de MET lo que se relaciona con un menor número de sitios activos ya que el tamaño de la partícula metálica es mayor.

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

---

Como era de esperarse, la selectividad hacia metano fue mayor y no se obtuvo una selectividad importante hacia los alcoholes. Este comportamiento puede ser causado por la característica del rutenio a adsorber disociativamente la molécula de CO por lo tanto las especies \*CO adsorbidas asociativamente, responsables de la selectividad hacia compuestos oxigenados, son muy escasas y por ende la inserción de estas especies en cadenas carbonadas de longitud mayor se ve restringida.

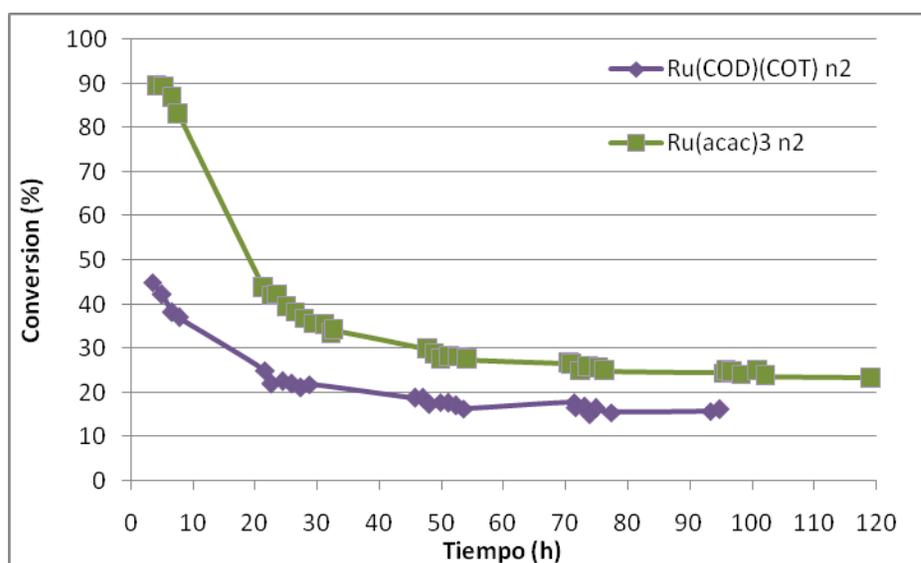
Respecto a la distribución de los alcoholes para ambos catalizadores (Tabla 16) se observó que, de manera similar a lo observado en los catalizadores soportados sobre SiO<sub>2</sub>, el metanol fue el producto más favorecido y el rendimiento hacia alcoholes superiores fue bajo.

**Tabla 16.** Distribución de alcoholes para catalizadores nanoestructurados.

Catalizador	Conversión CO (%)	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sup>+</sup>
RuCODCOT n1	25	73	12	16
RuCODCOTn2	16	80	13	7

### 2.2.2.- Estudio del precursor catalítico.

En la siguiente figura se muestra el porcentaje de conversión de CO en función del tiempo de reacción para los catalizadores preparados por el mismo método de impregnación n2 pero partiendo de precursores organometálicos diferentes.



**Figura 28.** Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores Ru(COD)(COT) n2 y Ru(acac)<sub>3</sub> n2.

Ambos catalizadores experimentan desactivación durante las primeras 24 horas. Con el transcurso del tiempo de reacción, las conversiones fueron estabilizándose hasta llegar a la condición de estado estacionario, siendo la conversión para el Ru(acac)<sub>3</sub> n2 mayor en este punto que para el Ru(COD)(COT) n2.

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

La distribución de productos (Tabla 17) muestra que para ambos catalizadores la selectividad hacia metano fue mayor seguido de los hidrocarburos livianos. Como se discutió anteriormente, para el catalizador RuCODCOT n2 no se obtuvo selectividad hacia los hidrocarburos pesados, es decir no hubo fracción orgánica, en cambio para el catalizador Ru(acac)<sub>3</sub> n2 si se obtuvo selectividad hacia hidrocarburos líquidos.

