

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



Síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Co soportados sobre β -SiC

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. **Miguelangel A. León M.**, para
optar al título de Licenciado en Química.

16 de octubre de 2014

Dedicado a mis padres y hermanos

Agradecimientos

Agradecimientos al apoyo financiero del CDCH PG-03-7903-2009/2.

Resumen

El β -SiC es una forma cúbica del SiC con textura porosa, inerte, de gran resistencia mecánica, ideal para uso como soporte en catalizadores. En este Trabajo Especial de Grado se prepararon un total de nueve sólidos con 20 %p/p de carga nominal de Co cada uno, uno soportado sobre SiO₂ como referencia y ocho soportados sobre SiC. Se estudió el efecto del método de preparación, efecto de sal precursora de Co y el efecto de la adición de Ru y Pt como promotores en la reacción de Fischer-Tropsch. La caracterización de los sólidos se realizó mediante el uso de técnicas tales como difracción de rayos X, análisis textural mediante el método BET, reducción a temperatura programada con análisis termogravimétrico y análisis químico por absorción atómica. Los resultados mostraron que los catalizadores soportados sobre SiC presentaron buena actividad y estabilidad en el tiempo de reacción hasta ≈ 150 h, aún cuando estos poseen un área específica ≈ 10 veces menor con respecto SiO₂. En relación a la influencia del método de preparación, se observó que la velocidad de secado rápida después de una impregnación, mejora la actividad. El método de impregnación por humedad incipiente permite una mayor incorporación de Co sobre el soporte que el método de impregnación por exceso de solución. La variación de la sal precursora, Co(ac)₂ · 4H₂O y [Co(en)_n(H₂O)_m](NO₃)₂, tuvo efecto en el tamaño de partícula promedio de Co sobre el soporte, así como un fuerte impacto en la actividad aún con cargas bajas de Co. Los promotores Ru y Pt, además de reducir la temperatura de reducción, aumentan la actividad de los catalizadores.

Motivación e Importancia

El presente Trabajo Especial de Grado se enfoca en el diseño, caracterización y ensayo de catalizadores a base de Co soportados para la obtención de parafinas lineales por medio de la hidrogenación catalítica de CO. Las parafinas que se producen mediante este proceso se encuentran en un intervalo desde hidrocarburos ligeros (gases) hasta hidrocarburos pesados (ceras) con un interés especial en la fracción de diésel el cual es un combustible eficiente para motores de combustión interna. Actualmente el diésel se obtiene por medio de procesamiento del crudo; sin embargo, las técnicas de separación y mejoramiento producen un diésel muy contaminado con compuestos aromáticos, partículas metálicas y compuestos de azufre que contaminan el ambiente.

Para Venezuela, el cual es un país productor de crudo y gas, es de especial interés mantenerse en la vanguardia tecnológica en cuanto a la producción de energía. El interés de otros países por obtener independencia de energías proveniente de crudo afecta a Venezuela y su actual modelo económico, por lo que debemos desarrollar tecnologías que proyecten al país adelante en las demandas futuras del mercado internacional.

Adicionalmente, en la explotación de crudo actual, el gas asociado a este es quemado y desperdiciado a pesar de tener un gran valor agregado. Este gas es la materia prima para el reformado de metano que es un paso previo a la Síntesis Fischer-Tropsch (SFT). La producción de diésel sintético con contenido ultra-bajo de azufre es una alternativa que cumple con las fuertes regulaciones ambientales que se están implementando en varios países del mundo, la venta de combustible sintético o la elaboración de plantas de gas a líquido fuera de nuestras fronteras presenta una oportunidad de negocios a Venezuela.

Tabla de Contenido

	Página
Resumen	V
Motivación e Importancia	VII
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tablas	XVII
Introducción	1
Objetivos	3
1. Revisión Bibliográfica	5
1.1. Síntesis Fischer-Tropsch	5
1.1.1. SFT como una alternativa viable	7
1.1.2. Termodinámica de la SFT	8
1.1.3. Cinética de la SFT	10
1.1.4. Mecanismo de reacción para la SFT	12
1.1.5. Metales como catalizadores de la SFT	14
1.2. Catalizadores nanoestructurados	17
1.3. Uso de promotores en catalizadores de Co soportados	18
1.4. Impregnación y secado de catalizadores soportados	20
1.4.1. Impregnación	21
1.4.2. Secado	21

1.5. Carburo de Silicio de gran área específica (SiC)	27
1.5.1. SFT con Co/SiC como catalizador	29
2. Metodología Experimental	31
2.1. Preparación de catalizadores	32
2.1.1. Método de impregnación por humedad incipiente	32
2.1.2. Método por exceso de solvente	33
2.1.3. Coimpregnación	33
2.1.4. Calcinación y activación	33
2.2. Ensayos catalíticos	34
2.3. Caracterización de catalizadores	36
2.3.1. Análisis químico	36
2.3.2. Área específica (BET)	36
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	38
2.3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)	39
3. Resultados y Discusión	41
3.1. Caracterización	42
3.1.1. Análisis químico	42
3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)	43
3.1.3. Análisis Termogravimétrico (ATG)	46
3.1.4. Análisis textural	49
3.2. Ensayos catalíticos	52
3.2.1. Efecto del método de impregnación y velocidad de secado	52
3.2.2. Efecto de la sal precursora	54
3.2.3. Efecto del promotor	57

Conclusiones	61
Recomendaciones	63
Referencias	65
A. Conversión, actividad y selectividad	71
A.1. Cálculo de conversión	71
A.2. Cálculo de actividad	72
A.3. Cálculo de selectividad de productos	72
A.3.1. Gases permanentes	72
A.3.2. Fracción $C_2 - C_4$	73
A.3.3. Fracción C_{5+}	73
B. Gráficas	75
B.1. Conversión de C_o en función del tiempo	75
B.2. Análisis termogravimétrico	77
B.3. Isotermas de adsorción y desorción	82
B.4. Distribución de poros de los soportes	88

Lista de Figuras

	Página
1.1. Sasol Synthetic Fuels, Secunda, África del Sur.	7
1.2. Sasol Escravos GTL en construcción, año 2010.	9
1.3. Comparación de ΔG° de reacción para los productos de SFT.	10
1.4. Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de la cadena.	11
1.5. Mecanismo propuesto de crecimiento de cadena por adición de especies CH_2 superficiales.	13
1.6. Etapas del secado	22
1.7. Tipos principales de distribución de metal en catalizadores soportados. . .	23
1.8. Mecanismos de transporte durante el secado de catalizadores soportados.	25
1.9. Variación del perfil del metal durante el secado.	27
1.10. Estructura cristalina del β -SiC proyectada en el plano (1 1 0).	28
2.1. Diagrama de flujo de proceso del montaje a microescala de SFT.	35
3.1. Patrones de DRX de los precursores catalíticos: (a) serie 1, (b) serie 2 y (c) serie 3.	44
3.2. ATG en H_2 de sólido Co/SiO_2	46
3.3. Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 1 de precursores catalíticos.	47
3.4. Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 2 de precursores catalíticos.	48
3.5. Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 3 de precursores catalíticos.	48

3.6. Isotermas de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiO ₂	51
3.7. Isotermas de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-ii-sr.	51
3.8. Actividad en función del tiempo de la serie 1 de catalizadores.	53
3.9. Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 1.	54
3.10. Actividad en función del tiempo de la serie 2 de catalizadores.	56
3.11. Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 2.	56
3.12. Actividad en función del tiempo de la serie 3 de catalizadores.	58
3.13. Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 3.	59
 B.1. Conversión en función del tiempo de serie 1 de catalizadores.	 75
B.2. Conversión en función del tiempo de serie 2 de catalizadores.	76
B.3. Conversión en función del tiempo de serie 3 de catalizadores.	76
B.4. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co/SiO ₂	77
B.5. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co/SiC-ii-sr.	77
B.6. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co/SiC-ii-sl.	78
B.7. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co/SiC-es-sr.	78
B.8. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co/SiC-es-sl.	79
B.9. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co(ac)/SiC.	79
B.10. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co(en)/SiC.	80
B.11. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co-Ru/SiC.	80
B.12. TGA en atmósfera de H ₂ de precursor catalítico Co-Pt/SiC.	81
B.13. Isoterma de adsorción/desorción del soporte SiO ₂	82
B.14. Isoterma de adsorción/desorción del soporte SiC.	82
B.15. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiO ₂	83
B.16. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-ii-sr.	83

B.17. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-ii-sl.	84
B.18. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-es-sr.	84
B.19. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-es-sl.	85
B.20. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co(ac)/SiC.	85
B.21. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co(en)/SiC.	86
B.22. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co-Ru/SiC.	86
B.23. Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co-Pt/SiC.	87
B.24. Distribución de poros de SiO ₂	88
B.25. Distribución de poros de SiC	88

Lista de Tablas

	Página
1.1. Reacciones de la SFT.	5
1.2. Procesos utilizados en el reformado de metano.	6
1.3. Mecanismo propuesto para la síntesis de hidrocarburos a partir de H_2 y CO	14
1.4. Costes de algunos metales relativos al Fe en el año 2000.	15
1.5. Control de selectividad en la SFT por condiciones del proceso.	16
1.6. Evaluación de la resistencia química de extrudados de SiC.	30
2.1. Listado de sólidos y los métodos usado en su preparación	32
3.1. Sólidos sintetizados, caracterizados y ensayados en reacción de FT.	41
3.2. Análisis químico del contenido de Co en los catalizadores soportados.	42
3.3. Tamaño de partícula promedio de Co_3O_4 determinados por ecuación de Scherrer.	45
3.4. Intervalos de temperaturas de reducción determinados por ATG en H_2	49
3.5. Resultados del análisis textural.	50
3.6. Efecto del método de preparación en el comportamiento catalítico.	53
3.7. Efecto de la sal precursora en el comportamiento catalítico.	55
3.8. Resultados de pruebas catalíticas en el estudio del efecto del uso de promotores Ru y Pt.	57

Introducción

El proceso de *gas a líquido* (GTL por sus siglas en inglés) es una de las vías más investigadas para transformar el gas natural en hidrocarburos líquidos. El proceso consiste en la transformación del gas natural en una mezcla de CO y H_2 denominada *gas de síntesis* o *syngas*, reactivos de partida para la SFT, reacción que los transforma en productos de mayor valor agregado.

La implantación de la llamada economía del hidrógeno se perfila como una realidad ineludible en los próximos años. Con el precio del crudo en máximos históricos y los efectos de la contaminación por el uso de combustibles con contenidos de aromáticos, partículas metálicas y compuestos de azufre entre otros efectos, la necesidad del consumo masivo de energía alternativa se hace cada vez más necesaria.

Las tecnologías para producir energía actualmente se basan en la combustión y el uso de motores de combustión interna. Estas tecnologías están muy generalizadas usándose para mover automóviles, maquinarias, generación de electricidad, calefacción, etc. y el cambio a otra tecnología no se dará en los próximos años. El almacenamiento de energía proveniente de tecnologías actuales (gas natural) y en desarrollo (Solar, producción de hidrógeno) representa un problema a nivel mundial. La síntesis de hidrocarburos líquidos por medio de la SFT ofrece una alternativa al almacenaje de energía, produciendo hidrocarburos de mayor valor agregado compatible con las tecnologías actuales y con bajas o nulas emisiones contaminantes.

Para lograr estos objetivos, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que aumenten la selectividad y actividad de la SFT para disminuir los costos de producción y convertirlo en una alternativa atractiva para la industria actual. Tradicionalmente se han usado óxidos inorgánicos como Al_2O_3 y SiO_2 como soportes, por lo que el estudio de estos ha sido amplio y existe mucha información en la literatura acerca de catalizadores soportados en estos sólidos. El uso de materiales novedosos puede presentar una alternativa para obtener mejores resultados basándose en sus propiedades.

El carburo de silicio promete ser un material importante para su uso como soportes para precursores catalíticos, por lo que recientemente se han empezado estudios en el área

de ciencias de los materiales para obtener un SiC con gran superficie, poroso y reusable, así como también en su uso como soporte catalítico en reacciones de hidrodeshidrosulfuración y SFT.

Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar y estudiar catalizadores de Co soportados sobre β -SiC en la reacción de hidrogenación de CO.

Objetivos Específicos

Estudiar los efectos de:

- El método de impregnación.
- La velocidad del secado.
- Compuesto precursor de Co.
- El uso de promotores.

Caracterizar los precursores catalíticos:

- Análisis químico.
- Análisis textural.
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Análisis termogravimétrico (ATG).

CAPITULO 1. Revisión Bibliográfica

1.1 Síntesis Fischer-Tropsch

En 1923 los investigadores Franz Fischer y Hans Tropsch reportaron por primera vez y patentaron^[1,2] la reacción del gas de síntesis, para obtener combustibles líquidos. Esta reacción, desde entonces llamada SFT no es más que una serie de reacciones de polimerización en las cuales el gas de síntesis es convertido en hidrocarburos.^[3,4] El producto de esta síntesis consiste en una compleja mezcla de hidrocarburos lineales y productos oxigenados, donde las parafinas lineales y α -olefinas son los productos principales.

Tabla 1.1: Reacciones de la SFT.

Reacciones principales:				
Parafinas:	$(2n + 1)$	$H_2 + nCO \longrightarrow$	$C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$	(1.1)
Olefinas:	$2n$	$H_2 + nCO \longrightarrow$	$C_nH_{2n} + nH_2O$	(1.2)
Otras reacciones:				
Desplazamiento de Gas-Agua:		$CO + H_2O \rightleftharpoons$	$CO_2 + H_2$	(1.3)
Redox del catalizador:	a)	$M_xO_y + yH_2 \longrightarrow$	$yH_2O + xM$	(1.4)
	b)	$M_xO_y + yCO \longrightarrow$	$yCO_2 + xM$	(1.5)
Reacción de Boudouard:		$2CO \longrightarrow$	$C + CO_2$	(1.6)
Formación de carburos:		$yC + xM \longrightarrow$	M_xC_y	(1.7)

Como se observa en la [tabla 1.1](#), en las reacciones principales de la SFT el hidrógeno y el monóxido de carbono reaccionan en una relación de 2 o aproximadamente de 2 y por ello generalmente el gas de síntesis usado en la SFT es $H_2/CO = 2$, sin embargo, cuando se usa un gas de síntesis con una relación H_2/CO de 1, la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS por sus siglas en inglés) puede ajustar esta relación ya que ésta es una reacción de equilibrio y si hay déficit de hidrógeno la reacción se desplaza hacia la derecha aumentando la relación H_2/CO .

Los hidrocarburos obtenidos en la SFT son combustibles de alta calidad, la ausencia de hidrocarburos aromáticos y/o sulfurados hace que el combustible producido cumpla con

las actualmente rigurosas normas ambientales sobre los hidrocarburos, además, la fracción de diésel promedio tiene un alto número de cetano^a que implica mejores propiedades de combustión y reducción de emisiones en los motores de los automóviles.

Las reacciones de la SFT son demasiado lentas como para que se den en ausencia de un catalizador. La SFT es catalizada por ciertos metales del grupo 8, 9 y 10, tales como Fe, Co y Ru; el Co y el Fe son usados comercialmente a temperaturas de 483 – 613 K con presiones de 10 – 60 bar.^[5]

A nivel industrial la SFT forma parte de varios procesos llamados: Biomasa a Líquidos (BTL),^[6,7] Carbón a líquidos (CTL)^[8-10] y Gas a Líquidos (GTL). Actualmente el proceso GTL es el más difundido y desarrollado. Todos estos procesos consisten en la transformación de la materia prima a gas de síntesis para luego usar este en la SFT. Para los procesos BTL y CTL el gas de síntesis se obtiene de la gasificación de la biomasa y carbón respectivamente, en el GTL se utiliza CH₄, principal componente del gas natural para la obtención del gas de síntesis por medio del reformado de metano. De manera general el proceso GTL comprende:

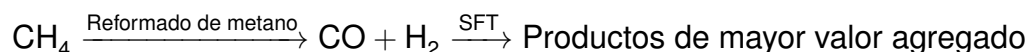


Tabla 1.2: Procesos utilizados en el reformado de metano.

				ΔH (kcal/mol _{CH₄})	H ₂ /CO	
Reformación con						
vapor de agua:	CH ₄ + H ₂ O	→	CO + 3 H ₂	54,2	3	(1.8)
Oxidación parcial:	CH ₄ + $\frac{1}{2}$ O ₂	→	CO + 2 H ₂	-8,5	2	(1.9)
Reformación seca:	CH ₄ + CO ₂	→	2 CO + 2 H ₂	62,2	1	(1.10)

La mezcla de productos que incluye agua debe ser procesada dependiendo de su composición y productos finales deseados, incluyendo separaciones, craqueos, destilaciones entre otros.

^aEscala que indica la tendencia de los combustibles diésel a causar pistoneo del motor.

1.1.1 SFT como una alternativa viable

Actualmente la SFT es aplicada a nivel comercial siendo Sasol la compañía líder con décadas de experiencia (desde 1950) en el proceso GTL, operando tres plantas comerciales con su tecnología propietaria Sasol Slurry Phase Distillate (SPD), dos plantas operan en África del Sur, Sasolburgo y Secunda con una producción promedio de 160 000 bbl/día y una tercera en Qatar en asociación con Qatar Petroleum llamada Oryx GTL con una producción de 34 000 bbl/día.^[11,12] Los productos principales del proceso GTL de Sasol son diésel, bases lubricantes, queroseno de aviación y naftas.



Figura 1.1: Sasol Synthetic Fuels, Secunda, África del Sur.^[11]

En la Bahía Mossel de África del Sur, opera desde 1993 una planta GTL con gas natural proveniente de yacimientos en mar adentro, esta planta es operada por PetroSA, compañía nacional de petróleo de África del Sur. Esta planta funciona bajo la tecnología propietaria de Sasol^[5] con una producción de 43 000 bbl/día.^[12,13] Shell opera comercialmente una planta GTL en Bintulu, Malasia con una capacidad de 12 500 bbl/día^[5] siendo

la primera planta GTL de Shell.

SFT en el futuro cercano

Existen múltiples proyectos a escala comercial que incluyen la SFT, varios de ellos ya han comenzado la construcción y otros están en el diseño de ingeniería.

Actualmente Bolivia proyecta poner en funcionamiento dos plantas GTL en el sur del país (cerca de yacimientos de gas),^[12] la primera está proyectada para el 2015 y la segunda para el 2021, ambas con capacidades de 15 000 bbl/día con lo que sumado a su producción de diésel a partir de crudo (11 200 bbl/día) cubre la demanda local (23 200 bbl/día).

Sasol junto a asociados, Chevron y la Corporación Nacional Nigeriana del Petróleo construyen actualmente una planta GTL con diseño y capacidad de producción similar a la Oryx GTL de Qatar, esta se ubica en la ciudad de Escravos, Nigeria y se denomina Escravos GTL (EGTL). Shell construye desde el 2011 en Ras Laffam, Qatar, la planta Pearl GTL diseñada para una producción de 140 000 bbl/día.^[12,13]

La Marina de los Estados Unidos desarrolla actualmente una tecnología para obtener combustible a partir de agua de mar,^[14] extrayendo de este CO_2 y H_2 por medio de Celdas Electroquímicas de Acidificación^[15] para luego usar estos reactivos y obtener combustible de jets. Esta polimerización se hace por medio de la SFT, en un primer paso el CO_2 y H_2 reaccionan para producir CO y H_2O (reacción inversa de desplazamiento de gas de agua) para luego hidrogenar el CO producido bajo la SFT. Esta tecnología representa una manera de producir combustible por medio de materia prima renovable.

1.1.2 Termodinámica de la SFT

La SFT se encuentra muy favorecida desde el punto de vista termodinámico, presenta grandes cambios en la energía libre de Gibbs en un amplio intervalo de temperaturas. La figura 1.3 muestra la variación con la temperatura del cambio de la energía libre de Gibbs para la formación de alcoholes, alcanos y alquenos. La pendiente positiva de todas las curvas es consecuencia del carácter exotérmico de todas las reacciones.