**Tabla 17.** Distribución de Productos para catalizadores nano 2.

<b>Catalizador</b>	<b>Conversión CO (%)</b>	<b>%S<sub>CO2</sub></b>	<b>%S<sub>CH4</sub></b>	<b>%S<sub>C2-C4</sub></b>	<b>%S<sub>C5+</sub></b>	<b>%S<sub>HC</sub> líquidos</b>	<b>%S<sub>oxig</sub></b>
RuCODCOTn2	16	4	43	35	17	0	1
Ru(acac) <sub>3</sub> n2	25	4	37	30	14	13	3

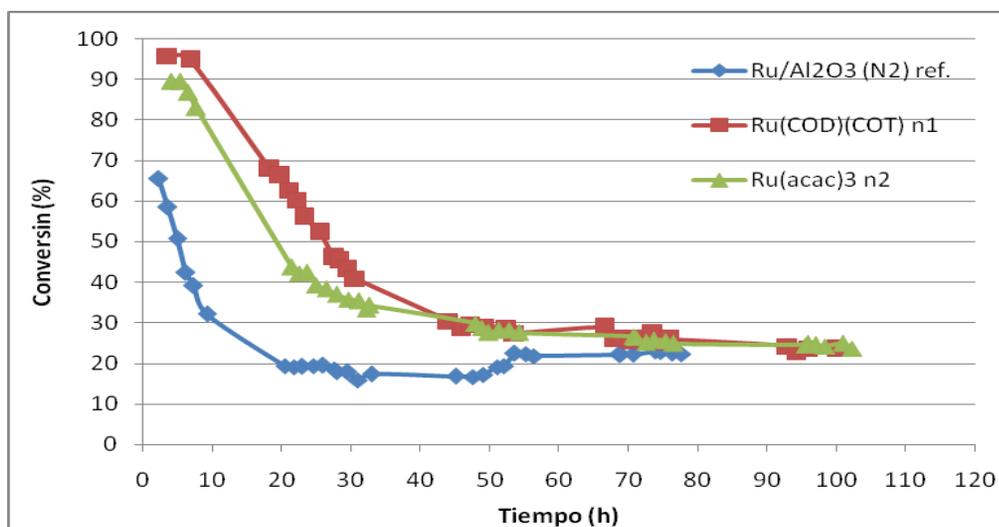
La distribución de los alcoholes obtenida cuando la sal precursora fue Ru(acac)<sub>3</sub> (Tabla 18), mostró una mayor proporción de etanol y de alcoholes con más de 3 átomos de carbono, que la obtenida con el catalizador RuCODCOT n2, lo que refleja la poca capacidad del catalizador preparado a partir del complejo Ru(COD)(COT) de producir cadenas carbonadas de gran longitud.

**Tabla 18.** Distribución de alcoholes para catalizadores n2.

Catalizador	Conversión CO (%)	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH*
Ru(COD)(COT) n2	16	80	13	7
Ru(acac) <sub>3</sub> n2	25	48	36	17

### 2.2.3.- Estudio comparativo de los catalizadores con mejor desempeño y el catalizador de referencia.

La Figura 29 muestra la conversión de CO(%) en función del tiempo de reacción para los catalizadores nanoestructurados con mayor actividad y se comparan con el catalizador de referencia preparado por el método convencional.



**Figura 29.** Conversión de CO en función del tiempo para los catalizadores Ru(COD)(COT) n1 , Ru(acac)<sub>3</sub> n2 y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N<sub>2</sub>).

## **Capítulo V: Resultados y Discusiones**

Nuevamente se observa la tendencia a la desactivación para los tres catalizadores. Cuando los catalizadores alcanzaron la condición de estado estacionario, se observó que los dos catalizadores nanoestructurados llegaron al mismo valor de conversión (25%). El catalizador de referencia mostró una conversión menor (20%), lo que indica que los catalizadores nanoestructurados son más activos y confirma una de las premisas del presente trabajo en cuanto a la mayor accesibilidad de los sitios activos en catalizadores nanoestructurados. La distribución de productos mostrada en la tabla 19, indica que la selectividad hacia el metano nuevamente es mayor en los 3 catalizadores.

Como se discutió en la sección anterior, el catalizador preparado con el precursor  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  mostró una mayor selectividad tanto hidrocarburos líquidos como alcoholes superiores (tabla 20), incluso que la obtenida con el catalizador de referencia y el  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT}) \text{n1}$ .

**Tabla 19.** Distribución de productos para catalizadores con mejor desempeño.

<b>Catalizador</b>	<b>Conversión CO (%)</b>	<b>%S<sub>CO2</sub></b>	<b>%S<sub>CH4</sub></b>	<b>%S<sub>C2-C4</sub></b>	<b>%S<sub>C5+</sub></b>	<b>%S<sub>HC líquidos</sub></b>	<b>%S<sub>oxig</sub></b>
RuCODCOTn1	25	4	40	32	15	8	1
$\text{Ru}(\text{acac})_3 \text{n2}$	25	4	37	30	14	13	3
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{N}_2)$	20	0	47	26	22	5	1

Tabla 20. Distribución de oxigenados.

Catalizador	Conversión CO (%)	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sup>+</sup>
Ru(COD)(COT) n1	25	73	12	16
Ru(acac) <sub>3</sub> n2	25	48	36	18
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )	20	61	22	18

### 2.3.- Estudio del efecto promotor del molibdeno.

En la siguiente figura se muestra la evolución de la conversión con el tiempo para el catalizador Ru(COD)(COT) n1 promovido con Mo y el catalizador preparado a partir del complejo mixto de Ru-Mo.

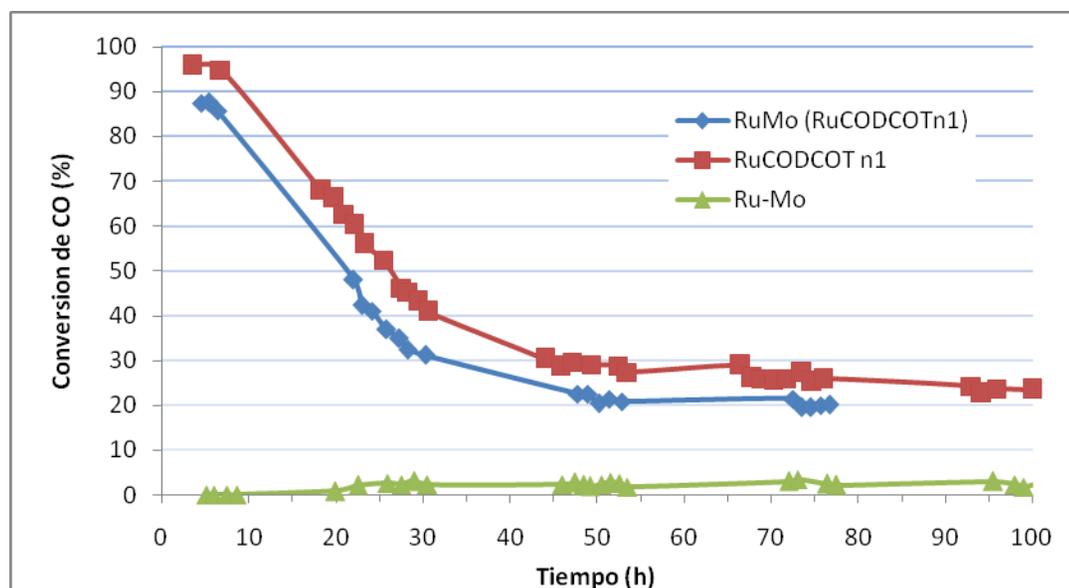


Figura 30. Catalizadores promovidos y sin promover.