Entre las conclusiones más importantes que se pueden sacar de la figura 1.3 se puede



Figura 1.2: Sasol Escravos GTL en construcción, año 2010.^[11]

mencionar:

- A cualquier temperatura, la formación de metano es termodinámicamente más favorable que las otras reacciones.
- El orden de preferencia termodinámica en la formación de los productos de la SFT es en general: alcanos > alquenos > alcoholes.
- Para los productos olefínicos, el eteno es el menos favorecido termodinámicamente a temperaturas menores de 400 K.

El que los productos ligeros de la SFT sean los más favorecidos por la termodinámica, representa una desventaja ya que como se mencionó anteriormente, la SFT es una opción para la conversión del gas natural, el metano y demás alcanos ligeros son productos

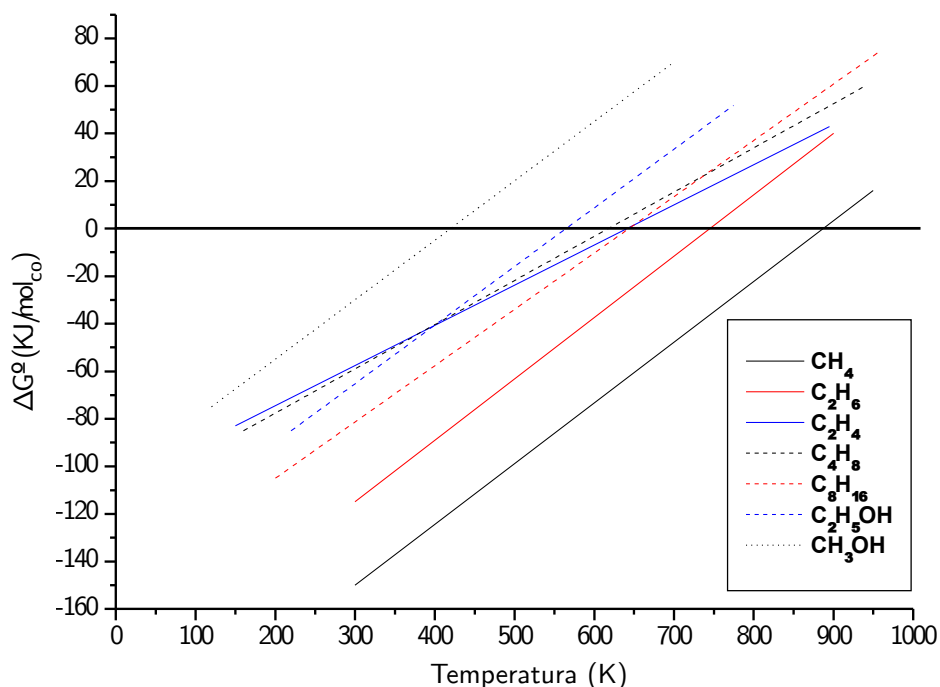


Figura 1.3: Comparación de ΔG° de reacción para los productos de SFT.

no deseados, pues se estaría volviendo al producto de partida. Por ello es importante el diseño de catalizadores que impongan un control cinético sobre la síntesis de manera que el equilibrio nunca se alcance. Sin embargo, esto parece no ser un problema en vista de que a pesar que el metanol es uno de los productos menos favorecidos termodinámicamente, éste se puede sintetizar a partir de gas de síntesis con una selectividad mayor al 99 %, usando catalizadores de $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$.^[16]

Por lo ya mencionado, la SFT se debe llevar a cabo en condiciones lejanas al equilibrio químico, de manera que las conclusiones provenientes de la termodinámica tengan aplicaciones limitadas. Sin embargo, el estudio termodinámico proporciona información útil concerniente a la competencia de las reacciones.^[17]

1.1.3 Cinética de la SFT

Ya que la SFT se debe llevar a cabo bajo control cinético, es de suma importancia estudiar su cinética pero la gran cantidad de reacciones complejas que ocurren durante la síntesis dificulta la descripción de la cinética de la SFT, sin embargo, actualmente está

ampliamente aceptado que la SFT sigue una cinética de polimerización y basado en esto muchos modelos matemáticos se han propuesto para explicar la distribución de productos de la SFT.

El modelo más ampliamente aceptado y conocido es el desarrollado por Anderson, Schulz y Flory,^[17] el cual describe la distribución de productos con el uso de la siguiente ecuación:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 \quad (1.1)$$

donde W_n es la fracción másica en peso en la mezcla de productos del hidrocarburo con n átomos de carbono, α es la probabilidad de crecimiento de la cadena y $1 - \alpha$ es la probabilidad de terminación de la cadena.

La [figura 1.4](#) es una representación de la variación del porcentaje en peso de las distintas fracciones de hidrocarburos con la probabilidad de crecimiento de la cadena, calculados a partir de la [ecuación 1.1](#).

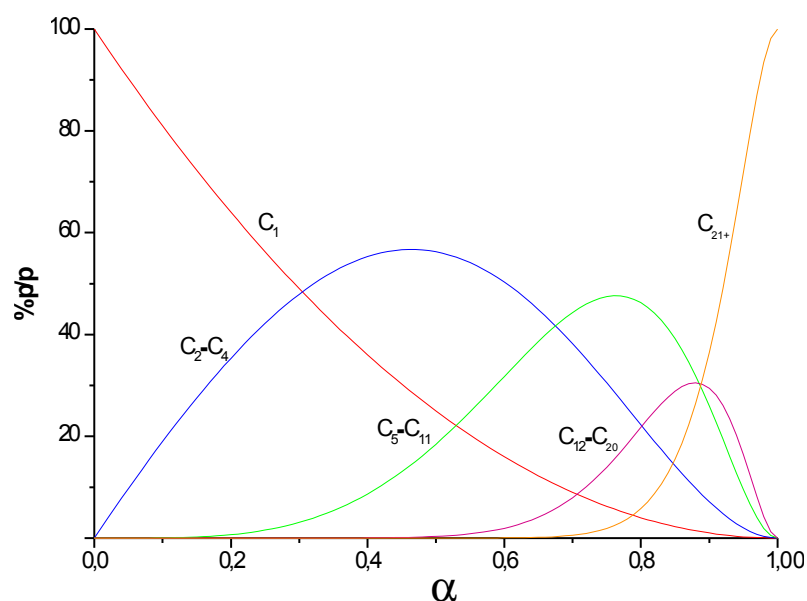


Figura 1.4: Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de la cadena.

α determina la distribución total de hidrocarburos en los productos de la SFT y queda determinado según el tipo de catalizador usado y de las condiciones de reacción. Para

los catalizadores de Ru, Co y Fe, los rangos típicos de α son 0,85-0,95; 0,70-0,80 y 0,5-0,7 respectivamente. La probabilidad de crecimiento de la cadena puede ser determinada experimentalmente de la pendiente de la recta que resulta de graficar $\ln\left(\frac{W_n}{n}\right)$ en función de n .

1.1.4 Mecanismo de reacción para la SFT

La SFT es una reacción de polimerización que ocurre de acuerdo a los siguientes pasos:^[18]

- 1 - Adsorción de reactivos.
- 2 - Iniciación de la cadena.
- 3 - Crecimiento de la cadena.
- 4 - Terminación de la cadena.
- 5 - Desorción de productos.
- 6 - Readsorción y otras reacciones.

Se han propuesto varias especies superficiales en el catalizador para explicar la iniciación y el crecimiento de la cadena. El mecanismo más aceptado para la formación de hidrocarburos sobre catalizadores de Fe, Ru y Co, es el mecanismo de inserción de especies CH_2 superficiales. La [figura 1.5](#) muestra una representación esquemática de la iniciación, crecimiento y terminación de cadenas carbonadas de acuerdo con este mecanismo. En el inicio del mecanismo, paso 1 en la [figura 1.5](#), el CO y el H_2 se adsorben disociativamente. En un segundo paso, a partir de los reactivos disociados se forma entre otras la especie CH_2 . El crecimiento de la cadena ocurre por inserciones sucesivas del monómero en la especie alquílica en crecimiento, paso 3. En el cuarto paso la terminación toma lugar con una α -eliminación para formar una α -olefina o con la adición de una especie CH_3^+ o H^+ para formar una parafina. En la [tabla 1.3](#) se detalla este mecanismo.

La principal incertidumbre del mecanismo de inserción de especies CH_2 superficiales es si la formación del monómero, CH_2 , proviene de la hidrogenación del CO disociado o sin disociar.

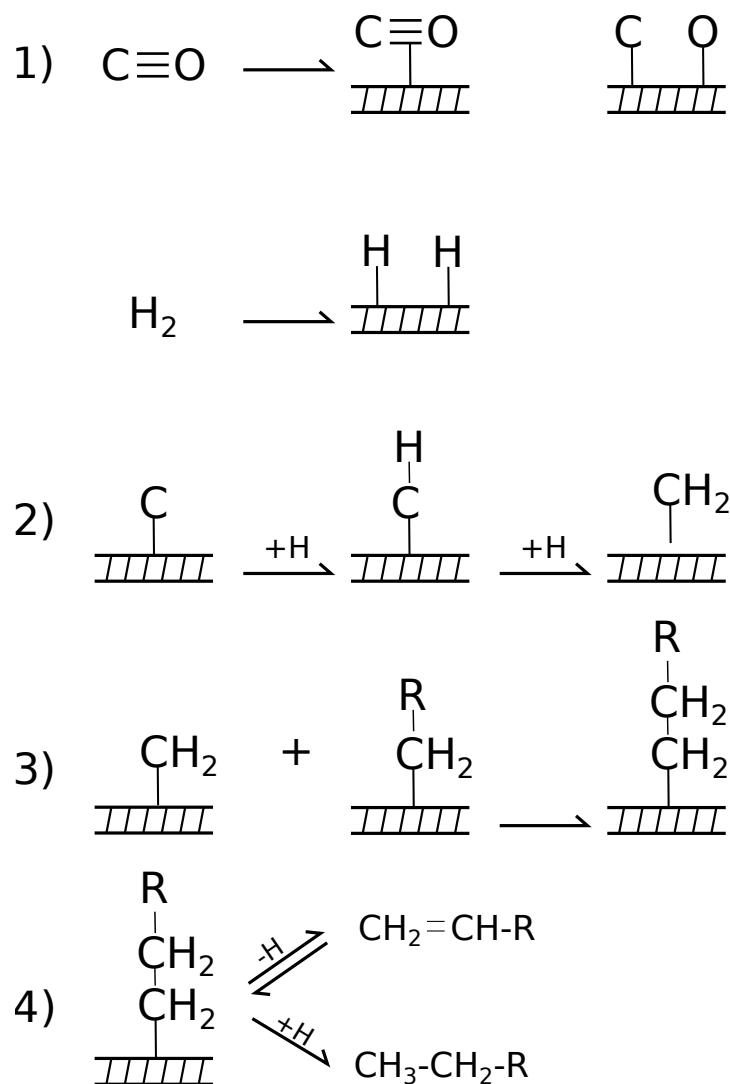


Figura 1.5: Mecanismo propuesto de crecimiento de cadena por adición de especies CH_2 superficiales.^[19]

Tabla 1.3: Mecanismo propuesto para la síntesis de hidrocarburos a partir de H_2 y CO .^[19]

Adsorción			
1	$CO + s$	$\rightleftharpoons$	COs
2	$CO + s$	$\rightleftharpoons$	$Cs + Os$
3	$H_2 + 2s$	$\rightleftharpoons$	$2Hs$
Reacciones de superficie			
Formación de agua			
4	$Os + Hs$	$\rightleftharpoons$	$HOs + s$
5	$HOs + Hs$	$\rightleftharpoons$	$H_2O + 2s$
6	$Os + H_2$	$\rightleftharpoons$	$H_2O + s$
Iniciación de cadena			
7	$Cs + Hs$	$\rightleftharpoons$	$CHs + s$
8	$CHs + Hs$	$\rightleftharpoons$	$CH_2s + s$
9	$CH_2s + Hs$	$\rightleftharpoons$	$CH_3s + s$
10	$COs + H_2$	$\rightleftharpoons$	$CHOHs$
11	$COs + H_2$	$\rightleftharpoons$	$CH_2s + H_2O$
Metanación			
12	$CH_3s + Hs$	$\rightleftharpoons$	$CH_4 + s$
Crecimiento de cadena			
13	$C_nH_{(2n+1)}s + CH_2s$	$\rightleftharpoons$	$C_{(n+1)}H_{(2n+3)}s + s$
Hidrogenación de parafinas			
14	$C_nH_{(2n+1)}s + Hs$	$\rightleftharpoons$	$C_nH_{(2n+2)} + 2s$
β -Deshidrogenación a olefinas			
15	$C_nH_{(2n+1)}s$	$\rightleftharpoons$	$C_nH_{2n} + Hs$

“s” representa un sitio activo.

1.1.5 Metales como catalizadores de la SFT

Los catalizadores más comunes de la SFT son los metales del grupo 8, 9 y 10 de la tabla periódica. Vannice^[20] determinó la actividad de algunos metales soportados sobre Al_2O_3

y reportó el siguiente orden decreciente en actividad hacia la SFT: Ru, Fe, Co, Rh, Pd, Pt e Ir.

La actividad de los metales del grupo 8 hacia la SFT se debe a que éstos presentan las siguientes características:

- Facilidad para coordinar al CO disociativamente.
- Activar el enlace H-H.

Estas características son consecuencia de ser metales de transición con una alta densidad electrónica d , lo que hace posible la formación de un enlace sinérgico muy efectivo.

El Fe ha sido el metal más comúnmente usado como catalizador por su bajo costo en comparación con otros metales activos (tabla 1.4). Los catalizadores a base de Fe con promotores alcalinos han sido utilizados por mucho tiempo a nivel industrial en los procesos de FT,^[3] estos catalizadores muestran una alta selectividad hacia gasolina y α -olefinas y presentan gran estabilidad hidrotérmica cuando es convertido gas de síntesis con relaciones altas H_2/CO .^[21]

Tabla 1.4: Costes de algunos metales relativos al Fe en el año 2000.^[3]

Metal	Coste relativo
Fe	1
Ni	250
Co	1000
Ru	50.000

Los catalizadores de Co son los que ofrecen mayores rendimientos y mayor estabilidad produciendo predominantemente hidrocarburos saturados lineales.^[3,4] Las desventajas del uso del Co son su alto precio, sin embargo, es viable el uso de catalizadores de Co en procesos FT para la producción de productos destilables y de alto peso molecular debido a que su actividad catalítica no se ve inhibida por el agua que resulta de la conversión a nivel industrial del gas de síntesis. Para minimizar el costo del uso de Co, este se dispersa sobre un soporte poroso, tales como SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 .

El Ru es un metal muy activo para la SFT, pero como se puede ver en la [tabla 1.4](#), su alto costo frente a Co y Fe es una gran desventaja además de que no hay disponibilidad de Ru para un uso industrial.^[2] Otros metales utilizados en la SFT han sido Cr y Mo, pero sus actividades son considerablemente menores a la del Fe.

En general los catalizadores son sintetizados en la forma del óxido del metal y luego son sometidos a un tratamiento de activación/reducción que genera los sitios activos hacia la SFT. Los catalizadores de Co y Ru son casi siempre reducidos en H₂ a temperaturas de 473 K a 723 K. Ernst y col.^[22] reportaron el estado de un catalizador de Co/SiO₂ durante la reducción, observando que el Co antes de la reducción estaba presente como la fase α -espinela Co₃O₄, luego en una reducción en dos pasos por H₂ a 673 K se obtiene Co metálico.

La selectividad de los productos en la SFT está influenciada tanto por el catalizador como por las condiciones de reacción. Dado que las reacciones catalíticas se deben llevar a cabo en régimen cinético, la selectividad de los posibles productos de la reacción es susceptible a cambios en la cinética de las reacciones, las cuales dependen de variaciones en temperatura de reacción, composición de alimentación, etc. La influencia de algunos parámetros sobre la selectividad hacia las diferentes fracciones producidas en la SFT, se muestra en la [tabla 1.5](#).

Tabla 1.5: Control de selectividad en la SFT por condiciones del proceso.^[19]

Parámetro	Longitud de cadena	Ramificación de cadena	Selectividad a olefinas	Selectividad a oxigenados	Selectividad a metano
Temperatura	↓	↑	*	↓	↑
Presión	↑	↓	*	↑	↓
H ₂ /CO	↓	↑	↓	↓	↑
Conversión	*	*	↓	↓	↑
Velocidad espacial	*	*	↑	↑	↓

↑ Incrementa cuando incrementa el parámetro, ↓ Decrece cuando incrementa el parámetro y * la relación es compleja.

1.2 Catalizadores nanoestructurados

La nanotecnología se ha hecho muy popular recientemente debido al rápido desarrollo de técnicas, tanto para sintetizar como para caracterizar materiales y dispositivos a nanoescala, así como por la promesa de que tal tecnología ofrece una sustancial expansión de los objetivos en diferentes campos, incluyendo la medicina, la electrónica, la química y la ingeniería.^[23] En la literatura reportan frecuentemente descubrimientos de fenómenos inusuales de los materiales debido a la pequeña escala y sus nuevas aplicaciones.

En la síntesis de catalizadores, es deseable tener un completo control sobre la formación de sitios activos, el ambiente alrededor del sitio activo, los sitios de enlace y su localización relativa respecto a los sitios activos y el camino de acceso a estas funcionalidades. En otras palabras, se desea tener un control completo desde la escala atómica hasta miles de nanómetros. Hoy día este control total no es posible; sin embargo, cada día se generan más estudios al respecto. Un método extensamente estudiado para el desarrollo de sitios activos a escala nanométrica en catalizadores soportados, es el uso de complejos organometálicos en los que los ligandos por efecto estérico impiden la aglomeración de partículas metálicas, logrando formarse pequeños agregados de metales bien dispersos por el soporte.^[23]

Los catalizadores nanoestructurados tienden a aumentar la actividad de los catalizadores debido a la gran dispersión y aumento de los sitios activos en comparación con un catalizador soportado tradicional. Sin embargo, en la SFT con catalizadores de CO sobre soportes tradicionales las partículas muy pequeñas tienden a aumentar la selectividad al metano, esto debido a que partículas pequeñas poseen una fuerte interacción con el soporte y forman especies de Co poco reducibles,^[24,25] por lo que disminuir la interacción con el soporte y formar especies fácilmente reducibles es un área importante a investigar para la síntesis catalizadores nanoestructurados.

1.3 Uso de promotores en catalizadores de Co soportados

La actividad/estabilidad de catalizadores para la SFT puede ser incrementada combinando el Co con otro metal u óxido metálico con el fin de aumentar el número de sitios de Co expuestos (promoción estructural) o modificando la velocidad de la SFT por partícula metálica de Co expuesta (promoción química). Un segundo metal en contacto íntimo con los átomos de Co puede incrementar el número de sitios activos por la modificación de las fuerzas de interacción de las especies Co_xO_y -soporte o modificando la reducibilidad de estos óxidos.^[4]

La introducción de metales nobles en catalizadores de Co se puede hacer vía coimpregnación (ambos metales se impregnan al mismo tiempo) o por una impregnación posterior del promotor. La introducción de un metal noble puede generar los siguientes efectos:^[2]

- Una reducción de óxidos de Co más fácil.
- Formación de partículas bimetálicas y aleaciones.
- Reducción de fracción de mezclas de óxidos de difícil reducción.
- Aumento de la dispersión de Co.
- Inhibición del catalizador hacia la desactivación.
- Aparición de sitios adicionales de activación de hidrógeno.
- Incremento en la reactividad intrínseca de los sitios en la superficie.

Se ha observado^[24,26] que la adición de Ru a catalizadores de Co soportados aumenta la reducibilidad de los óxidos así como un aumento de su actividad y selectividad hacia las parafinas líquidas. El uso de Ru como promotor también retarda la desactivación del Co, por lo que se obtiene una mayor cantidad de sitios activos en el tiempo.^[27] El uso de Pt tiene un efecto en la reducción de la temperatura del Co, esto debido a que el Pt adsorbe mejor el hidrógeno y ayuda a transportar el hidrógeno a las moléculas vecinas de óxidos de Co, sin embargo, no aumenta la cantidad de Co reducido.^[28] Por otra parte, el Pt y Pd aumentan la dispersión lo que también aumenta los sitios activos de Co en el soporte.^[26]

Hasta la fecha se han reportado muy pocos estudios de catalizadores Co/SiC promovidos con metales para la SFT. De la Osa y col.^[29,30] realizaron pruebas con catalizadores de Co/SiC promovidos con calcio encontrando que la selectividad hacia las fracciones $C_{14}-C_{20}$, con tan solo un contenido del 2%p/p de calcio sin comprometer la actividad, encontrando que la basicidad favorecía el crecimiento de las cadenas parafínicas.