## ***Capítulo V: Resultados y Discusiones***

---

Como en los casos anteriores, la conversión inicial es alta para el catalizador Ru(COD)(COT) y el mismo promovido con Mo, y decae a medida que la reacción progresa notándose que la conversión alcanza el estado estacionario alrededor de las 48 horas, obteniéndose una conversión en este punto de 21%. Se observa que la conversión para el catalizador Ru(COD)(COT) promovido con Mo es un poco menor que la del catalizador no promovido (28% de conversión), esto puede atribuirse a que las partículas de molibdeno cubren parcialmente a las de rutenio disminuyendo su superficie expuesta. Este hecho, sin embargo, parece ocasionar que el catalizador promovido con molibdeno posea una mayor selectividad hacia los alcoholes, que se puede atribuir al íntimo contacto entre el rutenio y molibdeno. Este íntimo contacto sería el responsable de proporcionar al sistema catalítico RuMo la propiedad de favorecer la adsorción e inserción de especies CO\* adsorbidas asociativamente a la cadena de carbonos en crecimiento, promovida por el rutenio.

La actividad del catalizador preparado a partir del complejo mixto Ru-Mo resultó muy baja, la conversión durante las primeras 24 horas fue cercana a 0, por lo que se procedió a incrementar la temperatura a 300°C, para obligar al sistema a elevar la conversión y observar su comportamiento en las horas posteriores, dando como resultado un 2% de conversión al estabilizarse el sistema y entrar al estado estacionario. Este comportamiento se puede atribuir en gran medida a una interacción significativa entre ambos metales y el soporte, ya que la temperatura de reducción de este catalizador es mucho mas alta (480°C) que la de los catalizadores sin promover (Ru(COD)(COT)) y promovido (RuMoCODCOT) Los resultados de selectividad de los catalizadores en estudio se muestran en la tabla 21.

## Capítulo V: Resultados y Discusiones

**Tabla 21.** Distribución de productos para los catalizadores promovidos y sin promover.

Catalizador	Conversión						
	CO %	%S <sub>CO2</sub>	%S <sub>CH4</sub>	%S <sub>C2-C4</sub>	%S <sub>C5+</sub>	%S <sub>HC líquidos</sub>	%S <sub>oxig</sub>
RuCODCOT n1	25	4	40	32	15	8	1
RuMo (RuCODCOT n1)	21	15	33	24	8	10	18
Ru-Mo	2	0	49	51	0	0	0

Para el catalizador promovido se observa una clara selectividad por los alcoholes en general, según la distribución de productos. Sin embargo, la mayor selectividad dentro de los oxigenados fue hacia el metanol (producto termodinámicamente favorecido), y como segundo producto mayoritario el etanol aunque con un ligero aumento en los alcoholes mayores de C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

**Tabla 22.** Distribución de alcoholes para catalizadores promovidos.

Catalizador	Conversión CO			
	(%)	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sup>+</sup>
RuCODCOT n1	25	73	12	16
RuMo (RuCODCOT)	20	62	21	16
Ru-Mo	2	0	0	0

**Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones.****VI.1.- Conclusiones.**

1. Los catalizadores preparados sobre  $\text{SiO}_2$  mostraron muy pobre actividad hacia la hidrogenación de monóxido de carbono, comparado con los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , este comportamiento es atribuido a la menor área específica de la sílice que genera partículas metálicas más grandes.
2. El pretratamiento de los catalizadores juega un papel importante en su reducibilidad y en el desempeño dentro de las pruebas catalíticas. Siendo el pretratamiento con nitrógeno con el que se obtuvo mejores resultados ya que en este caso la interacción Metal –Soporte es menos fuerte.
3. Los métodos de preparación empleados para la preparación de los sólidos generaron precursores altamente dispersos, sin embargo ejercieron un efecto importante sobre el tamaño de la partícula metálica obtenida y sobre el comportamiento catalítico. La deposición controlada (método n1) del complejo  $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$  produjo un catalizador mucho mas disperso y activo que el método por impregnación incipiente (método n2) del mismo complejo.
4. La íntima interacción entre el rutenio y el molibdeno, genera sitios activos capaces de producir con una mayor selectividad alcoholes superiores ( $\text{C}_2\text{OH}^+$ ), que los catalizadores sin promover con Mo.

## ***Capítulo VI: Conclusiones y Recomendaciones***

---

5. La utilización de precursores catalíticos basados en compuestos organometálicos son adecuados para la formación de catalizadores nanoestructurados con aplicabilidad en catálisis heterogénea. Sin embargo el tipo de compuesto organometálico empleado es de vital importancia debido a su estabilidad y reactividad frente al soporte elegido y las condiciones tanto de impregnación como de pretratamiento.

### **VI.2.- Recomendaciones**

1. Los resultados obtenidos con el catalizador preparado con el complejo mixto no fueron los esperados por lo que se recomienda repetir la preparación realizando cambios en el método de impregnación del complejo mixto para mejorar la homogeneidad del mismo y repetir algunos análisis de caracterización del sólido estudiado.
2. Realizar análisis elemental de todos los catalizadores preparados mediante técnicas de análisis elemental como la fluorescencia de rayos x (FRX).

**Bibliografía**

- [1] Barberii E. *El pozo ilustrado*. Departamento de relaciones publicas de PDVSA. 3<sup>ra</sup> edición. Caracas (1985) 134-147.
- [2] Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Comercio y el Desarrollo (UNCTAD). <http://r=.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/descripc.html>.  
Accesado: 10 noviembre 2007.
- [3] Ente Nacional del Gas (ENAGAS).  
<http://www.enagas.gov.ve/publicaciones/publicacione01.html>  
Accesado: 30 noviembre 2007.
- [4] Rivas I. Trabajo especial de grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química. Caracas Julio 2006.
- [5] Tirupati R. K. Fuel Processing Technology. **88** (2007) 493-500.
- [6] Fathi M., Bjorgun E., Tviig O. A., *Catal. Today*. **63** (2000) 489-497
- [7] Ross J., *Catal. Today*. **100** (2005) 151-158.
- [8] Pacheco F. Trabajo especial de grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química. Caracas Julio 2005.
- [9] Matsuo Y., Yoshinaga Y., Sekine Y., Tomishige K., Fijimoto K., *Catal Today*. **63** (2000) 493-445.
- [10] Chen H., Wang C., Lu Y., Tseng L., Liao P. *Catal. Today*. **97** (2004) 173-180.
- [11] Rynkoswski J., Samulkiewicz P., Ladavos A., *Appl. Catal.* **203** (2004) 1-9.

- [12] Spath P. L., Dayton D. C., *Preliminary Screening —Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*. National Renewable Energy Laboratory. 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado Diciembre 2003.
- [13] Peña D., Trabajo Especial de Grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química. Noviembre 2007.
- [14] Oropeza F., Trabajo Especial de Grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química, Marzo 2006.
- [15] Cifarelli M., Trabajo Especial de Grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química. Marzo 2001.
- [16] Anderson R. B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Academic Press INC. 1<sup>era</sup> edición. Canadá, (1984), cap. 1,2,4,5.
- [17] Henríquez I. S. Trabajo Especial de grado. *Universidad Central de Venezuela*. Escuela de Química. Mayo 1992.
- [18] Dry M. E., *Catalysis Science and Technology*. Capitulo 4.
- [19] Dry M. E., *Appl. Catal. A: Gen.* **138** (1996) 319-322.
- [20] Henrici G., Olive S., *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*. Heidelberg (1984).
- [21] Fernandes F., *Chemical Engineering and Technology.* **28** (8) 930-938.
- [22] Koehle M., Fechtel K., *Industrial Applications of the Fischer-Tropsch Process*. Seventh Annual Freshman Conference. Abril (2007).