Tymowski y col.^[31] usaron Ru como promotor para catalizadores de Co sobre SiC, obteniendo selectividades del 93 % hacia las fracciones líquidas y sólidas en sus pruebas catalíticas concordando con pruebas similares ya reportadas en literaturas con soportes de SiO_2 y Al_2O_3 .

Además del efecto promotor de metales nobles, el uso de óxidos como promotores ha sido también estudiado. Los óxidos comunes para estos propósitos son ZrO_2 , MnO, La_2O_3 y CeO_2 . Los efectos usuales de estos promotores son:^[2]

- Modificación de textura y porosidad.
- Reducción la formación de especies difícilmente reducibles.
- Incremento de la dispersión de Co y su reducibilidad.
- Incremento de la fracción de diferentes fases cristalinas de Co.
- Aumento de la resistencia mecánica y al desgaste de los catalizadores.
- Mejora de la estabilidad química del soporte

En soportes tradicionales el carbón activado, la promoción con zirconio produce un aumento en la selectividad a las parafinas líquidas y mejores velocidades. También ha sido reportado que el zirconio mejora la actividad y selectividad hacia la fracción C_5^+ de catalizadores soportados sobre SiO_2 , la pre-impregnación de zirconio crea una capa protectora que previene una reacción química entre el SiO_2 y el Co, evitando la formación de silicatos de Co.^[32] Es de esperarse que los efectos del zirconio sean beneficiosos en los casos donde la interacción del soporte afecta negativamente las propiedades del catalizador por lo que sirve como agente de medición cualitativa del efecto de interacción del Co y sus óxidos con el soporte usado.

1.4 Impregnación y secado de catalizadores soportados

Para la preparación de catalizadores soportados usualmente se siguen pasos predeterminados tales como:

- Elección del soporte.
- Incorporación del precursor del agente activo.
- Remoción del solvente (secado).
- Transformación del precursor a una forma deseada por medio de calcinación.
- Activación (reducción).

El uso de soportes para la preparación de catalizadores de Co se debe a que este tiene un precio elevado por lo que se dispersa en un material poroso inerte para aumentar la cantidad de sitios activos donde ocurre la catálisis; el soporte además funciona como estabilizador térmico y permite un acceso fácil a los gases reactivos.^[2,33,34] La elección del soporte se basa en los siguientes requerimientos:^[34]

- Químicamente inertes.
- Alta resistencia mecánica.
- Estabilidad bajo reacción y regeneración.
- Alta área específica.
- Porosidad, al igual que el área, el tamaño deseado de poro depende de la reacción.
- Bajo costo.

Ningún soporte cumple al 100 % con estas características, sin embargo, existen sólidos que se acercan a este comportamiento. Tradicionalmente los soportes más usados son óxidos de metales como Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , los cuales cumplen en cierto grado las características mencionadas.

1.4.1 Impregnación

Entre los métodos de incorporación de Co en soportes, el más común es el método de impregnación por humedad incipiente, el cual consiste en la adición del precursor del agente activo (una sal o complejo del metal) disuelta generalmente en agua, el volumen de la solución que contiene el agente activo debe ser igual o aproximadamente igual al volumen necesario para llenar los poros.^[2,33,34] Este es un método sencillo de impregnación donde se requiere muy poca energía para la incorporación.

A nivel microscópico en la impregnación por humedad incipiente, el solvente entra en los poros por capilaridad por lo que la presión generada por el solvente en el poro debe vencer la presión del aire contenido en el mismo, esto trae como consecuencia que el tamaño de poro afecta el llenado, poros pequeños tienden a aumentar la presión del solvente hacia los poros por efecto de capilaridad. En el caso de poros grandes, donde la presión generada por la capilaridad no es suficiente para llenar el poro con la solución, se extrae el aire del soporte o se pre-trata con un gas soluble como NH_3 .

Otro método de impregnación usado es por exceso de solvente. En este método se coloca la cantidad de agente activo deseado en un exceso de solución, esta luego se le agrega al soporte y se seca el solvente lentamente con agitación o movimiento continuo (ej. en un rotaevaporador).^[24,35,36] Este método proporciona una distribución homogénea del agente activo en el soporte, adicionalmente dependiendo del montaje, el proceso de evaporación del solvente contribuye a secar el soporte recién impregnado.

En general el efecto de impregnación varía dependiendo de la viscosidad del solvente y la difusividad para el llenado de poros, del tamaño del poro y de la interacción del agente activo con el soporte.

1.4.2 Secado

Para los soportes impregnados, el secado consiste en causar que el precursor o agente activo se deposite en los poros del soporte por medio de la sobresaturación, lo cual se logra mediante la evaporación del solvente.^[33,37]

El secado se realiza a temperaturas entre 323 y 523 K, lo que causa la evaporación del solvente. El líquido es transportado por flujo capilar y difusión hacia la superficie externa

del soporte y el precursor es redistribuido.

El secado es un proceso de tres pasos (figura 1.6), *etapa de precalentamiento*, *etapa de velocidad constante* y *etapa de caída de velocidad*. En la etapa de precalentamiento el soporte es calentado en estufa o reactor con flujo de gas, lo que aumenta la velocidad de vaporización en la superficie externa del soporte y la velocidad de secado. Durante la etapa de velocidad constante el vapor es removido de la superficie del soporte y el flujo capilar es suficiente para mantener la superficie saturada. En esta etapa, la velocidad de secado depende de la velocidad de transferencia de calor de la superficie. La temperatura del soporte húmedo es constante y se conoce como *temperatura de bulbo húmedo*.

Durante estas dos primeras etapas, el metal disuelto en la fase líquida es transportado por convección del líquido y difusión. La última etapa comienza cuando el transporte de humedad desde la parte interna de las partículas del soporte hacia la superficie del mismo, no es suficiente para mantener la superficie saturada, como consecuencia, la velocidad de secado decrece y aparecen parches secos en la superficie. La temperatura del soporte aumenta, se genera un frente de secado y la vaporización ocurre adentro de las partículas del soporte y en las partículas que están lejos de la superficie. En ese momento, el flujo convectivo del vapor domina el transporte de humedad y el transporte convectivo del metal es despreciable.^[33]

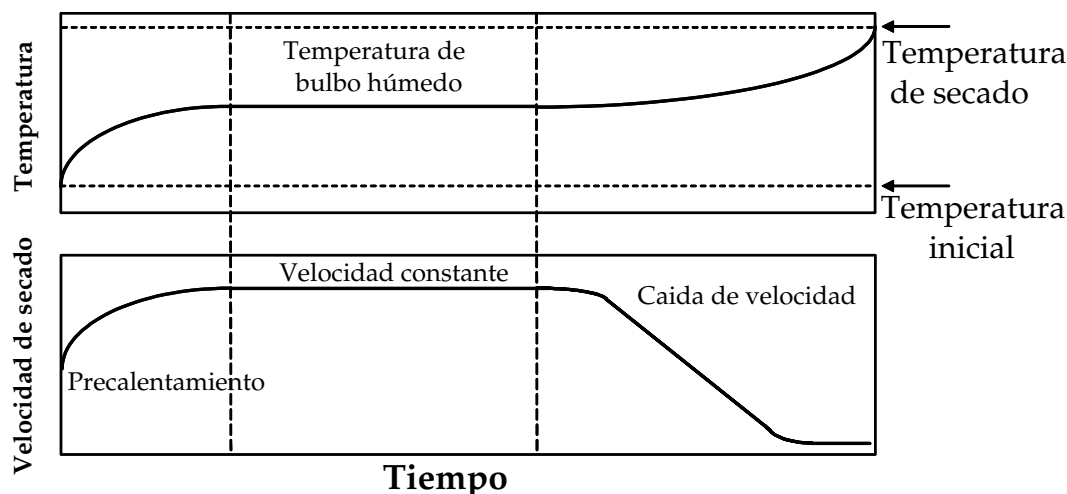


Figura 1.6: Etapas del secado.^[37]

El secado puede determinar la distribución del metal en el soporte. Los cuatro perfiles

generales se pueden observar en la [figura 1.7](#). El perfil tipo (i) representa una distribución uniforme del precursor en el soporte, los otros perfiles toman importancia cuando el tamaño de partícula de soporte posee un tamaño ≥ 2 mm y ocurren en la partícula misma. En el caso de soportes con partículas pequeñas, estos perfiles ocurren en el lote completo de partículas del soporte y el metal se redistribuye en la totalidad de estas por lo que en este tipo de soportes se debe homogeneizar luego del secado.

El precursor o metal puede no distribuirse uniformemente y tomar algunos de los otros tres tipos de distribución heterogénea, (ii)cáscara de huevo, (iii)clara de huevo y (iv)yema de huevo.^[33,34,38] En el tipo (ii) el metal se distribuye principalmente en la superficie externa del soporte, quedando más disponible para la adsorción catalítica, esta distribución tiende a aumentar la actividad pero es más susceptible al envenenamiento por contaminantes en los reactivos, los tipos (iii) y (iv) son ideales en procesos industriales donde contaminantes en los reactivos pueden envenenar el catalizador pero poseen la desventaja de ser menos activos.

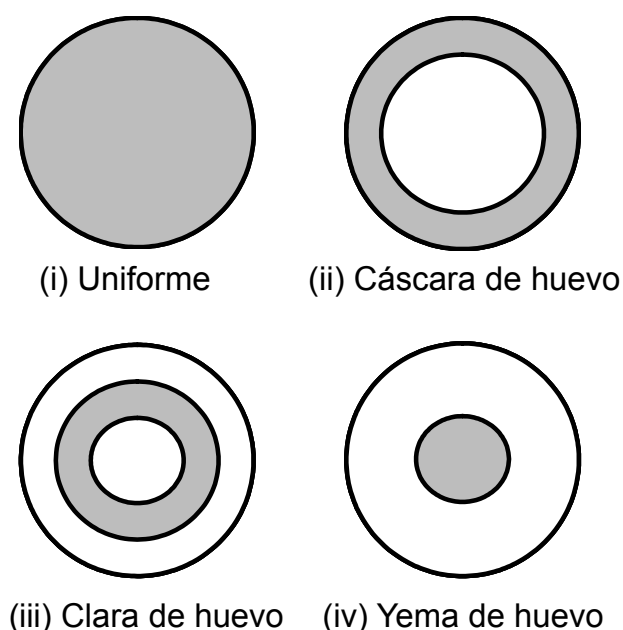


Figura 1.7: Tipos principales de distribución de metal en catalizadores soportados.^[33]

El secado está gobernado los siguientes procesos:

- Adsorción del metal en el soporte.
- Transporte del solvente.
- Transporte de especies disueltas en el solvente.
- Transporte de calor.
- Transferencia de masa y calor en la superficie de la partícula del soporte.

Adsorción

Si el precursor posee una fuerte interacción con el soporte (fuerte adsorción), la dispersión y distribución está gobernada por la impregnación, y el secado posee menor influencia ya que el transporte convectivo del metal se dificulta.

Efectos del transporte en la superficie del soporte

Durante el secado, una parte del metal es adsorbido por el soporte y otra parte está disuelta en el solvente que llena los poros, las disueltas están sujetas al transporte durante el secado, sin embargo, estos son procesos de equilibrio donde existe redisolución y readsorción. La migración del agente activo en la fase líquida está controlada por el flujo convectivo del solvente y la difusión de retorno (back-diffusion) que opera en dirección contraria. El flujo convectivo transporta el metal hacia la superficie externa, este flujo ocurre debido a las fuerzas capilares que hacen que el líquido difunda desde los poros grandes a los más pequeños, migrando hacia la superficie (el flujo capilar es inversamente proporcional el tamaño de poro), el metal se sigue concentrando en la superficie externa hasta que alcanza un máximo al final de la etapa de velocidad constante. El flujo convectivo decrece durante la etapa de caída de velocidad, mientras la humedad se aproxima a cero la difusión se convierte en el mecanismo dominante de transporte. Durante esta última etapa, la concentración del metal en la superficie externa decrece por la difusión de retorno que transporta el metal de vuelta al interior de cada partícula. Esto se puede

evitar si la fase líquida se vuelve discontinua antes o al final de la etapa de velocidad constante.^[33,38]

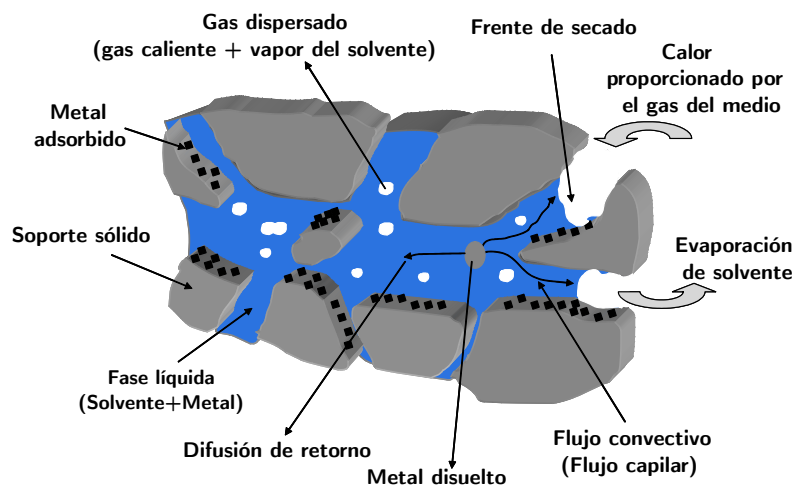


Figura 1.8: Mecanismos de transporte durante el secado de catalizadores soportados.^[37]

La velocidad con la que se evapora el solvente afecta la velocidad de la aparición de núcleos de aglomerados (V_N), así como la velocidad con la que crecen estos núcleos (V_G). Un secado rápido tiende a formar cristales pequeños ya que la relación V_N/V_G aumenta, lo que influye fuertemente en la obtención de un catalizador con tamaños pequeños de partícula.^[37]

La concentración de la solución en el paso de impregnación juega un papel importante en la dispersión del agente activo durante el secado, usualmente en la impregnación por humedad incipiente la solución tiende a estar concentrada, por el contrario en la impregnación por exceso de solución esta será más diluida. Al secar, la solución más concentrada tiende a poseer una mayor V_G , disminuyendo la relación V_N/V_G , pasando lo contrario en soluciones diluidas.^[25]

Transporte de calor

El calor aplicado por el medio caliente puede ser transportado en el soporte poroso húmedo por convección, conducción, radiación y condensación/evaporación. La radiación es usualmente despreciable, el transporte de calor convectivo se debe al flujo capilar. En

la fase gaseosa, el vapor del solvente es transportado desde la parte interna del soporte hacia la parte externa en la primera etapa de secado y es transportado luego al centro en la última etapa. La conducción de calor ocurre en la fase líquida y sólida, la fase gaseosa posee una transferencia de calor muy pequeña, la conductividad térmica del soporte poroso es función del volumen de fracción de gas en el sistema ya que este aumenta con el tiempo. La evaporación y condensación en el líquido también contribuyen con los efectos de calor en la partícula, siendo la evaporación la mayor forma de transporte de calor en el soporte, la evaporación ocurre en los puntos calientes del soporte mientras que la condensación ocurre en zonas más frías.

Transferencia de masa y calor en la superficie externa

El secado está principalmente controlado por la velocidad de transferencia de masa y calor en la superficie externa. Estos controlan el proceso de secado durante la etapa de velocidad constante, donde suficiente líquido del solvente está fluyendo constantemente a la superficie externa. Mientras el calor es transferido del medio secante hacia el soporte sólido, el solvente en evaporación es removido de las partículas. La transferencia de masa y calor puede ser controlada ajustando la temperatura, usando gas de arrastre y ajustando su velocidad espacial o usando distintas mezclas de gases de arrastre.^[33,38]

Efecto del secado

Como ya se mencionó, la redistribución del agente activo en el soporte es altamente dependiente de los mecanismos de transporte. Una alta fuerza convectiva debido a las fuerzas capilares (altas temperaturas) causa que el metal se transporte a las regiones externas mientras que la difusión actúa en la dirección contraria. Sin embargo, ambos efectos son despreciables si existe una fuerte interacción metal-soporte.

La velocidad del secado afecta los perfiles de distribución, secados rápidos tienden a formar el perfil de tipo (ii), secados más lentos los otros tipos.

Generalmente la formación de los tipos de perfil descritos no son absolutas, la distribución de metal ocurre en formas de gradientes donde el cambio diferencial puede ser mas o menos fuerte como se observa en la [figura 1.9](#).

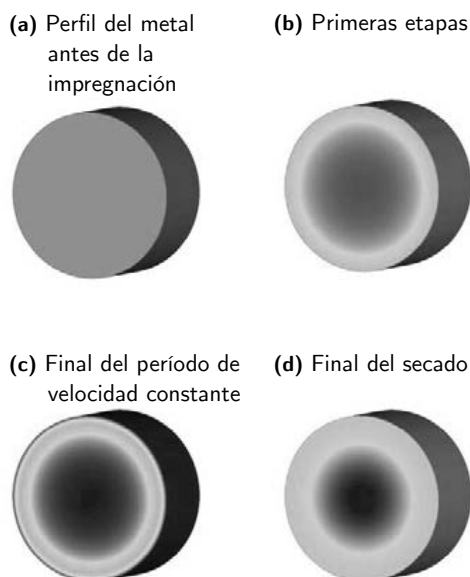


Figura 1.9: Variación del perfil del metal durante el secado en el caso de una adsorción de fuerza moderada.^[38]

1.5 Carburo de Silicio de gran área específica (SiC)

El carburo de silicio es un compuesto de fórmula SiC, posee múltiples aplicaciones en componentes electrónicos de alto poder que requieren trabajar a altas temperaturas, ambientes de alta radiación y como soporte para catalizadores.^[39]

Existen más de 200 politipos de SiC, los tres politipos más comunes son la fase cúbica, 3C-SiC y las fases hexagonales, 4H-SiC y 6H-SiC también llamadas α -SiC. La estructura 3C-SiC también se conoce como β -SiC y es la única en presentar un arreglo cúbico.^[39] Las formas alfas son más importantes en la industria de los semiconductores, se trata de un material cerámico que no es poroso y posee muy poca superficie por lo que no es de interés en la catálisis heterogénea, el β -SiC por el contrario, es un sólido poroso, siendo apto para el uso como soporte catalítico.

El β -SiC posee un arreglo tetraédrico tipo diamante (figura 1.10) donde un átomo de carbono se encuentra en el centro y los átomos de silicio en los vértices (y viceversa)^[40] lo que le confiere una alta resistencia mecánica, deseable en un soporte catalítico; además,

posee gran estabilidad térmica, superior a los soportes tradicionales,^[41,42] buena conductividad térmica y es inerte en un rango importante de temperatura (hasta 1073 K).^[43-45] Estas propiedades son importantes ya que es necesario que un catalizador soporte el estrés que ocurre en las reacciones de reformado de metano y en la SFT. Adicionalmente, el SiC es bastante inerte y se puede lavar con ácidos para recuperar el soporte y los metales soportados, lo que lo hace económicamente viable para uso industrial.