- [23] Schulz H., Bellstedt F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **12** (1976) 176-179.
- [24] Pichler H., Bellstedt F., *Petrochem. Brennst-Chem.* **26** (1973) 560-564.
- [25] King D. L., *J. Catal.*, **51** (1978) 386-388.
- [26] Kellner C. S., Bell A. T., *J Catal.* **71** (1981) 296-298.
- [27] Heman R. G., *Catal. Today.* **55** (2000) 233-245.
- [28] Courty P., Arlie J. P., Converg A., Mikitendo P., Surgier A., *Hydrocarbon Processing.* **63** 11 105-108.
- [29] Roberts G. W., Lim P. K., McCutchen M. S., *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry.* **37** 225-233.
- [30] Thomas J. M., Thomas W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbh Alemania 1997 1-3.
- [31] Sergeev G. B., *Nanochemistry.* Edit. Elsevier Holanda (2006), 175-183.
- [32] Debao Li., *Catalysis Communications*, **6** (2005) 674-678.
- [33] Martinez A., *Catalysis Communications.* **8** (2007) 1479-1486.
- [34] Zhong-rui Li, Ti-lu Fu, Jiang M., Hu T., Liu T. y Xie Y., *Journal of Catalysis.* **199** (2001) 155-161.
- [35] Aquino A., Gomez A., *Catalysis Today*, **65** (2001) 209-216.
- [36] Patricia M. P., Giraudon J. M., Leclercq G., Leclercq L., *Applied Catalysis.* **260** (2004) 35-37.
- [37] Xiang M., Li D., Li W., Zhong B., Sun Y., *Catalysis Communications.* **8** (2007) 503-507.
- [38] Xiang M., Li D., Li W., Zhong B., Sun Y., *Catalysis Communications*, **8** (2007) 513-518.

- [39] Pinto P., Calhorda M., Straub T., Miikkulainen V., Raty J., Suvanto M., Pakkanen T., *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* **170** (2001) 209-218.
- [40] Griboval A., Giraudon J., Leclercq G, Leclercq L., *Applied Catalysis A: general* **260** (2004) 35-45.
- [41] Griboval A., Giraudon J., Leclercq G., Rivas M. E., Alvarez J., Pérez-Zurita M. J., Goldwasser M. R., *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical* **259** (2006) 187-196.
- [42] Pérez-Zurita M. J., Muriel D., Yann H., Griboval A., Leclercq L., Leclercq G., Goldwasser M., Cubeiro M. L., *Applied Catalysis. A:General.* **274** (2004) 295-301.
- [43] Henriquez I., Pérez-Zurita M. J., Goldwasser M., Cubeiro M. L., Bond G., *Journal of Molecular Catalysis.* **88** (1994) 213-222.
- [44] Inoue M., Miyake T., Takegami Y., y Inui T., *Applied Catalysis.* **11** (1984) 103-116.
- [45] Huela V., Brunel D., Galarneau A., Philippot K., Chaudret B., Kooyman P. J., Fajula F., *Microporous and Mesoporous Materials,* **79** (2005) 185-194.
- [46] Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Moneti S., Moreno M., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli L. y Vizza F., *Journal of Catalysis.* **213** (2003) 47-62.
- [47] Wyrwalski F., Lamonier J.F., Perez-Zurita M.J., *Catalysis Letters.* **108** (2006) 87-95.
- [48] Straub T., Haukka M., Pakkanen T., *Journal of Organometallic Chemistry.* **612** (2000) 106-116.
- [49] Boumans J. W., “*Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*”. Edit. Wiley New York 1987.
- [50] Lemaitre J. L., “*Characterization of Heterogeneous Catalysts*”. Ed. Marcel Dekker. New York 1984.
- [51] Skoog D., Holler F., “*Principios de Análisis Instrumental*”. 5<sup>ta</sup> edición. Mc Graw Hill. España 2001.
- [52] A. Juan, D. E. Damiani, *Journal of Catalysis.* **137** (1992) 77-91 .

## APÉNDICES

### Apéndice A: Cálculos en el Análisis de los Gases.

#### 1.- Cálculo de Conversión.

La conversión puede determinarse a través de la siguiente expresión:

$$X_{CO,e} = \frac{F_{CO,e} - F_{CO,s}}{F_{CO,e}}$$

donde:  $F_{CO,e}$ : Flujo molar de CO de entrada

$F_{CO,s}$ : Flujo molar de salida

$X_{CO}$ : Conversión de CO

Al emplear el método del estándar interno ( $N_2$ ), la ecuación anterior queda expresada como:

$$X_{CO} = 1 - \frac{y_{N_2,e} \cdot y_{CO,s}}{y_{N_2,s} \cdot y_{CO,e}}$$

donde:  $y_{N_2,e}$ : Fracción molar de  $N_2$  a la entrada

$y_{CO,e}$ : Fracción molar de CO a la entrada

Al utilizar cromatografía de gases resulta la siguiente ecuación:

$$X_{co} = 1 - \frac{A_{N_2,e} \cdot A_{co,s}}{A_{N_2,s} \cdot A_{co,e}}$$

donde:  $A_{N_2}$ : Area de  $N_2$  en el cromatograma

## 2.- Cálculo de la Selectividad hacia un Producto.

La selectividad hacia un producto "i" se expresa en función del carbono contenido en el producto con relación al carbono total convertido y puede expresarse a través de la ecuación:

$$S_i = n \cdot \left( \frac{y_{i,s}}{y_{co,s}} \right) \left( \frac{1 - X_{co}}{X_{co}} \right)$$

donde:  $S_i$  : Selectividad hacia el producto

n: número de átomos de carbono de la especie

La expresión de la selectividad en función de las áreas determinadas por cromatografía de gases es la siguiente:

Para el Detector TCD:

$$S_i = \frac{\left( \frac{A_{i,s}}{A_{CO,s}} \right) \cdot f_{i/CO} \cdot \left( \frac{M_{CO}}{M_i} \right) \cdot (1 - X_{CO})}{X_{CO}}$$

donde:  $A_{i,s}$ : Area del componente "i" ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ) en el cromatograma.

$f_{i/CO}$ : Factor de respuesta del detector para el componente "i" referido al  $CO$ .

$M_{CO}$ : Peso Molecular del  $CO$

$M_i$ : Peso Molecular del componente "i"

Para el Detector FID:

$$S_i = n \cdot \left( \frac{A_{i,s}}{A_{CH_4,s}} \right) \cdot f_{i/CH_4} \cdot \left( \frac{M_{CH_4}}{M_i} \right) \cdot S_{CH_4}$$

donde:  $S_i$ : Selectividad de compuestos de "n" átomos de carbono. Se considera un factor de respuesta relativo unitario para los hidrocarburos en el detector FID.

$S_{CH_4}$ : Selectividad del metano

La selectividad en base libre de  $CO_2$  se determina mediante la ecuación:

$$S_{i,libreCO_2} = \frac{S_i}{(1 - S_{CO_2})}$$

donde:  $S_{i,libreCO_2}$ : Selectividad del compuesto "i" libre de  $CO_2$

$S_{CO_2}$ : Selectividad del  $CO_2$

### 3.- Cálculo de la Velocidad Espacial.

La velocidad espacial se determinará mediante la siguiente expresión:

$$VE = \frac{v_e}{W_{cat}}$$

donde: VE: Velocidad Espacial [ml/h/g]

$v_e$ : Flujo volumétrico del gas de entrada [ml/h]

$W_{cat}$ : Peso del catalizador [g]

La velocidad espacial es expresada en base al flujo volumétrico del gas de entrada evaluando a condiciones estándar de presión y temperatura (298 K, 1 atm.)

### 4.- Procedimiento de Cálculo del Rendimiento a Oxigenados.

#### 4.1.- Cálculo de la selectividad.

La selectividad a hidrocarburos líquidos puede estimarse a través de la siguiente ecuación

$$S_{CH,Liq} = \frac{W_{capa-org} \cdot n_{prom}}{M_{prom} \cdot N_{CO,conv}}$$

Donde: W: Peso,  $n_{prom}$ : Numero de átomos de carbono promedio

$M_{prom}$ : peso molecular promedio,  $N_{CO, conv}$ : Numero de moles de CO (o carbon) convertidos durante el tiempo de recolección de la capa orgánica.

Si los hidrocarburos son de cadena larga, la relación  $n/M_{prom}$  se acerca al valor 1/14, es decir, a  $n/(n \cdot M_{CH2})$

El número de moles de CO convertidos puede determinarse a través de la siguiente expresión:

$$N_{co,conv} = \frac{V_E \cdot P}{R \cdot T} \cdot y_{e,co} \cdot X_{co,prom} \cdot t \cdot W_{cat}$$

donde:  $X_{co, prom.}$ : Conversión del CO promedio durante el tiempo t.

t: Tiempo de recolección de la muestra.