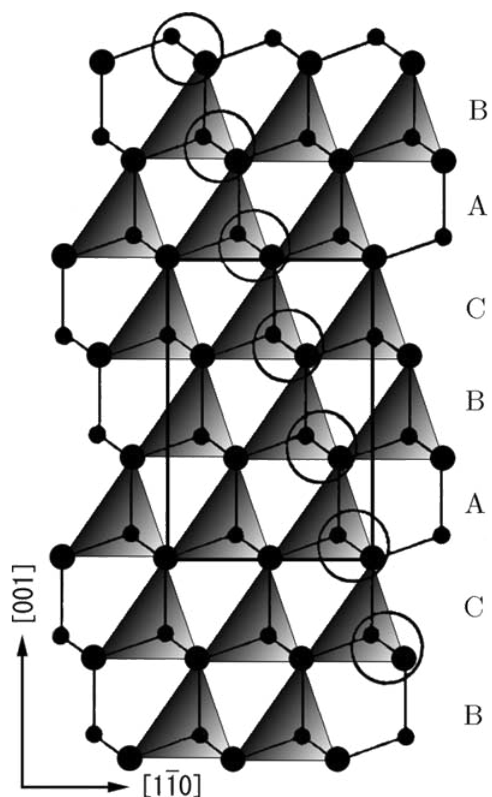


Figura 1.10: Estructura cristalina del β -SiC proyectada en el plano (1 1 0). Los tetraedros de SiC_4 están arreglados en la misma orientación a lo largo de la dirección [1 1 1]. Los puntos pequeños representan al Si y los grandes en las esquinas al C.^[46]

Se puede obtener SiC de áreas superficiales en el rango de $20 - 200 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$,^[47-49] volumen de poro por encima de los $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y diámetros de poro en el orden de los meso y macroporos. Varias vías de síntesis se han desarrollado con la finalidad de obtener el SiC mesoporoso, entre ellas podemos mencionar la reacción gas-sólido de SiO(g) con

carbón, desarrollada por Ledoux y col.:^[50]



Se logra obtener un SiC de gran área específica con aplicación como soporte para catalizadores.^[47] El carbón usado para la síntesis del SiC no solo sirve de reactivo sino que además actúa como molde, confiriéndole al SiC la misma estructura porosa del carbón de partida.

1.5.1 SFT con catalizadores de Co soportados sobre SiC

En la SFT al igual que en todos los procesos de catálisis heterogénea es importante utilizar un catalizador que posea alta actividad, selectividad a productos deseados y estabilidad. Es importante además, que sea económico y de ser posible regenerable.

SiC como soporte reusable y regenerable

Una de las bondades que hace al SiC tan atractivo para la SFT es que es inerte a muchos químicos corrosivos y resistente a la oxidación a temperaturas $< 1073 \text{ K}$. Moene y col.^[43] sometieron muestras de SiC a HNO_3 concentrado con calentamiento y encontraron que la diferencia del sólido antes y después del tratamiento fue despreciable.

Lacroix y col.^[51] tomaron catalizadores de Co/SiC después de pruebas catalíticas en la SFT y los sometieron a tratamientos con ácidos concentrados y una base concentrada durante dos semanas (tabla 1.6). Como resultados obtuvieron que el soporte mostró variaciones despreciables en su resistencia mecánica y área específica, el Co a su vez pudo ser recuperado de las disoluciones, el soporte recuperado fue impregnado nuevamente con Co mostrando una actividad catalítica similar a la primera prueba realizada. Estos resultados corroboran que el SiC es reusable y que debido a la poca interacción entre los metales y el soporte el metal también es fácilmente recuperable.

Tabla 1.6: Evaluación de la resistencia química de extrudados de SiC.^[51]

SiC (ø2mm)	Fresco	HF(40 %)	HCl(37 %)	HNO ₃ (68 %)	NaOH(20 %)
Δ masa(%)	-	-1.8	-0.4	0.0	-0.5
Resistencia mecánica(Nmm ⁻¹)	20	18	21	21	21
Área específica(m ² g ⁻¹)	30	29	30	29	30

Ni la resistencia mecánica ni el área específica se vieron afectados.

Comparación del SiC con los soportes más utilizados en la SFT

Los primeros estudios de la SFT con SiC como soporte a nivel de laboratorio fueron reportados por Nguyen y Pham^[52] encontrando que los catalizadores de Co soportados sobre SiC poseen una conversión de CO ligeramente menor que los soportados sobre Al₂O₃ pero una favorable diferencia positiva hacia la selectividad de las fracciones C₅⁺ debido a la buena conductividad térmica del SiC comparada a la de la Al₂O₃, ya que el calor extra acumulado en puntos calientes de la superficie del Al₂O₃ producto de las reacciones exotérmicas, puede inducir reacciones secundarias de craqueo.

Lacroix y col.^[51] realizaron un estudio más a profundo y encontraron que a bajas conversiones los catalizadores de Co sobre SiC y Al₂O₃ ambos poseían selectividades hacia las fracciones C₅⁺ similares, mientras que a conversiones altas entre 70 y 80 %, la diferencia de la selectividad era ≈ 25 % siendo más alta con el SiC como soporte. También observaron que después de las pruebas catalíticas, la morfología del Co en los catalizadores basados en Al₂O₃ cambiaba debido a la concentración de calor en puntos calientes por la baja conductividad térmica provocando sinterización en algunos sitios.

Para descartar que la causa de la diferencia de la conversión entre ambos soportes se debió a la conductividad térmica y no a una causa de la naturaleza química de los soportes, este mismo grupo preparó catalizadores con una mezcla de Al₂O₃–SiC como soporte obteniendo resultados similares a los catalizadores soportados en SiC.

De la Osa y col.(2010) realizaron comparaciones de catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂, bentonita y SiC^[53] en la SFT encontrando que para temperaturas de reacción ≥ 508 K, el orden de actividad fue Co/TiO₂<Co/Al₂O₃<Co/bentonita<Co/SiC. El catalizador Co/SiC mostró una mayor selectividad a las fracciones C₁₄–C₂₀ centrada en C₁₆ que son las fracciones más importantes para la producción de diésel.

CAPITULO 2. Metodología Experimental

Los soportes de carburo de silicio y sílice a usados provienen de la casa comercial SiCat y Grace Davison respectivamente.

En todos los casos se usó agua como solvente para las impregnaciones.

Los catalizadores usados para las pruebas fueron:

- 1 - Catalizador de referencia Co/SiO₂ utilizando Co(NO₃)₂·6 H₂O como sal precursora, mediante el método de impregnación incipiente.
- 2 - Co/SiC sintetizado a partir de Co(NO₃)₂·6 H₂O utilizando dos métodos de impregnación (por humedad incipiente y exceso de solución) a diferentes velocidades de secado rápido y lento. Cuatro sólidos en total.
- 3 - Co/SiC sintetizados a partir de las siguientes sales precursoras (dos sólidos):
 - Co(ac)₂ · 4H₂O.
 - [Co(en)_n(H₂O)_m](NO₃)₂, donde $n = \{0, 1, 2, 3\}$ y $m = 6 - 2n$ (mezcla).
- 4 - Uso de promotores, Ru y Pt. con una carga de 0,5 %p/p cada uno (dos sólidos).

Se prepararon un total de nueve sólidos.

Tabla 2.1: Listado de sólidos y los métodos usado en su preparación

Sólido	Método de impregnación	Velocidad de secado
Co/SiO ₂	humedad incipiente	rápida
Co/SiC-ii-sr	humedad incipiente	rápida
Co/SiC-ii-sl	humedad incipiente	lenta
Co/SiC-es-sr	exceso de solución	rápida
Co/SiC-es-sl	exceso de solución	lenta
Co(ac)/SiC	exceso de solución	rápida
Co(en)/SiC	exceso de solución	rápida
Co-Ru/SiC	humedad incipiente	rápida
Co-Pt/SiC	humedad incipiente	rápida

2.1 Preparación de catalizadores

2.1.1 Método de impregnación por humedad incipiente

Este método consiste en la adición del metal requerido disolviendo la sal precursora en una mínima cantidad de solvente, esta cantidad de solvente es la necesaria para cubrir y formar solo una pequeña película sobre el soporte que equivale al volumen de los poros de este, se deja reposar por 12 horas para luego pasar al secado durante 20 horas.

Para determinar el volumen de solvente necesario se realizó un ensayo con una cantidad determinada de soporte, se le hizo gotear el agua con una bureta graduada hasta cubrirlo con una película delgada de agua. El volumen de agua medido es el necesario para la impregnación incipiente.

En todos los casos las impregnaciones por humedad incipiente se realizaron bajo dos impregnaciones sucesivas ya que la cantidad de agua necesaria no podía disolver la cantidad de sal requerida. El método de impregnaciones sucesivas consistió en impregnar el soporte, secar, calcinar y repetir el proceso por una segunda vez. La calcinación entre cada paso impide la redisolución de la sal en las impregnaciones sucesivas, anclando las partículas al soporte.

2.1.2 Método por exceso de solvente

Este método consiste en disolver la cantidad necesaria de sal precursora en exceso de solvente, 50 cm³ por cada g de soporte, se dejó el soporte en contacto con la solución por 30 min, para luego ser evaporado al vacío a 333 K con agitación continua, para posteriormente ser secados en una estufa a 383 K.

Los sólidos Co(ac)/SiC y Co(en)/SiC tuvieron que prepararse bajo este método debido a la baja solubilidad de ambos compuestos en el volumen requerido para realizar una impregnación por humedad incipiente. El sólido Co(en)/SiC se preparó basándose en el método reportado por Wyrwalsky y col.^[35] en la preparación de catalizadores Co/ZrO₂ para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, el cual consiste en la disolución de Co(NO₃)₂·6 H₂O en una solución de H₂O/etilendiamina a un volumen de 50 cm³ g⁻¹ con una relación molar de en:Co de 2:1, secándose a las condiciones ya descritas. La proporción en:Co añadida no permite un acomplejamiento total del Co²⁺ ya que el Co puede acomplejarse con 3 ligandos bidentados etilendiamino, por lo que el sólido obtenido puede contener complejos *mono*, *bis* y *tris*(etilendiamina)Co(II).

2.1.3 Coimpregnación

En el caso de catalizadores promovidos, la impregnación de los metales se llevó a cabo simultáneamente por el método de humedad incipiente. Las sales usadas para la promoción fueron RuCl₃ hidratado con un contenido promedio de Ru de 45 % en peso y PtCl₄ 98 % de pureza. En ambos casos se agregó una cantidad de 0,5 %p/p.

2.1.4 Calcinación y activación

Todos los soportes impregnados se calcinaron bajo atmósfera de aire en flujo continuo para formar los óxidos de Co. La calcinación se llevó a cabo con una rampa a una velocidad de 2 K min⁻¹ para evitar la sinterización hasta llegar a 623 K donde se mantiene durante 5 h.

La activación se llevó a cabo en el mismo montaje de reacción a 673 K bajo corriente de H₂ durante 12 h a un flujo volumétrico de 50 cm³ min⁻¹.

2.2 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un sistema de flujo continuo el cual consiste de un reactor de acero inoxidable de lecho fijo de 30 cm de largo y diámetro interno de 0,95 cm. Se llevó a cabo a una temperatura de 503 K y 300 psi, usando gas de síntesis con una relación $H_2/CO = 2$. La duración de cada reacción fue de ≈ 150 h hasta llegar al estado estacionario en cada caso.

Como se puede ver en el diagrama de flujo de proceso (DFP, [figura 2.1](#)), éste consta de una entrada de hidrógeno y otra de gas de síntesis. El hidrógeno es usado para la reducción (activación) “in-situ” del catalizador previo al inicio de la reacción.

Durante una prueba catalítica un flujo de gas de síntesis controlado por la válvula V-1 entra al reactor R-1 donde ocurre la SFT a una temperatura de 503 K. A la salida del reactor, la mezcla de productos y gas de síntesis que no reacciona pasan a un separador caliente S-1 que se encuentra a 423 K, donde condensan los hidrocarburos pesados. Los productos que no condensan en el S-1 pasan a un separador frío S-2 que se encuentra a 273 K, donde condensan los hidrocarburos medianos y el agua que se produce en la SFT. Los productos gaseosos no condensables: gas de síntesis que no reaccionó, metano y demás hidrocarburos ligeros, salen por el tope del separador frío hacia un cromatógrafo (no mostrado en la figura) donde son analizados. En la salida de estos gases ligeros se encuentra una válvula back pressure V-3 que mantiene la presión del sistema a 300 psi. El sistema tiene una línea de bypass usada para el análisis de la composición de entrada.

El gas de síntesis posee un contenido de 5 % de N_2 usado como estándar interno para el cálculo de la conversión por análisis por cromatografía de gases en línea con un detector de conductividad térmica (TCD). Paralelamente, estos gases al igual que los hidrocarburos líquidos, son analizados por separado usando cromatografía de gases con un detector de ionización a la llama (FID).

Para el cálculo de conversión, actividad y selectividad se usaron las ecuaciones indicadas en [Apéndice A](#).

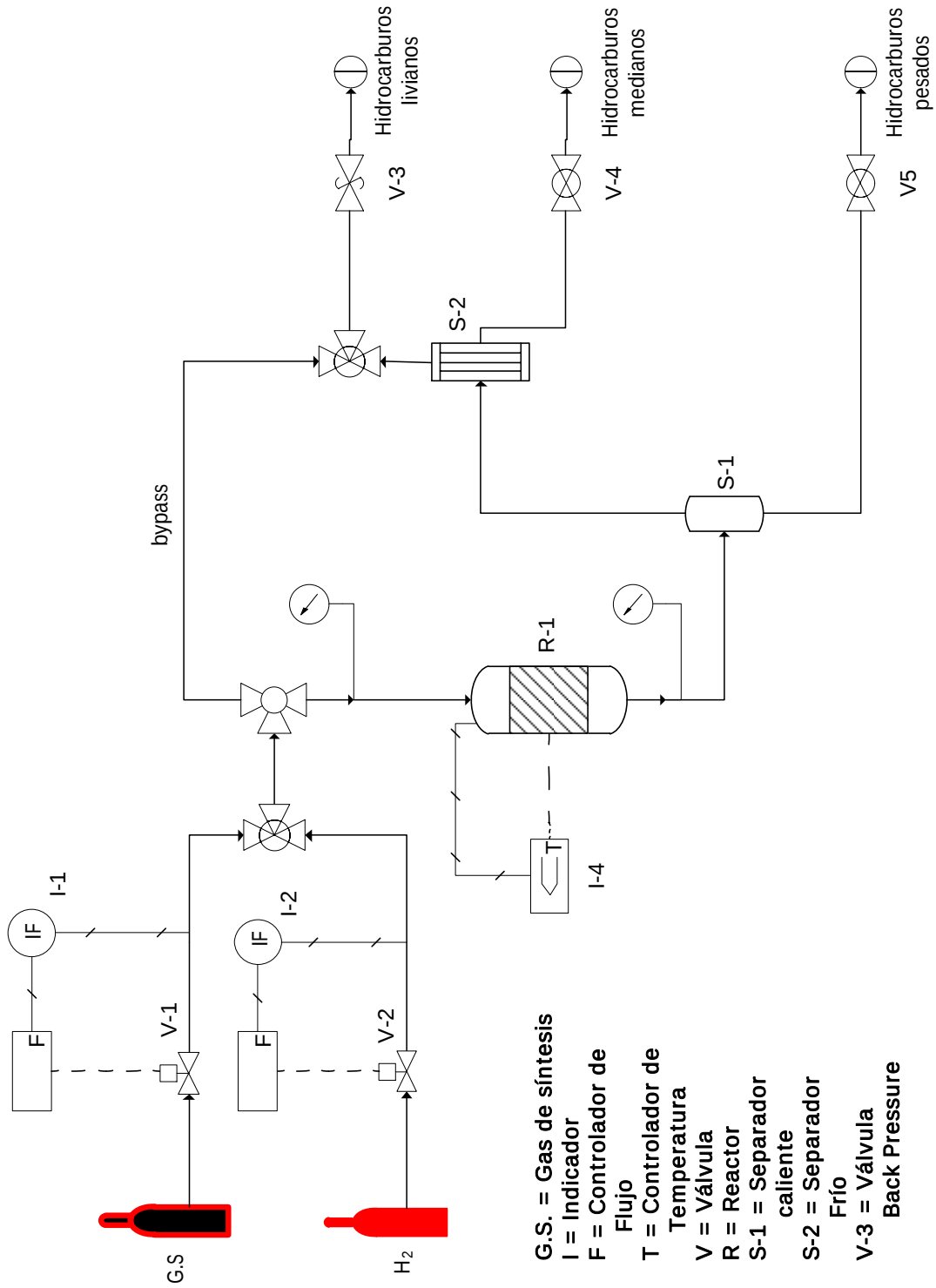


Figura 2.1: Diagrama de flujo de proceso de montaje a microescala de SFT.

2.3 Caracterización de catalizadores

2.3.1 Análisis químico

La cuantificación de la concentración de metales presentes en los sólidos se realizó mediante la técnica de absorción atómica a la llama, la cual se basa en el fenómeno descrito por la ecuación de Planck:

$$A^* \longleftrightarrow A^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + \dots h\nu_n \quad (2.1)$$

Donde h es la constante de Planck y $\nu_1, \nu_2, \dots$ son las frecuencias de radiación.

De acuerdo con esta ecuación un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0) emitiendo una serie de radiaciones características ($\nu_1, \nu_2, \dots$) para cada uno de los diferentes elementos, o sea, que un átomo en estado elemental se puede excitar por absorción de una radiación característica, la cual se utiliza para determinar la concentración de los átomos en cuestión.

2.3.2 Área específica (BET)

La superficie de un sólido se determina por la capacidad que este tiene para adsorber un número determinado de moléculas de un gas. La técnica se basa en la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET), expresada como sigue:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

Donde:

P = Presión de equilibrio de adsorción.

P_0 = Presión de saturación de N_2 en condiciones experimentales.

V_{ads} = Volumen de gas adsorbido a la presión P .

V_m = Volumen de gas necesario para formar monocapa y

C = Constante de adsorción.

A través de esta ecuación se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso necesario para formar una mono-capa de moléculas del gas sobre la superficie de la muestra.

Al graficar $P/[V_{ads}(P_0 - P)]$ en función de P/P_0 se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(C - 1)/(V_m C)$. A partir de estos valores se obtiene V_m y C , los cuales son utilizados para la determinación del área específica a través de la siguiente ecuación:

$$A_e = \frac{V_m N_A a_m}{22\,414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \quad (2.3)$$

Donde:

A_e = Área específica $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

a_m = Superficie cubierta para una molécula adsorbida: $\sigma_{N_2} = 1,69 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ molécula}^{-1}$

N_A = Número de Avogadro: $6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$

La determinación del volumen específico de poro se realizó por la técnica de un solo punto a P/P_0 cercano a 1.

Los tamaños promedio de poros se calcularon usando la ecuación:

$$D = \frac{4V_e}{A_e} \quad (2.4)$$

Donde:

D = Diámetro de poro.

V_e = Volumen específico.

A_e = Área específica.

Las medidas correspondientes al área específica se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics TriStar 3000, utilizando para ello nitrógeno de alta pureza como gas adsorbente a la temperatura de este líquido (77 K). Las muestras a analizar se sometieron a un proceso de pretratamiento de 1,5 h bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de 423 K con el fin de eliminar el agua adsorbida.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta o de alta energía, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde $\simeq 5 \text{ \AA}$ hasta $100 \text{ \AA}$. El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un sólido variando el ángulo de incidencia y recogiendo la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, sus electrones comienzan a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa de acuerdo con la teoría electromagnética.

$$\eta\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.5)$$

donde: η es el orden de difracción (número entero), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar entre los planos paralelos considerados y θ es el ángulo de incidencia del haz llamado ángulo de Bragg.

Para aplicar la técnica se realiza un barrido desde ángulos θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ .

Esta técnica proporciona información acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino de una manera detallada y precisa, resulta útil en la determinación de las fases presentes en los sólidos además del grado de pureza, homogeneidad, tamaño de los cristales y su cristalinidad. El tamaño de cristales se determina por medio de la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.6)$$

donde:

τ = es el espesor de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción

K = Constante adimensional llamado factor de forma con valor cercano a 1.

λ = Longitud de onda del Rayos X

β = Ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes

θ = Ángulo de Bragg

2.3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis térmicos y calorimétricos son un conjunto de técnicas en las cuales se mide de forma continua una propiedad específica de un material y se observa la influencia que tienen sobre el ambiente que lo rodea y la temperatura, donde estos dos son parámetros o variables de control. El gráfico que se obtiene al representar la variación de la propiedad del material bajo estudio con la temperatura, se denomina termograma o curva de análisis térmico. También adopta el nombre derivado de la técnica específicamente utilizada.

El ATG ha sido definida por la ICTAC (Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría) como una técnica en la cual el cambio de masa de una sustancia es medido en función de la temperatura mientras que la sustancia es sujeta a un cambio controlado de temperatura.^[54]

El ATG registra en forma continua y bajo una atmósfera conocida (N_2 , H_2 , O_2 , aire), la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal, desde temperatura ambiente hasta valores cercanos a 1473 K. En el termograma gravimétrico se refleja el cambio de masa, pudiendo determinarse temperaturas de oxidación (en O_2 o aire) y de reducción (en H_2). Cualitativamente proporciona información acerca de las distintas especies de óxidos de un mismo metal presente en un soporte catalítico ya que distintas especies se forman y reducen a distintas temperaturas.

Este análisis en atmósfera de H_2 permite determinar la temperatura de reducción del Co a ser usada en la activación del catalizador.

CAPITULO 3. Resultados y Discusión

Los sólidos sintetizados se prepararon para una concentración nominal de 20 % en masa de Co, los sólidos promovidos contienen un 0,5 % de promotor. Se utilizó la siguiente nomenclatura para indicar el tipo de tratamiento utilizado en la preparación de los sólidos: *ii*, *es*, *sr* y *sl* se refieren a impregnación por humedad incipiente, exceso de solución, secado rápido y secado lento.

Los resultados son presentados y discutidos en tres series de catalizadores como se muestran en la [tabla 3.1](#). La separación de los sólidos en tres series permitió el estudio de cada efecto por separado, la serie 1 se refiere al estudio del efecto del método de preparación, la serie 2 al estudio del efecto de la sal precursora de Co y la serie 3 al estudio del efecto de los promotores Ru y Pt.

Tabla 3.1: Sólidos sintetizados, caracterizados y ensayados en reacción de FT.

Sólido	Serie	Efecto
Co/SiO ₂	1	Efecto del método de preparación
Co/SiC-ii-sr		
Co/SiC-ii-sl		
Co/SiC-es-sr		
Co/SiC-es-sl		
Co/SiC-ii-sr	2	Efecto de la sal precursora
Co(ac)/SiC		
Co(en)/SiC		
Co/SiC-ii-sr	3	Efecto del promotor
Co-Ru/SiC		
Co-Pt/SiC		

El sólido Co/SiC-ii-sr se usa como referencia para las series 2 y 3.

3.1 Caracterización

3.1.1 Análisis químico

En la [tabla 3.2](#) se muestra el contenido de Co para los diferentes sólidos sintetizados.

Tabla 3.2: Análisis químico del contenido de Co en los catalizadores soportados.

Sólido	Co nominal (%p/p)	Co experimental (%p/p)	Método de Impregnación	Tipo de secado
Serie 1				
Co/SiO ₂	20	21,1	humedad incipiente	rápido
Co/SiC-ii-sr	20	20,1	humedad incipiente	rápido
Co/SiC-ii-sl	20	18,8	humedad incipiente	lento
Co/SiC-es-sr	20	18,3	exceso de solución	rápido
Co/SiC-es-sl	20	16,8	exceso de solución	lento
Serie 2				
Co(ac)/SiC	20	16,8	exceso de solución	rápido
Co(en)/SiC	20	10,3	exceso de solución	rápido
Serie 3				
Co-Ru/SiC	20	20,8	humedad incipiente	rápido
Co-Pt/SiC	20	20,5	humedad incipiente	rápido

Se observa que la impregnación por humedad incipiente, permite una mayor incorporación de Co sobre el soporte, debido a que la metodología utilizada para la preparación de los sólidos se llevó a cabo mediante dos impregnaciones sucesivas con secado y calcinación en cada una de ellas, lo cual permitió preparar soluciones insaturadas de Co en cada impregnación lo que unido a la calcinación, aseguraron una incorporación casi total del Co añadido.

Aún cuando la metodología de preparación por impregnación con exceso de solución, permitió una disolución total de las sales usadas, al evaporar el solvente y alcanzar el llenado del volumen aparente de poros, se obtiene una solución saturada, donde parte de la sal queda tanto fuera del soporte como en las paredes del recipiente del rotaevaporador.

Se observa (tabla 3.2) que la metodología de secado lento también origina una menor incorporación de Co en comparación a los secados rápidamente. Un secado lento permite una nucleación más ordenada, lo que posibilita la formación de cristales lo suficientemente grandes los cuales no logran incorporarse al soporte. El sólido Co/SiC-es-sl, preparado con una evaporación del solvente a una temperatura menor al punto de ebullición del H₂O (353 K), permite que parte de la sal cristalice de manera ordenada, formando núcleos lo suficientemente grandes, visibles a simple vista, resultando en un sólido visualmente heterogéneo.

En la serie 2, ambos sólidos fueron preparados por impregnación por exceso de solución usando compuestos voluminosos con menor solubilidad en H₂O que el Co(NO₃)₃ · 6H₂O, adicionalmente ambos compuestos poseen menor densidad de Co que el nitrato. Esto no permitió una buena incorporación de Co, esta tendencia se puede observar más acentuadamente en el sólido Co(en)/SiC, dado que el complejo con etilendiamina es menos denso y posee una solubilidad menor que las otras dos sales.

El sólido Co(en)/SiC luego de ser calcinado origina un sólido heterogéneo con gránulos gris oscuro (SiC) y polvo negro finamente dividido, inicialmente se pensó que era el resultado del carbón proveniente de la etilendiamina por lo que fue tamizado y desechado, sin embargo, el análisis químico muestra que solo se logró incorporar la mitad del Co agregado a la solución, por lo que se infiere que el sólido negro tamizado estaba compuesto en gran parte por Co₃O₄.

La serie 3 fue preparada por impregnación por humedad incipiente y secado rápido. Al igual que los otros sólidos preparados por este método, se observa una incorporación de Co cercana al valor nominal.

3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de DRX se presentan en la figura 3.1. En todos los casos estudiados se observa la presencia de la fase espinela Co₃O₄ (Co₂O₃·CoO) con picos de difracción en valores 2θ de 31,3; 36,9; 44,8; 59,4 y 65,3. La presencia de esta fase es común en los precursores como ha sido previamente reportado por Xie y col.^[55]

En los sólidos promovidos Co-Ru/SiC y Co-Pt/SiC (figura 3.1c) no se observa ninguna

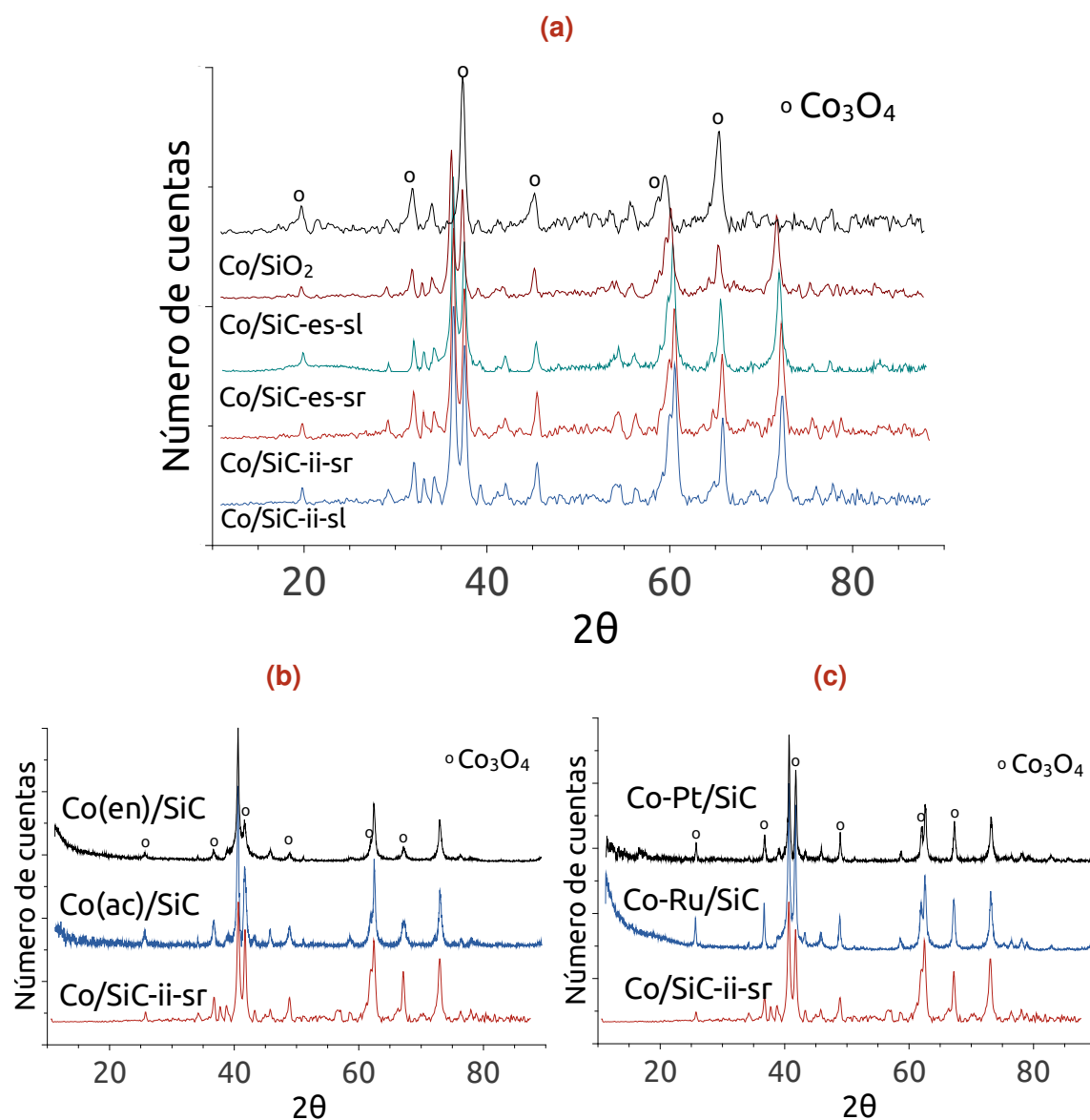


Figura 3.1: Patrones de DRX de los precursores catalíticos: (a) serie 1, (b) serie 2 y (c) serie 3.

fase correspondiente a Ru y Pt, probablemente debido a la baja concentración de promotores en los sólidos y/o a que el tamaño de partícula en ambos casos es muy pequeño para generar un patrón de difracción.

En la [tabla 3.3](#) se reportan los tamaños de partículas promedio de Co_3O_4 , determinados por DRX usando la ecuación de Scherrer ([ecuación 2.6](#)).

Tabla 3.3: Tamaño de partícula promedio de Co_3O_4 determinados por ecuación de Scherrer.

Sólido	Tamaño de partícula (nm)
Co/SiO ₂	16
Co/SiC-ii-sr	22
Co/SiC-ii-sl	21
Co/SiC-es-sr	21
Co/SiC-es-sl	26
Co(ac)/SiC	13
Co(en)/SiC	15
Co-Ru/SiC	23
Co-Pt/SiC	24

La ecuación de Scherrer permite obtener de manera relativa valores comparativos de los tamaños de partículas promedio para una serie de sólidos. Se infiere que en los sólidos estudiados, a menor tamaño de partícula, mayor dispersión del Co sobre el soporte.

Como es de esperarse, el sólido Co/SiO₂ posee un tamaño de partícula menor al resto de los sólidos de la serie 1, debido que posee un área específica ≈ 10 veces más grande ([tabla 3.5](#)) que el área específica del SiC y el Co puede dispersarse mejor. El sólido Co/SiC-es-sl posee un tamaño de partícula mayor al resto, debido a la combinación los métodos de preparación por exceso de solución y secado lento, el cual permitió una nucleación ordenada de la sal precursora.^[37]

Los sólidos Co(ac)/SiC y Co(en)/SiC mostraron tamaños de partículas más pequeños, resultados esperados debido al contenido de Co (16 y 10 %p/p respectivamente) y el impedimento estérico impuesto por el acetato y el ligando etilendiamino, impidiendo la aglomeración de las partículas, que permite dispersarse mejor sobre el soporte. Las señales de Co_3O_4 en los sólidos Co(ac)/SiC y Co(en)/SiC son menores a las del sólido

Co/SiC-ii-sr, debido a que poseen menor contenido de Co y tamaños de partículas menores.

Los sólidos promovidos no mostraron gran diferencia con respecto a los no promovidos a pesar que el Pt mejora la dispersión en sólidos soportados sobre SiO_2 ,^[26] no fue el caso en el sólido preparado, esto es debido a que el soporte posee baja área específica ($26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), este hecho impide que se logre una mayor dispersión a las obtenidas y que no se logre diferenciar de manera notable el efecto que los métodos de preparación, secado y uso de promotores ejercen sobre la dispersión.

3.1.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Para la determinación de la temperatura de reducción de los precursores, se usó el ATG en atmósfera de H_2 .

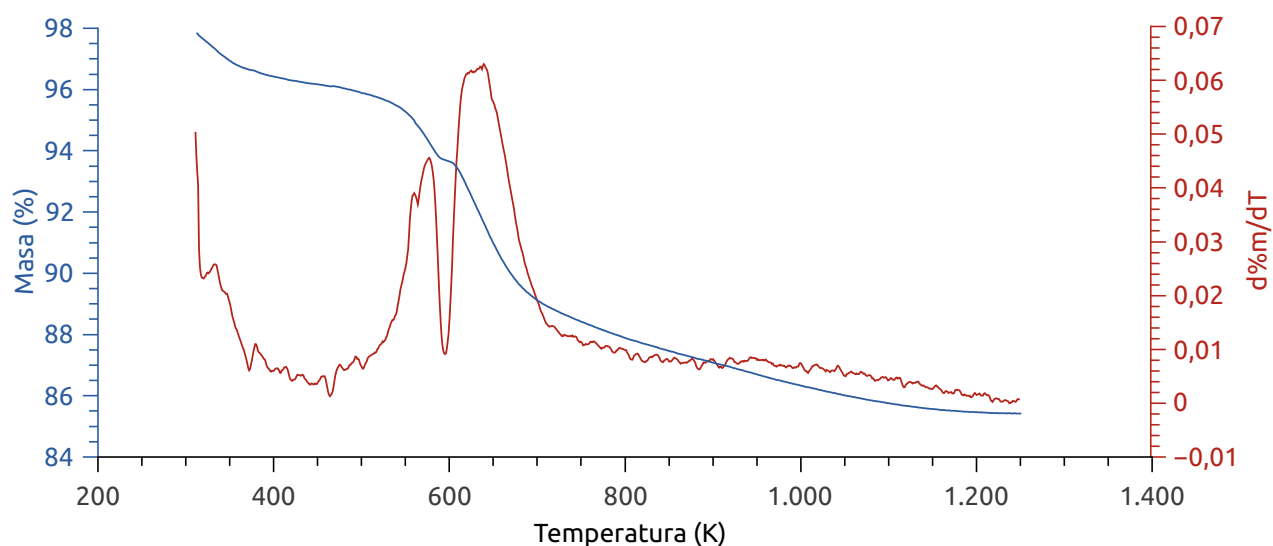


Figura 3.2: ATG en H_2 de sólido Co/SiO_2 .

La figura 3.2 muestra un perfil de reducción del sólido Co/SiO_2 en dos curvas, una indica la variación de la masa del analito en % (—) y la otra la derivada de esta con respecto a la temperatura (—). La pérdida de masa se debe a la reducción del Co (pérdida de oxígeno) que se reduce en dos pasos, $\text{Co}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CoO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Co}$. La curva de la derivada indica la pendiente de la curva de la variación de la masa, de esta forma se puede observar

con más detalle los cambios de masa con respecto a la temperatura. En la [figura 3.2](#) se observa que la primera pérdida de masa ($\text{Co}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CoO}$) es menor a la segunda ($\text{CoO} \longrightarrow \text{Co}$), esto se debe a que la especie de Co presente es la espinela $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, por lo tanto, en el segundo paso se encuentra todo el Co en forma de CoO que se conforma del óxido presente previo a la reducción más el CoO producido por el primer paso de reducción.

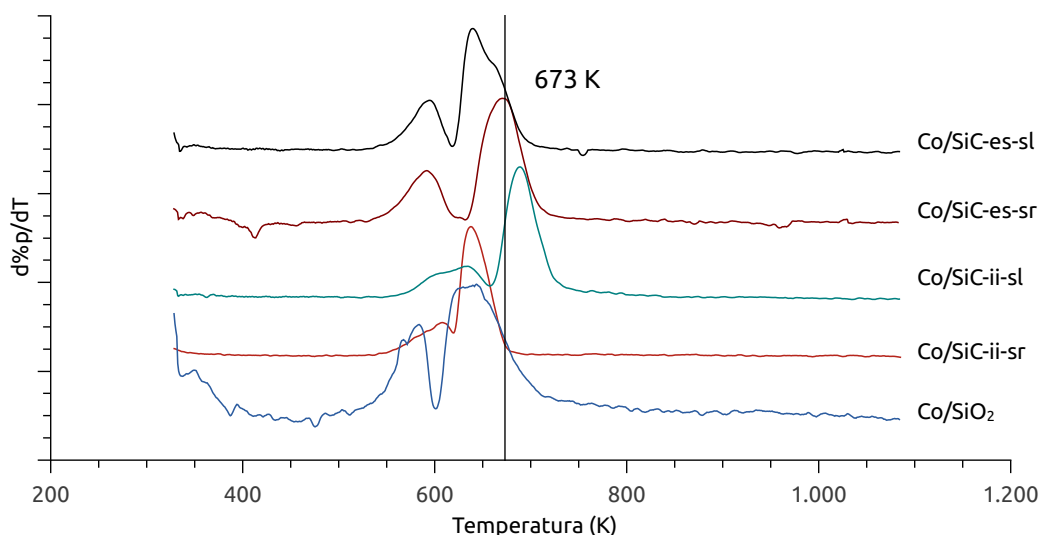


Figura 3.3: Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 1 de precursores catalíticos.

Las figuras [3.3](#), [3.4](#) y [3.5](#) muestran los perfiles de reducción de las diferentes series estudiadas. En la [tabla 3.4](#) se reportan los intervalos de temperatura de reducción de los precursores catalíticos. Para la serie 1 ([figura 3.3](#)), a pesar de las diferencias observadas a 673 K (temperatura de activación usada) es posible una reducción completa de las especies de Co presentes independientemente del tamaño de partícula y la temperatura de reducción de cada uno de los sólidos.

En la serie 2 ([figura 3.4](#)) se observa que a 673 K los sólidos Co/SiC-ii-sr y Co(en)/SiC logran una completa reducción, no así el sólido Co(ac)/SiC, este sólido presentó el menor tamaño de partícula de toda la serie, siendo las partículas de óxido pequeñas más estables y resistentes a la reducción y por ende se requiere una temperatura mayor para la

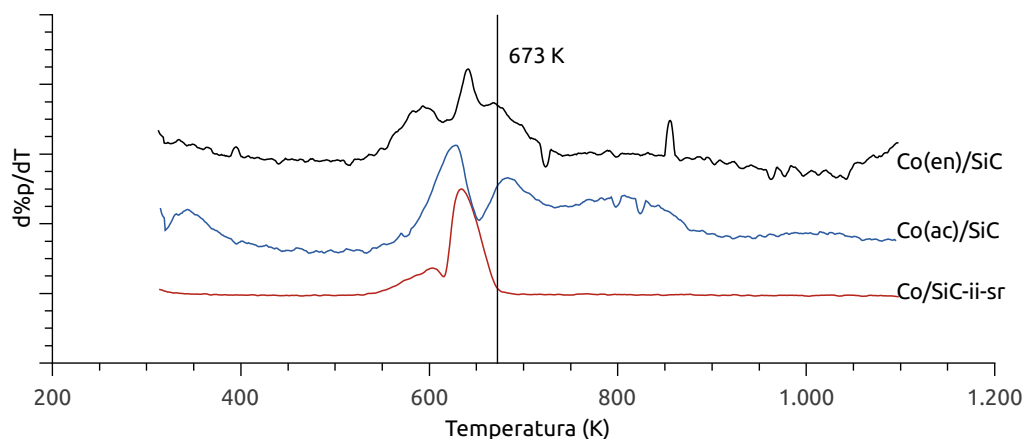


Figura 3.4: Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 2 de precursores catalíticos.