La selectividad a oxigenados en la capa acuosa puede estimarse a través de la siguiente expresión.

$$\%S_{oxig} = \frac{(\%P_{oxig} \cdot W_{capa-acuosa}) \cdot n_{pro}}{M_{prom.} \cdot N_{co,con.}}$$

Donde:

$\%p_{oxig.}$ : Porcentaje en peso de oxigenados en la capa acuosa

Para la determinación del  $\%p_{oxig}$  en la capa acuosa se emplea la distribución de los oxigenados obtenida por cromatografía de gases con un detector FID obteniéndose el porcentaje en peso de los oxigenados en una base libre de agua. Dicha distribución es obtenida normalizando las relaciones:

$$\frac{A_{C_{10}H}}{A_{CH_3OH}} \cdot f \frac{C_{10}H}{CH_3OH}$$

El análisis de la capa acuosa en un cromatógrafo de gases con un detector TCD y una columna Porapack Q, permite la obtención de la relación:

$$\frac{W_{H_2O}}{W_{CH_3OH}}$$

El %p<sub>oxig</sub> en la capa acuosa (agua incluida) es obtenido mediante la combinación de los dos cromatogramas mencionados con el metanol como componente de correlación.

El numero de carbonos promedio se determina mediante la siguiente ecuación, la cual se obtiene de considerar la fórmula genérica de los alcoholes  $C_nH_{2n+2}O$

$$n = \frac{M_{prom} - 18}{14}$$

#### 4.2.- Calculo del Rendimiento a Oxigenados

$$\text{Rend. Oxig.} = \frac{Y_{CO} \cdot \% S_{oxig} \cdot M_{prom} \cdot 10}{n_{prom}}$$

donde: Rend. Oxig.: Rendimiento de Oxigenados expresado en  $\frac{g}{Kgcat \cdot h}$

$$Y_{CO}: \text{Rendimiento espacial} \left( \frac{molCO_{convertido}}{h \cdot gcat} \right)$$

$M_{prom}$ : Peso molecular promedio de los oxigenados producidos.

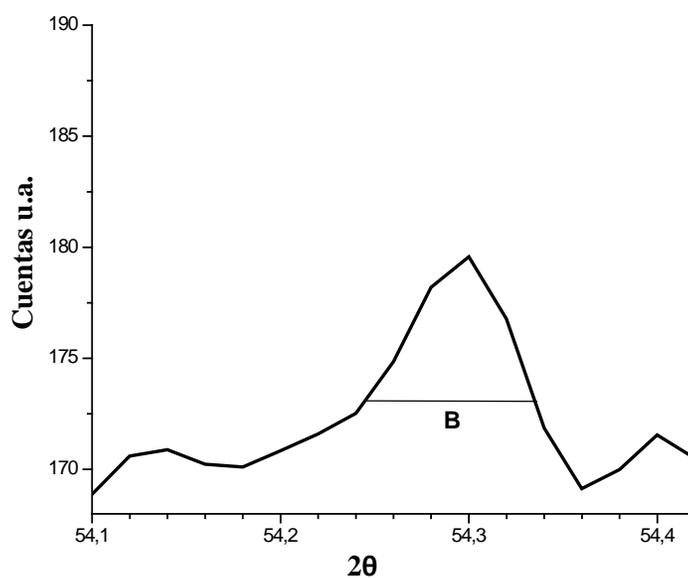
$n_{prom}$ : Número de átomos de carbono promedio de los productos.

El rendimiento espacial se determina de la siguiente forma:

$$Y_{CO} = \left( \frac{V_E \cdot P}{R \cdot T} \cdot y_{co,e} \cdot X_{CO} \right)$$

donde: P: Presión del sistema, T: Temperatura del sistema y R: Constante de los gas.

**Apéndice B. Estimación del tamaño promedio del cristal a partir de la ecuación de Sherrer.**



$$d = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180^\circ}{B \cdot \cos \theta \cdot \pi} = \frac{0,9 \cdot 0,15418 \text{ nm} \cdot 180^\circ}{0,22^\circ \cdot \cos(27,2^\circ) \cdot \pi} = 40 \text{ nm}$$