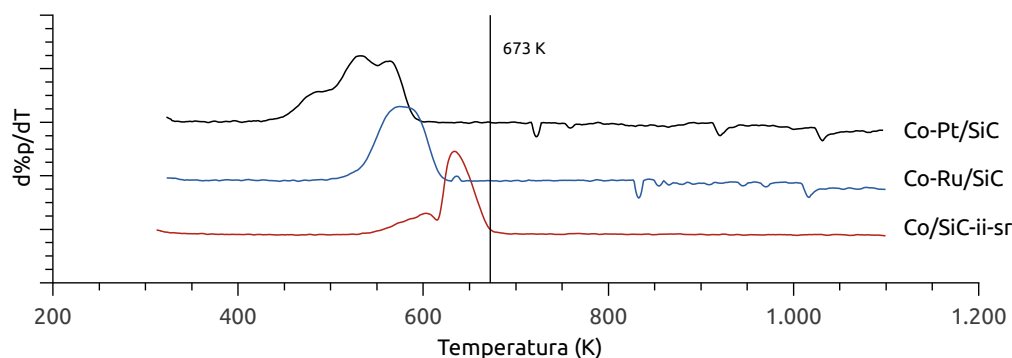


Figura 3.5: Perfiles de reducción en atmósfera de H_2 de serie 3 de precursores catalíticos.

reducción de estas.

En la serie 3 (figura 3.5) Las diferencias de los perfiles de reducción son notables entre los tres sólidos. El sólido promovido con Ru muestra una temperatura de reducción menor a la del sólido sin promover y con temperaturas de reducción del Co_2O_3 y CoO muy cercanas (los picos están solapados). El sólido promovido con Pt mostró la menor temperatura de reducción. En ambos catalizadores promovidos, la disminución de temperatura de reducción se debe a la fuerte quimisorción del Pt y Ru con el H_2 , que al reducirse

Tabla 3.4: Intervalos de temperaturas de reducción determinados por ATG en H₂.

Sólido	Intervalo de temperatura de reducción (K)
Co/SiO ₂	521 - 711
Co/SiC-ii-sr	540 - 674
Co/SiC-ii-sl	566 - 732
Co/SiC-es-sr	533 - 715
Co/SiC-es-sl	540 - 697
Co(ac)/SiC	566 - 875
Co(en)/SiC	537 - 721
Co-Ru/SiC	515 - 620
Co-Pt/SiC	450 - 596

adsorben H₂ el cual es disociado en H[•], posteriormente estos migran hacia los óxidos de Co, los cuales son reducidos. Los tres picos en el perfil de reducción del sólido Co-Pt/SiC son causados por los distintos estados de oxidación del Pt, $\text{Pt}^{4+} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Pt}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Pt}^0$, ya que la adsorción, disociación y migración de hidrógeno ocurre tanto en el Pt²⁺ como en el Pt⁰.

3.1.4 Análisis textural

En la [tabla 3.5](#) se presenta el análisis textural de los sólidos calcinados, se muestran las áreas específicas determinadas por el método BET, volumen de poro específico determinado por el método de un solo punto y diámetro de poro promedio calculado por método BET.

En relación a los soportes, se observa que el soporte de referencia Co/SiO₂ posee un área específica mayor que el SiC estudiado. El sólido de referencia Co/SiO₂ posee un área específica menor que el soporte SiO₂ sin impregnar, esto producto de la incorporación de Co, sin embargo, el diámetro promedio de poro no varía en gran medida sugiriendo que gran parte del Co₃O₄ podría encontrarse en la superficie externa, este hecho también puede ser la causa de la disminución del área específica, ya que si el óxido se deposita en la superficie, bloquea parcialmente los poros del soporte.

Tabla 3.5: Resultados del análisis textural.

Sólido	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro promedio 4V/A (nm)	Volumen de poro específico ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
SiO ₂	298	9,21	0,69
SiC	26	18,89	0,12
Serie 1			
Co/SiO ₂	201	9,18	0,46
Co/SiC-ii-sr	16	17,95	0,09
Co/SiC-ii-sl	12	18,45	0,06
Co/SiC-es-sr	19	18,25	0,09
Co/SiC-es-sl	23	16,06	0,09
Serie 2			
Co(ac)/SiC	46	7,85	0,09
Co(en)/SiC	27	16,49	0,11
Serie 3			
Co-Ru/SiC	18	19,29	0,09
Co-Pt/SiC	18	17,66	0,08

Los sólidos soportados en SiC disminuyeron el área específica con respecto al SiC sin impregnar, sin embargo, la disminución no fue tan drástica como el caso del SiO₂. En la mayoría de los casos el diámetro de poro fue similar al SiC sin impregnar, el SiC usado es un sólido mesoporoso pero con poros lo suficientemente grandes como para poder alojar partículas de Co₃O₄. De la serie 1 el sólido Co/SiC-es-sl obtuvo una menor variación de las características con respecto al SiC sin impregnar, posiblemente por la menor carga de Co.

En la serie 2, el sólido Co(ac)/SiC mostró un aumento en el área específica. Según los resultados de DRX, este sólido posee el menor tamaño de partícula. Se le puede atribuir el aumento en el área específica al efecto de dilución de partículas muy finas. El sólido Co(en)/SiC no mostró un aumento tan marcado en el área específica, sin embargo, se mantuvo similar al SiC sin impregnar. Una posible razón de que el Co(en)/SiC no lograra dispersarse tanto como el Co(ac)/SiC es por el tamaño del complejo de Co con etilendiamina que formó una capa visible sobre el soporte antes de ser calcinado, este sólido

posee una baja densidad de Co (alto volumen) por lo que existe un impedimento para la incorporación del sólido en los poros, siendo la superficie externa del SiC donde se facilita la incorporación.

En la serie 3 Los sólidos Co-Ru/SiC y Co-Pt/SiC muestran características muy similares al sólido Co/SiC-ii-sr, lo que concuerda con los análisis de DRX donde se muestra que el uso de estos metales no tuvieron influencia en la dispersión.

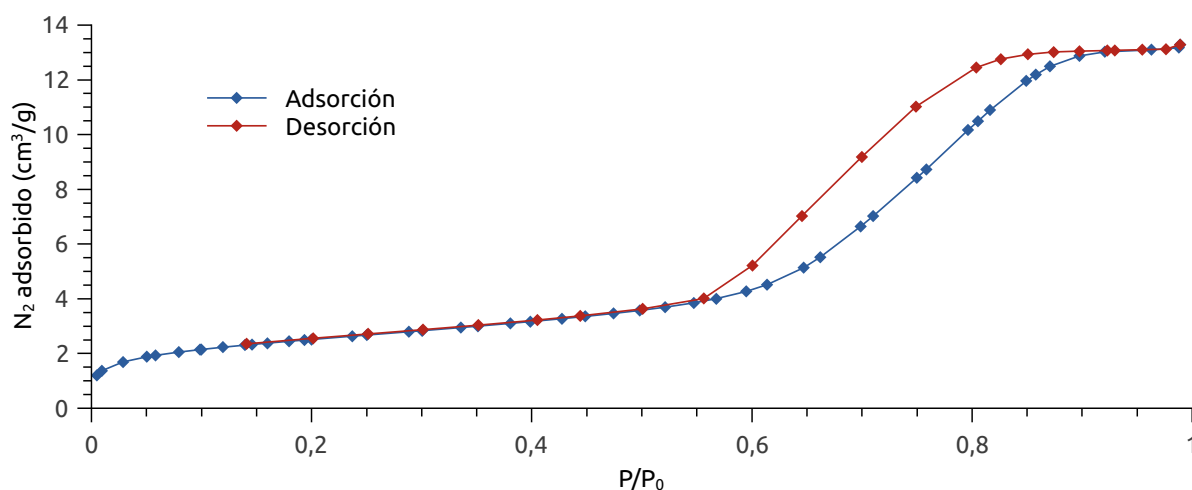


Figura 3.6: Isotermas de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiO₂.

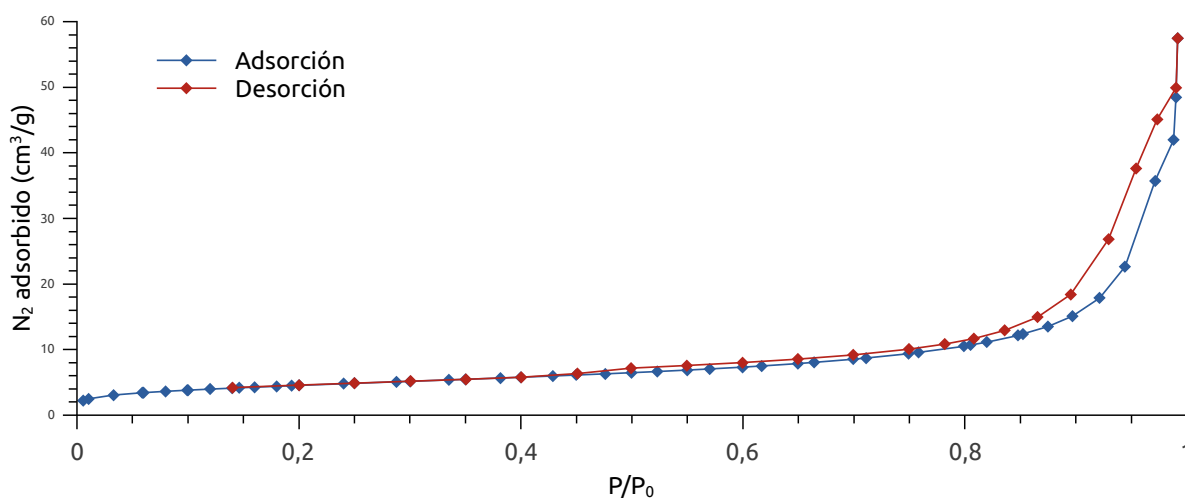


Figura 3.7: Isotermas de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-ii-sr.

En las figuras 3.6 y 3.7 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de los sólidos Co/SiO₂ y Co/SiC-ii-sr. Ambas muestran isotermas de tipo IV correspondiente con materiales mesoporosos, la diferencia de las histéresis entre ambas se debe a la diferencia de las formas y tamaños de los poros, La isoterma del sólido Co/SiO₂ muestra una histéresis tipo H2 y H3, típicamente atribuida a poros de cuello cerrado y una amplia distribución de tamaños de poro. La isoterma de adsorción/desorción del sólido Co/SiC-ii-sr muestra una histéresis de tipo H1, este lazo de histéresis puede ser originado por los espacios entre partículas de SiC dado que esta ocurre a P/P_o cercanos a 1. Actualmente se sabe que estas explicaciones son muy simples y la forma de la histéresis se debe a múltiples factores de la red de poros del sólido, algunos de estos factores aún son desconocidos.^[56,57] Todos los sólidos soportados sobre SiC mostraron isotermas similares (sección B.3).

3.2 Ensayos catalíticos

Los resultados se presentan como actividad se calcularon con la ecuación A.2, los gráficos de conversión se presentan en la sección B.1.

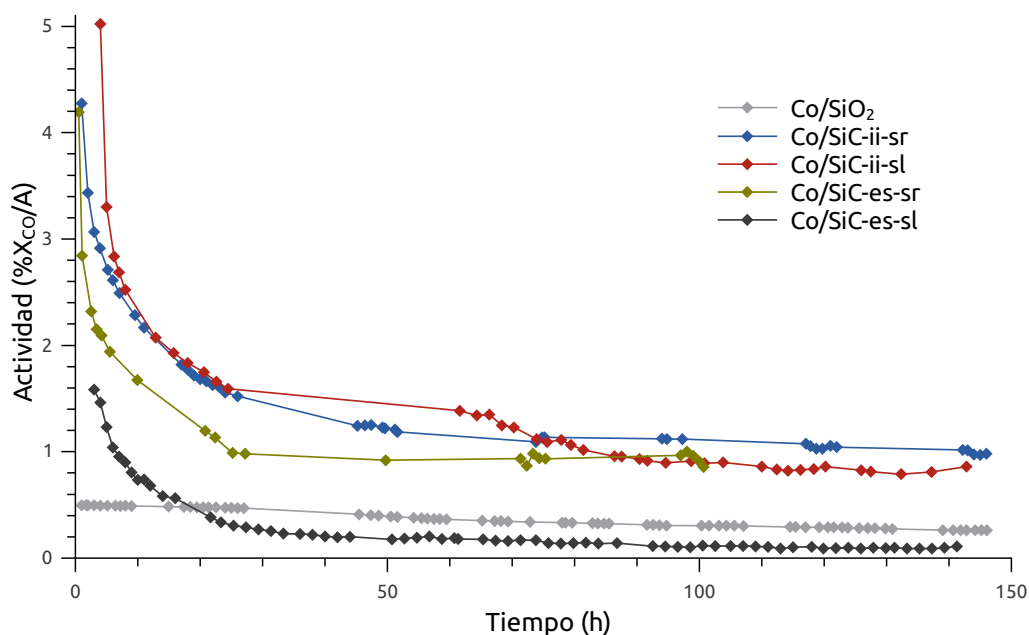
3.2.1 Efecto del método de impregnación y velocidad de secado

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos de la primera serie de catalizadores. La mayor actividad en cuanto a la conversión de CO se observa sobre el catalizador Co/SiC-ii-sr, el cual mostró la mayor selectividad hacia la formación de la fracción C₅⁺ (producto deseado en la síntesis de hidrocarburos líquidos) y una baja formación de CO₂ y CH₄ (productos no deseados). Los resultados del análisis ATG mostraron una reducción completa del Co a la temperatura de reducción del ensayo (673 K) en todos los sólidos de la serie, siendo la dispersión y el contenido de Co las causas principales de las diferencias de conversión observadas. El sólido de referencia mostró una baja actividad en comparación a la mayoría de los sólidos estudiados, dado que estos resultados se normalizaron en función al área específica del catalizador correspondiente.

La figura B.1 muestra la evolución de la actividad de los catalizadores de la serie 1 en el tiempo. Todos los catalizadores muestran una rápida estabilización (estado estacionario).

Tabla 3.6: Efecto del método de preparación en el comportamiento catalítico.

Sólido	Actividad	%S _{CO₂}	%S _{CH₄}	%S _{C₂-C₄}	%S _{C₅+}	α
Co/SiO ₂	0,26	2	18	22	58	0,848
Co/SiC-ii-sr	1,06	1	12	21	66	0,889
Co/SiC-ii-sl	0,83	< 1	26	21	52	0,868
Co/SiC-es-sr	0,95	< 1	20	21	59	0,817
Co/SiC-es-sl	0,13	< 1	> 85	-	-	0,833

**Figura 3.8:** Actividad en función del tiempo de la serie 1 de catalizadores.

La velocidad del secado es la principal responsable de las diferencias en la actividad de los catalizadores. En todos los casos los catalizadores preparados bajo el método de secado rápido mostraron mejores resultados a aquellos preparados bajo el método de secado lento, con mayor actividad y mejor selectividad a hacia las fracciones de interés. El sólido Co/SiC-es-sl fue el menos activo con una selectividad al CH₄ de 85 %. Este sólido mostró un mayor tamaño de partícula en los análisis de DRX y menor contenido de Co de la serie.

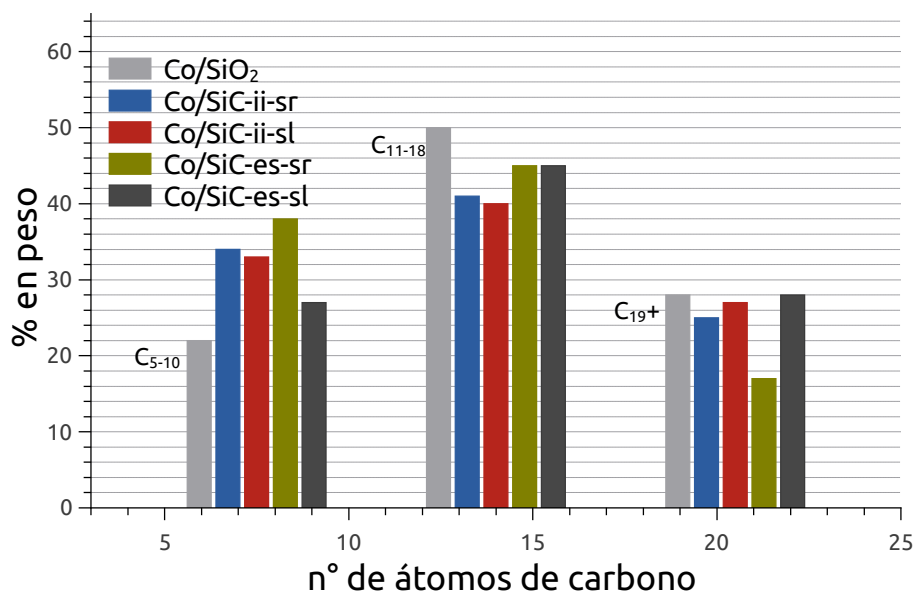


Figura 3.9: Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 1.

En la figura 3.9 se muestra la distribución de las parafinas líquidas y sólidas obtenidas en cada reacción. En los sólidos basados en SiC, la distribución es similar, exceptuando el catalizador Co/SiC-es-sl que presentó una menor selectividad hacia las parafinas sólidas. El catalizador CO/SiO₂ produjo mayor cantidad de la fracción C₁₁₋₁₈ con respecto a los otros catalizadores.

Se determinó que la probabilidad de crecimiento de cadena α (tabla 3.6) es de $\approx 0,8$ en todos los casos, lo que concuerda con el valor establecido para catalizadores de Co en la SFT. Los valores de α se calcularon a partir de gráficas de la ecuación de Anderson-Shultz-Flory (ecuación 1.1) donde n es el número de átomos de carbono y W_n la fracción másica de la parafina correspondiente a n .

3.2.2 Efecto de la sal precursora

La tabla 3.7 y figura B.2 muestran los resultados de los ensayos catalíticos de la serie 2 de catalizadores. El catalizador Co(en)/SiC mostró una actividad mayor que la obtenida por el Co/SiC-ii-sr, con selectividades propias de un catalizador de Co. El tamaño de partícula

del catalizador Co(en)/SiC y su reducibilidad permitieron aumentar la actividad sin sacrificar la selectividad hacia las fracciones de interés, aún con la mitad de la concentración de Co, comparado con el sólido Co/SiC-ii-sr.

Estos resultados contradicen a aquellos obtenidos por experimentos previos realizados por Oropeza^[24] y Lira y col.^[36] que usaron el mismo método de preparación con etilendiamina con SBA-15 y HMS como soportes. Ellos obtuvieron que el uso de etilendiamina para formar complejos de Co disminuyó la conversión de CO, la selectividad a la fracción C_5^+ y aumentaron la selectividad a CH_4 , debido a la fuerte interacción de las partículas de óxidos de Co con los soportes, interacción que disminuye usando SiC como soporte.

Tabla 3.7: Efecto de la sal precursora en el comportamiento catalítico.

Sólido	Actividad	%S _{CO₂}	%S _{CH₄}	%S _{C₂-C₄}	%S _{C₅⁺}	α
Co/SiC-ii-sr	1,06	1	12	21	66	0,889
Co(ac)/SiC	0,30	< 1	39	40	21	0,849
Co(en)/SiC	1,26	< 1	15	13	72	0,858

El sólido Co(ac)/SiC mostró una menor actividad y selectividad hacia la fracción C_5^+ . El resultado del ATG (figura 3.4) muestra que a la temperatura de reducción usada (673 K) no ocurre una reducción total del Co en el sólido Co(ac)/SiC, este hecho influye en el rendimiento y la selectividad del catalizador debido a su tamaño de partícula (tabla 3.3) el cual produce una mayor interacción metal-soporte dificultando su total reducción. Hay que considerar que la concentración inicial de Co es menor que la del sólido Co/SiC-ii-sr y la reducción fue incompleta, por lo tanto es posible que la actividad incremente si se aumenta la temperatura de reducción.

En la figura B.2 se observa la evolución de la conversión en función del tiempo de la serie 2. El tamaño de partícula del sólido Co(ac)/SiC y la atmósfera óxido-reductora de la SFT (tabla 1.1), posiblemente causen mayor tendencia a la oxidación que a la reducción, debido a la estabilidad de los óxidos de Co con tamaños de partícula reducidos.

Cabe destacar que la probabilidad de crecimiento de cadena se mantiene a pesar de las diferencias de actividad y selectividad, este hecho se debe a que los valores de α determinados no toman en cuenta las fracciones gaseosas sino la distribución de las

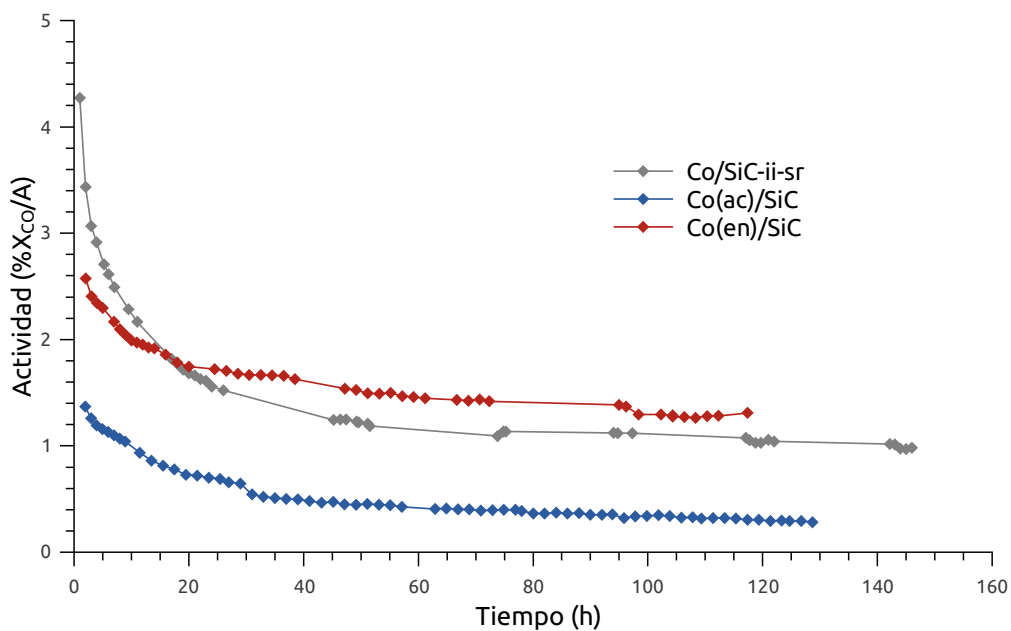


Figura 3.10: Actividad en función del tiempo de la serie 2 de catalizadores.

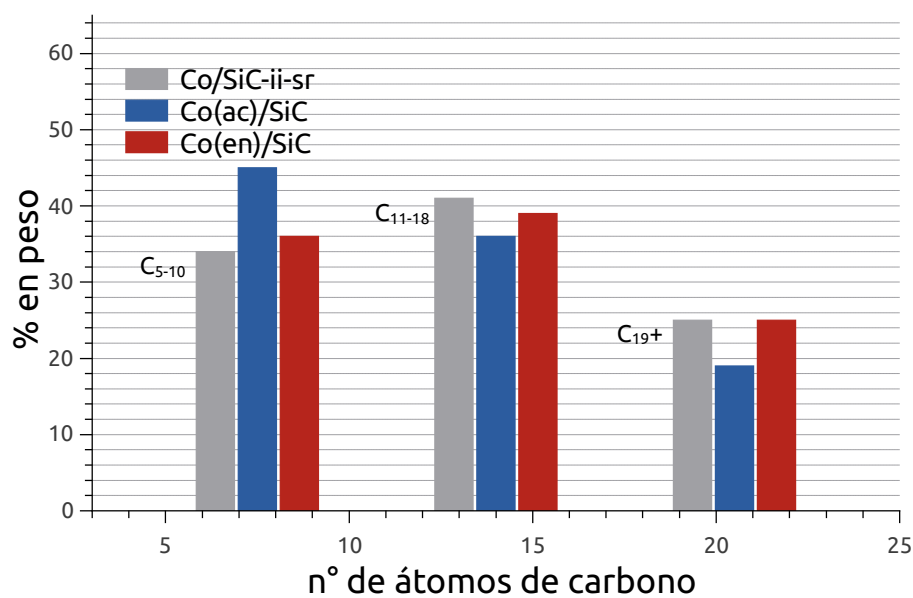


Figura 3.11: Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 2.

fracciones líquidas y sólidas.

La distribución de parafinas en la fracción C_5^+ se muestra en la [figura 3.11](#). Los sólidos Co/SiC-ii-sr y Co(en)/SiC muestran una distribución muy similar, mientras que el sólido Co(ac)/SiC fue más selectivo a las fracciones livianas.

3.2.3 Efecto del promotor

La [tabla 3.8](#) muestra los resultados de las pruebas catalíticas de la serie 3 de catalizadores. Se observa que los catalizadores promovidos tuvieron un incremento en la actividad, esto a pesar de que los catalizadores de Ru poseen una actividad similar a los de Co y los de Pt menor al Co.

Los resultados de ATG ([figura 3.5](#)) muestran una disminución en la temperatura de reducción del sólido Co-Ru/SiC y Co-Pt/SiC (515 K – 620 K y 450 K – 596 K) comparada al sólido sin promover (540 K – 674 K), lo que es de esperar debido a que el Ru y Pt se reducen inicialmente y permiten la adsorción de H_2 activada, facilitando la reducibilidad del Co.^[24,58]

Tabla 3.8: Resultados de pruebas catalíticas en el estudio del efecto del uso de promotores Ru y Pt.

Sólido	Actividad	%S _{CO₂}	%S _{CH₄}	%S _{C₂-C₄}	%S _{C₅⁺}	α
Co/SiC-ii-sr	1,06	1	12	21	66	0,889
Co-Ru/SiC	1,28	< 1	16	13	70	0,898
Co-Pt/SiC	1,00	< 1	19	14	67	0,872

En la [figura B.3](#) se muestra la evolución de la actividad en función del tiempo para los catalizadores de la serie 3. Aún cuando la actividad inicial de los catalizadores promovidos es menor que la de los no promovidos, se observa que estos tienden a desactivarse más lentamente, lográndose alcanzar conversiones mayores en el estado estacionario (>100 h). La presencia de los promotores mantienen al Co en su forma reducida, haciéndolo resistente a la oxidación por efecto del agua. Esto es posible solo si el Ru y el Pt poseen una alta dispersión entre las partículas de Co, esto se logra solo si el promotor es agregado junto al Co en la etapa previa a la calcinación, de esta manera forman óxidos mixtos que aseguran la dispersión de los promotores. El método de impregnación usado

en la preparación de estos sólidos (coimpregnaciones sucesivas) aseguró esta dispersión de los promotores.^[4,27,59]

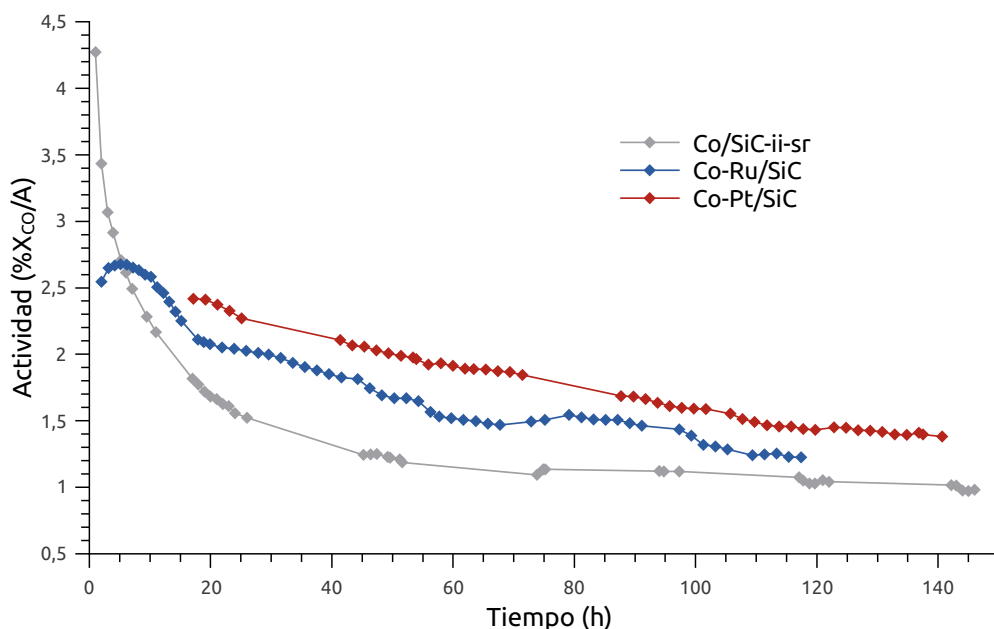


Figura 3.12: Actividad en función del tiempo de la serie 3 de catalizadores.

La selectividad hacia la fracción de interés se mantuvo similar en los tres casos (alrededor de 70 %), sin embargo, como muestra la [figura 3.13](#), la fracción C₁₉⁺ fue significativamente mayor en el catalizador promovido con Ru y ligeramente mayor en el promovido con Pt. Se observa un efecto sinérgico entre los promotores y el Co hacia la mejora de la actividad y la selectividad hacia parafinas pesadas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Iglesia y col.^[27]

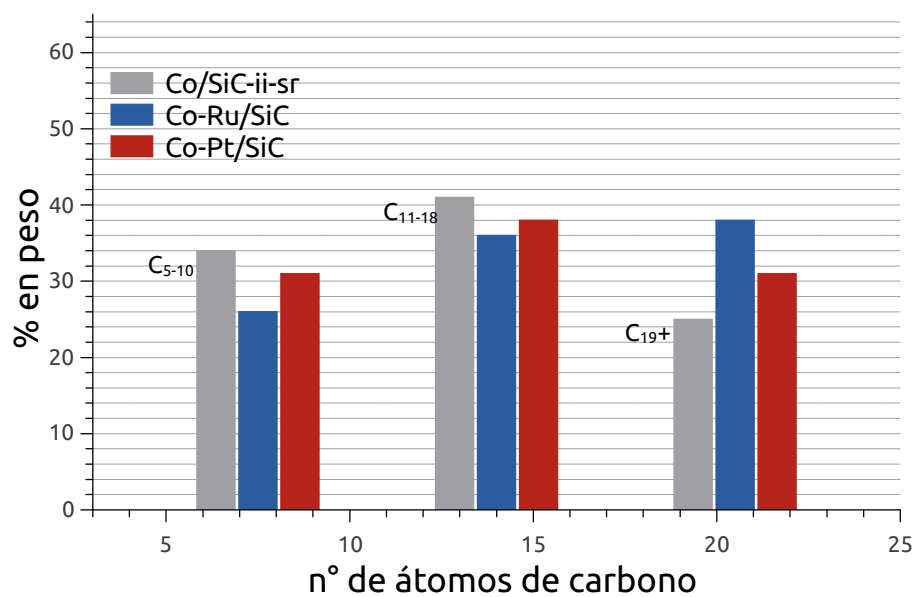


Figura 3.13: Distribución de parafinas líquidas y sólidas en la serie 3.

Conclusiones

- La impregnación por humedad incipiente ofrece una forma sencilla de incorporación de metales en soportes con una pérdida mínima del metal. Sin embargo, para elevadas cargas metálicas, es necesario la realización de impregnaciones sucesivas.
- Para sales poco solubles o de baja densidad, el método de impregnación por exceso de solución permite la incorporación de metales en un solo paso, sin embargo, sales muy poco solubles como los complejos de Co con etilendiamina requieren de impregnaciones sucesivas o el uso de otros solventes si se desea una incorporación completa.
- La impregnación por humedad incipiente mostró ser el mejor método de impregnación, permitiendo una mayor incorporación de Co que aumenta la actividad de los catalizadores.
- El método de secado rápido permite una mayor incorporación de Co en el soporte, dando lugar a catalizadores más activos.
- El sólido Co(en)/SiC preparado a partir de complejos de Co-etilendiamina, mostró mayor actividad con respecto a los preparados a partir de otras sales, aún con un contenido de 10 %p/p de Co.
- Se observó una gran influencia del tamaño de partícula promedio de Co soportado. El catalizador Co(en)/SiC con tamaño de partícula de 15 nm mostró el doble de actividad del catalizador Co/SiC-ii-sr (con tamaño de partícula de 22 nm) aún con la mitad de la concentración de Co.
- El uso de Ru y Pt como promotores disminuye significativamente la temperatura de reducción de la espinela Co_3O_4 soportado en SiC, lo que se traduce en un ahorro energético en el proceso de activación del catalizador.
- El uso de Ru en bajas cantidades, mejora la selectividad hacia las parafinas C_5^+ .

Recomendaciones

Según los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado se recomienda lo siguiente:

- Realizar microscopía electrónica de transmisión para determinar los tamaños de partículas de Co.
- Determinar la dispersión de Co por medio de quimisorción por pulso de H_2 .
- Realizar estudios de XPS en los sólidos Co(en)/SiC, Co(ac)/SiC, Co-Ru/SiC y Co-Pt/SiC para determinar la existencia de especies de Co con diferentes estados de oxidación en la superficie del soporte, las cuales que no son detectables por medio de análisis de DRX.
- Variar las temperaturas de reducción en el sólido Co(ac)/SiC, el cual mostró el menor tamaño de partícula.
- Dado que el sólido Co(en)/SiC mostró el doble de actividad con la mitad de contenido de Co, se sugiere realizar un estudio de barrido de concentraciones de Co.
- Sintetizar SiC con mayor área específica para aumentar la dispersión de los metales.

Referencias

- [1] F. Fischer y H. Tropsch, Patente nº: 1746464, U.S. Classification: 518/713, **1930**.
- [2] A. Y. Khodakov, W. Chu y P. Fongarland, «Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels», *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1692-1744, DOI [10.1021/cr050972v](https://doi.org/10.1021/cr050972v).
- [3] M. E. Dry, «The Fischer-Tropsch process: 1950-2000», *Catalysis Today* **2002**, *71*, 227-241, DOI [10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9).
- [4] E. Iglesia, «Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts», *Applied Catalysis A: General* **1997**, *161*, 59-78, DOI [10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5).
- [5] D. Leckel, «Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts», *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2342-2358, DOI [10.1021/ef900064c](https://doi.org/10.1021/ef900064c).
- [6] P. K. Swain, L. M. Das y S. N. Naik, «Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 4917-4933, DOI [10.1016/j.rser.2011.07.061](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.061).
- [7] S. Consonni, R. E. Katofsky y E. D. Larson, «A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry», *Chemical Engineering Research and Design* **2009**, *87*, 1293-1317, DOI [10.1016/j.cherd.2009.07.017](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.07.017).
- [8] B. Kuznetsov, «Catalytic methods in coal processing to syn-gas, carboneous and liquid fuels contributing to sustainable development», *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7057-7063, DOI [10.1016/j.ijhydene.2008.10.049](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.049).
- [9] H. C. Mantripragada y E. S. Rubina, «CO2 reduction potential of coal-to-liquids (CTL) plants», *Energy Procedia* **2009**, *1*, 4331-4338, DOI [10.1016/j.egypro.2009.02.246](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.246).
- [10] H. C. Mantripragada y E. S. Rubina, «Performance, cost and emissions of coal-to-liquids (CTLs) plants using low-quality coals under carbon constraints», *Fuel* **2013**, *103*, 805-813, DOI [10.1016/j.fuel.2012.09.038](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.038).
- [11] E. Obelhoster en Gas-to-Liquids as commercialisation Alternative for Shale Gas, World Shale Gas Conference, Dallas, EEUU, **2010**.
- [12] J. A. Velasco, L. Lopez, M. Velásquez, M. Boutonnet, S. Cabrera y S. Järås, «Gas to liquids: A technology for natural gas industrialization in Bolivia», *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2010**, *2*, 222-228, DOI [10.1016/j.jngse.2010.10.001](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2010.10.001).
- [13] C. Perego, R. Bortolo y R. Zennaro, «Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience», *Catalysis Today* **2009**, *142*, 9-16, DOI [10.1016/j.cattod.2009.01.006](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.006).

- [14] H. D. Willauer, D. R. Hardy, K. R. Schultz y F. W. Williams, «The feasibility and current estimated capital costs of producing jet fuel at sea using carbon dioxide and hydrogen», *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **2012**, 4, 033111, DOI [10.1063/1.4719723](https://doi.org/10.1063/1.4719723).
- [15] H. D. Willauer, F. DiMascio, D. R. Hardy, M. K. Lewis y F. W. Williams, «Development of an Electrochemical Acidification Cell for the Recovery of CO₂ and H₂ from Seawater», *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 9876-9882, DOI [10.1021/ie2008136](https://doi.org/10.1021/ie2008136).
- [16] J. C. J. Bart y R. P. A. Sneed, «Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited», *Catalysis Today* **1987**, 2, 1-124, DOI [10.1016/0920-5861\(87\)80001-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80001-9).
- [17] J. P. Hindermann, G. J. Hutchings y A. Kiennemann, «Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation», *Catalysis Reviews* **1993**, 35, 1-127, DOI [10.1080/01614949308013907](https://doi.org/10.1080/01614949308013907).
- [18] A. A. Adesina, «Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs», *Applied Catalysis A: General* **1996**, 138, 345-367, DOI [10.1016/0926-860X\(95\)00307-X](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00307-X).
- [19] G. P. Van der Laan y A. A. C. M. Beenackers, «Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review», *Catalysis Reviews* **1999**, 41, 255-318, DOI [10.1081/CR-100101170](https://doi.org/10.1081/CR-100101170).
- [20] M. A. Vannice, «The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals», *Journal of Catalysis* **1977**, 50, 228-236, DOI [10.1016/0021-9517\(77\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90031-8).
- [21] H. Kölbl y M. Ralek, «The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase», *Catalysis Reviews* **1980**, 21, 225-274, DOI [10.1080/03602458008067534](https://doi.org/10.1080/03602458008067534).
- [22] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette y A. Kiennemann, «Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD», *Catalysis Today* **1998**, 39, 329-341, DOI [10.1016/S0920-5861\(97\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00124-7).
- [23] H. H. Kung y M. C. Kung, «Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis», *Catalysis Today* **2004**, 97, 219-224, DOI [10.1016/j.cattod.2004.07.055](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.055).
- [24] F. E. Oropeza Palacios, Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, **2006**.
- [25] M. Bartolini, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, **2013**.
- [26] N. Tsubaki, «Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis», *Journal of Catalysis* **2001**, 199, 236-246, DOI [10.1006/jcat.2001.3163](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3163).
- [27] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato y G. H. Via, «Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts», *Journal of Catalysis* **1993**, 143, 345-368, DOI [10.1006/jcat.1993.1281](https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1281).

- [28] L. Guczi y col., «Structure of Pt–Co/Al₂O₃ and Pt–Co/NaY Bimetallic Catalysts: Characterization by In Situ EXAFS, TPR, XPS and by Activity in Co (Carbon Monoxide) Hydrogenation», en, *Topics in Catalysis* **2002**, 20, 129-139, DOI [10.1023/A:1016363702307](https://doi.org/10.1023/A:1016363702307).
- [29] A. R. De La Osa, A. De Lucas, J. Díaz-Maroto, A. Romero, J. L. Valverde y P. Sánchez, «FTS fuels production over different Co/SiC catalysts», *Catalysis Today* **2012**, 187, 173-182, DOI [10.1016/j.cattod.2011.12.029](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.029).
- [30] A. R. De La Osa, A. de Lucas, L. Sánchez-Silva, J. Díaz-Maroto, J. L. Valverde y P. Sánchez, «Performing the best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production», *Fuel* **2012**, 95, 587-598, DOI [10.1016/j.fuel.2011.11.002](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.002).
- [31] B. de Tymowski, Y. Liu, C. Meny, C. Lefèvre, D. Begin, P. Nguyen, C. Pham, D. Edouard, F. Luck y C. Pham-Huu, «Co–Ru/SiC impregnated with ethanol as an effective catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis», *Applied Catalysis A: General* **2012**, 419–420, 31-40, DOI [10.1016/j.apcata.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.004).
- [32] R. Oukaci, A. H. Singleton y J. G. G. Jr, «Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors», *Applied Catalysis A: General* **1999**, 186, 129-144, DOI [10.1016/S0926-860X\(99\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00169-6).
- [33] A. Lekhal, B. J. Glasser y J. G. Khinast en *Catalyst Preparation Science and Engineering*, CRC Press, **2007**, ISBN: 978-0-8493-7088-5.
- [34] C. Perego y P. Villa, «Catalyst preparation methods», *Catalysis Today* **1997**, 34, 281-305, DOI [10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- [35] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, M. Perez-Zurita, S. Siffert y A. Aboukaïs, «Influence of the Ethylenediamine Addition on the Activity, Dispersion and Reducibility of Cobalt Oxide Catalysts Supported over ZrO₂ for Complete VOC Oxidation», *Catalysis Letters* **2006**, 108, 87-95, DOI [10.1007/s10562-006-0018-x](https://doi.org/10.1007/s10562-006-0018-x).
- [36] E. Lira, C. M. López, F. Oropeza, M. Bartolini, J. Alvarez, M. Goldwasser, F. L. Linares, J.-F. Lamonier y M. J. Pérez Zurita, «HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 281, 146-153, DOI [10.1016/j.molcata.2007.11.014](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.014).
- [37] J. F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Instituto Francés del Petróleo, **1987**, ISBN: 2-7108-0531-6.
- [38] A. Lekhal, B. J. Glasser y J. G. Khinast, «Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts», *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 4473-4487, DOI [10.1016/S0009-2509\(01\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00120-8).
- [39] P. Melinon en *Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*, (ed.: M. Mukherjee), InTech, **2011**, ISBN: 978-953-307-968-4.

- [40] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo y D. A. Petti, «Handbook of SiC properties for fuel performance modeling», *Journal of Nuclear Materials* **2007**, 371, 329-377, DOI [10.1016/j.jnucmat.2007.05.016](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016).
- [41] P. Krawiec y S. Kaskel, «Thermal stability of high surface area silicon carbide materials», *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2281-2289, DOI [10.1016/j.jssc.2006.02.034](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.034).
- [42] R. Moene, E. P. A. M. Tijsen, M. Makkee y J. A. Moulijn, «Synthesis and thermal stability of Ni, Cu, Co, and Mo catalysts based on high surface area silicon carbide», *Applied Catalysis A: General* **1999**, 184, 127-141, DOI [10.1016/S0926-860X\(99\)00098-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00098-8).
- [43] R. Moene, M. Makkee y J. A. Moulijn, «High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability», *Applied Catalysis A: General* **1998**, 167, 321-330, DOI [10.1016/S0926-860X\(97\)00326-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00326-8).
- [44] K. Guerfi, S. Lagerge, M. J. Meziani, Y. Nedellec y G. Chauveteau, «Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide», *Thermochimica Acta* **2005**, 434, 140-149, DOI [10.1016/j.tca.2005.01.038](https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.038).
- [45] Z. Ji, W. Han, L. Ye, Y. Jiang, H. Li y T. Zhao, «Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicon carbide with high specific surface area», *Materials Letters* **2011**, 65, 185-187, DOI [10.1016/j.matlet.2010.09.060](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.060).
- [46] M. Akiyoshi, N. Akasaka, Y. Tachi y T. Yano, «Relation between macroscopic length change and the crystal structure in heavily neutron-irradiated ceramics», *Journal of Nuclear Materials* **2004**, 329-333, 1466-1470, DOI [10.1016/j.jnucmat.2004.04.251](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.251).
- [47] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu y R. R. Chianelli, «Catalysis with carbides», *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, 1, 96-100, DOI [10.1016/S1359-0286\(96\)80016-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80016-7).
- [48] V. G. Pol, S. V. Pol y A. Gedanken, «Novel Synthesis of High Surface Area Silicon Carbide by RA-PET (Reactions under Autogenic Pressure at Elevated Temperature) of Organosilanes», *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 1797-1802, DOI [10.1021/cm048032z](https://doi.org/10.1021/cm048032z).
- [49] G.-Q. Jin y X.-Y. Guo, «Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide», *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 60, 207-212, DOI [10.1016/S1387-1811\(03\)00378-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00378-0).
- [50] M. J. Ledoux, J.-L. Guille, S. Hantzer y D. Dubots, Patente n°: 4914070, U.S., **1990**.
- [51] M. Lacroix y col., «Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and reusable Fischer–Tropsch synthesis catalyst», *Applied Catalysis A: General* **2011**, 397, 62-72, DOI [10.1016/j.apcata.2011.02.012](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.012).
- [52] P. Nguyen y C. Pham, «Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs», *Applied Catalysis A: General* **2011**, 391, 443-454, DOI [10.1016/j.apcata.2010.07.054](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.054).

- [53] A. R. De La Osa, A. de Lucas, A. Romero, J. L. Valverde y P. Sánchez, «Influence of the catalytic support on the industrial Fischer–Tropsch synthetic diesel production», *Catalysis Today* **2011**, *176*, 298-302, DOI [10.1016/j.cattod.2010.12.010](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.010).
- [54] G. R. Heal en *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, **2002**, ISBN: 0-85404-610-0.
- [55] R. Xie, D. Li, B. Hou, J. Wang, L. Jia e Y. Sun, «Silylated Co₃O₄-m-SiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis», *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 589-592, DOI [10.1016/j.catcom.2010.12.013](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.013).
- [56] K. S. W. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)», *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, DOI [10.1351/pac198557040603](https://doi.org/10.1351/pac198557040603).
- [57] A. Grosman y C. Ortega, «Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process.», *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3977-86, DOI [10.1021/la703978v](https://doi.org/10.1021/la703978v).
- [58] J. Hong, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov y W. Chu, «Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts», *Catalysis Today* **2009**, *140*, 135-141, DOI [10.1016/j.cattod.2008.10.009](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.009).
- [59] J. Girardon, E. Quinet, A. Griboval Constant, P. Chernavskii, L. Gegembre y A. Khodakov, «Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer–Tropsch catalysts», *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, 143-157, DOI [10.1016/j.jcat.2007.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.002).

APÉNDICE A. Conversión, actividad y selectividad

A.1 Calculo de conversión

La conversión porcentual se estima a través de la siguiente expresión:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,e} - F_{CO,s}}{F_{CO,e}} \cdot 100 \% \quad (A.1)$$

Donde:

$F_{CO,e}$: Flujo molar de CO en la entrada.

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

X_{CO} : Conversión de CO.

Para este trabajo se empleo el método de estándar interno usando N_2 como estándar, al emplear este método la ecuación [ecuación A.1](#) queda expresada:

$$X_{CO} = 1 - \frac{y_{N_2,e} \cdot y_{CO,s}}{y_{N_2,s} \cdot y_{CO,e}} \quad (A.2)$$

$y_{N_2,e}$: Fracción molar de N_2 de la entrada en el cromatograma.

$y_{N_2,s}$: Fracción molar de N_2 de la salida en el cromatograma.

$y_{CO,e}$: Fracción molar de CO de la entrada en el cromatograma.

$y_{CO,s}$: Fracción molar de CO de la salida en el cromatograma.

Relacionando las fracciones molares a las áreas de cromatografía de gases se obtiene:

$$X_{CO} = 1 - \frac{A_{N_2,e} \cdot A_{CO,s}}{A_{N_2,s} \cdot A_{CO,e}} \quad (A.3)$$

Donde:

$A_{N_2,e}$: Área de N_2 de la entrada en el cromatograma.

$A_{N_2,s}$: Área de N_2 de la salida en el cromatograma.

$A_{CO,e}$: Área de CO de la entrada en el cromatograma.

$A_{CO,s}$: Área de CO de la salida en el cromatograma.

A.2 Cálculo de actividad

Para normalizar los resultados de conversión de CO se usó la siguiente ecuación:

$$A_{\text{cat}} = \frac{X_{\text{CO}}}{A_e} \quad (\text{A.4})$$

Donde:

- A_{cat} = Actividad del catalizador.
- X_{CO} = Conversión de CO del catalizador.
- A_e = Área específica del catalizador.

A.3 Cálculo de selectividad de productos

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:

$$S_i = n \cdot \left(\frac{y_{i,s}}{y_{\text{CO},s}} \right) \left(\frac{1 - X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}}} \right) \quad (\text{A.5})$$

Donde:

- S_i : Selectividad hacia el producto i .
- 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:

A.3.1 Gases permanentes

Detector TCD

$$S_i = n \cdot \left(\frac{A_{i,s}}{A_{\text{CO},s}} \right) \cdot f_{i,\text{CO}} \cdot \left(\frac{M_{\text{CO}}}{M_i} \right) \cdot \frac{(1 - X_{\text{CO}})}{X_{\text{CO}}} \quad (\text{A.6})$$

Donde:

- $A_{i,s}$: Área del componente i en el cromatograma.
 $f_{i,CO}$: Factor de respuesta del detector para el componente i con respecto al CO.
 M_{CO} : Peso molecular del CO.
 M_i : Peso molecular del componente i .

A.3.2 Fracción $C_2 - C_4$

Dectector FID:

$$S_i = n \cdot \left(\frac{A_{i,s}}{A_{CH_4,s}} \right) \cdot f_{i,CH_4} \cdot \left(\frac{M_{CH_4}}{M_i} \right) \cdot S_{CH_4} \quad (A.7)$$

Donde:

- S_i : Selectividad del compuesto i .
 S_{CH_4} : Selectividad del CH_4 determinada por la [ecuación A.6](#).

Se considera un factor de respuesta relativo unitario para los hidrocarburos lineales en el detector FID.

A.3.3 Fracción C_5+

Para catalizadores basados en Co en la SFT los productos obtenidos son:

- CH_4
- CO_2
- Fracción $C_2 - C_5$
- Fracción C_5^+

La selectividad de la fracción C_5^+ se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{CH_4} + S_{CO_2} + S_{C_2-C_4} + S_{C_5^+} = 100 \quad (A.8)$$

Rearreglando la [ecuación A.8](#):

$$S_{C_5^+} = 100 - S_{CH_4} - S_{CO_2} - S_{C_2-C_4} \quad (A.9)$$

Cálculo de distribución de productos en fracción C_5^+

Para calcular la distribución, el cromatograma obtenido se cuantifica por el método de normalización de área con factor de respuesta:

$$\%W_i = \frac{A_i/f_i}{\sum_i^n A_n f_n} \times 100 \quad (\text{A.10})$$

Donde:

$\%W_i$: % en peso del hidrocarburo i .

A_i : Área en el cromatograma del hidrocarburo i .

f_i : Factor de respuesta del hidrocarburo i .

Los factores de respuesta se calculan mediante la siguiente ecuación^a:

$$f_i = \frac{(C_{aw} \cdot C_n) + (H_{aw} \cdot H_n)}{C_{aw} \cdot C_n} \times 0,83905 \quad (\text{A.11})$$

Donde:

C_{aw} : Peso atómico del carbono.

C_n : Número de átomos de carbono en la molécula.

H_{aw} : Peso atómico del hidrógeno.

H_n : Número de átomos de hidrógeno en la molécula; 0,83905 es un factor de corrección con f del heptano = 1.

^aIto, S., & Systems, Y. A. (n.d.). Analysis of Aromatic Hydrocarbons in Gasoline and Naphtha with the Agilent 6820 Series Gas Chromatograph and a Single Polar Capillary Column.

APÉNDICE B. Gráficas

B.1 Conversión de Co en función del tiempo

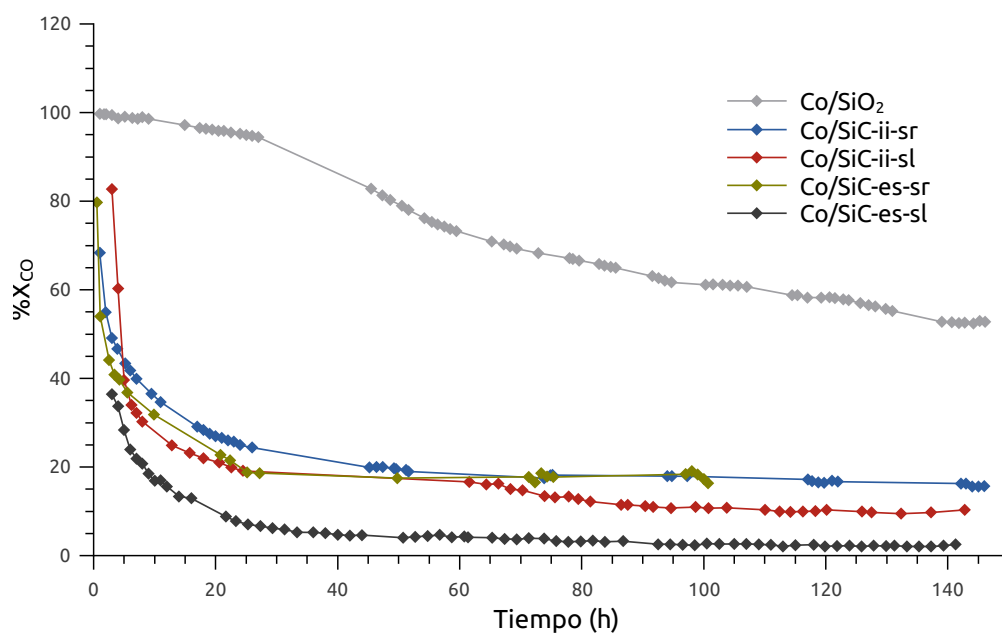


Figura B.1: Conversión en función del tiempo de serie 1 de catalizadores.

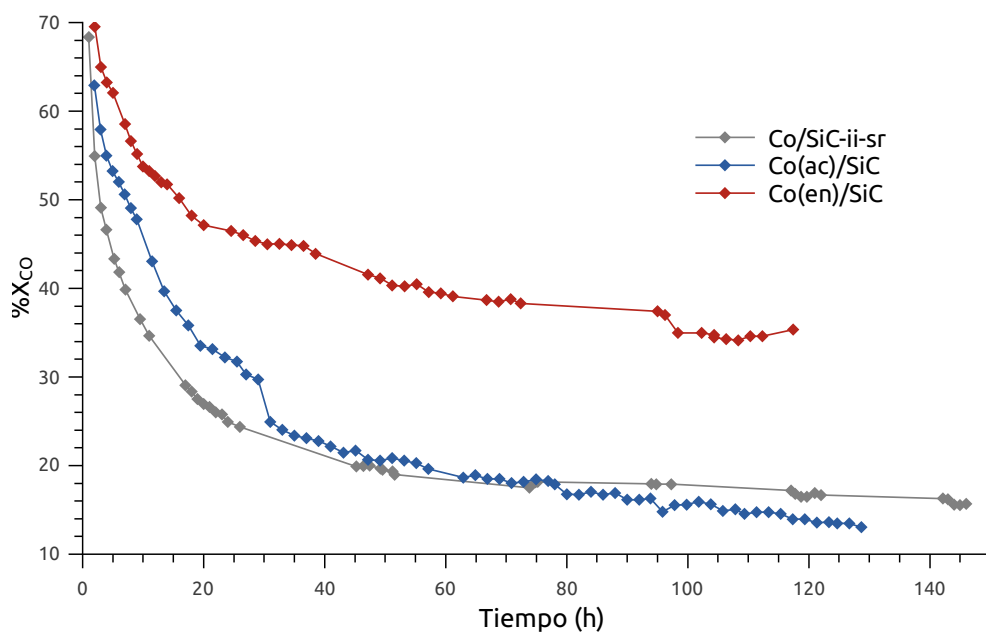


Figura B.2: Conversión en función del tiempo de serie 2 de catalizadores.

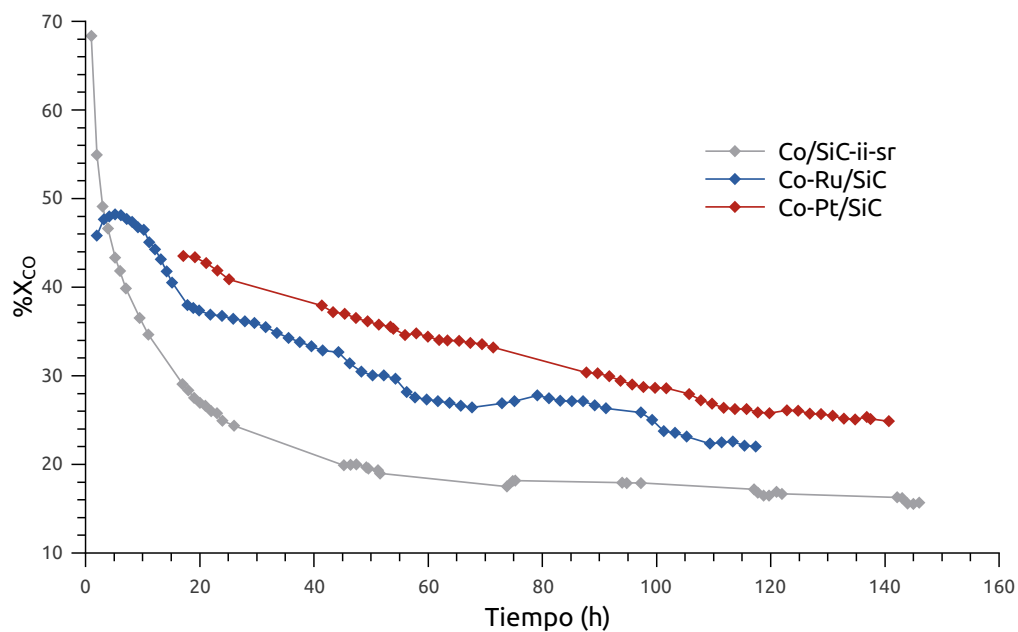


Figura B.3: Conversión en función del tiempo de serie 3 de catalizadores.

B.2 Análisis termogravimétrico

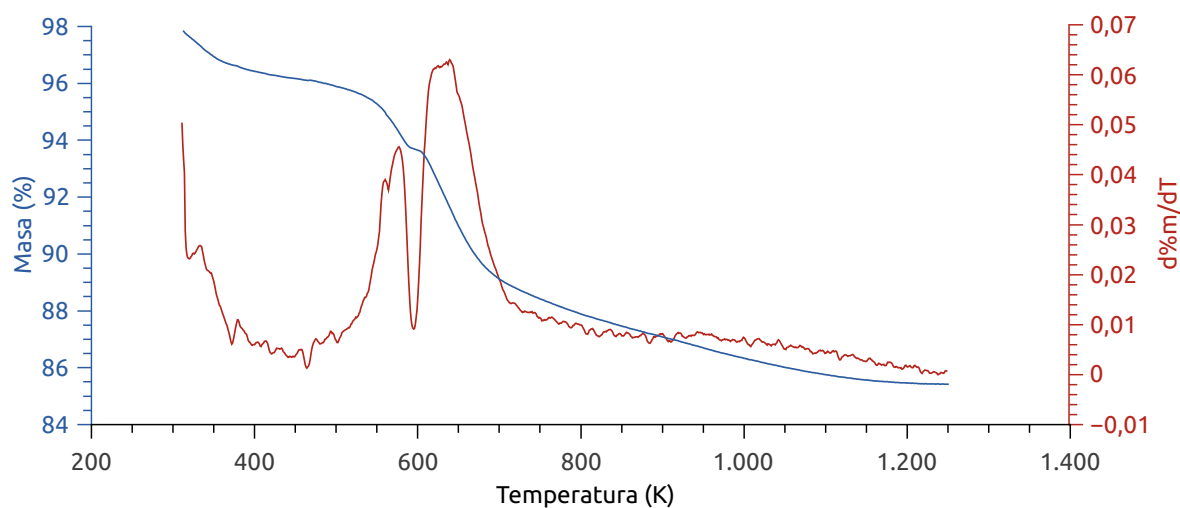


Figura B.4: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co/SiO_2 .

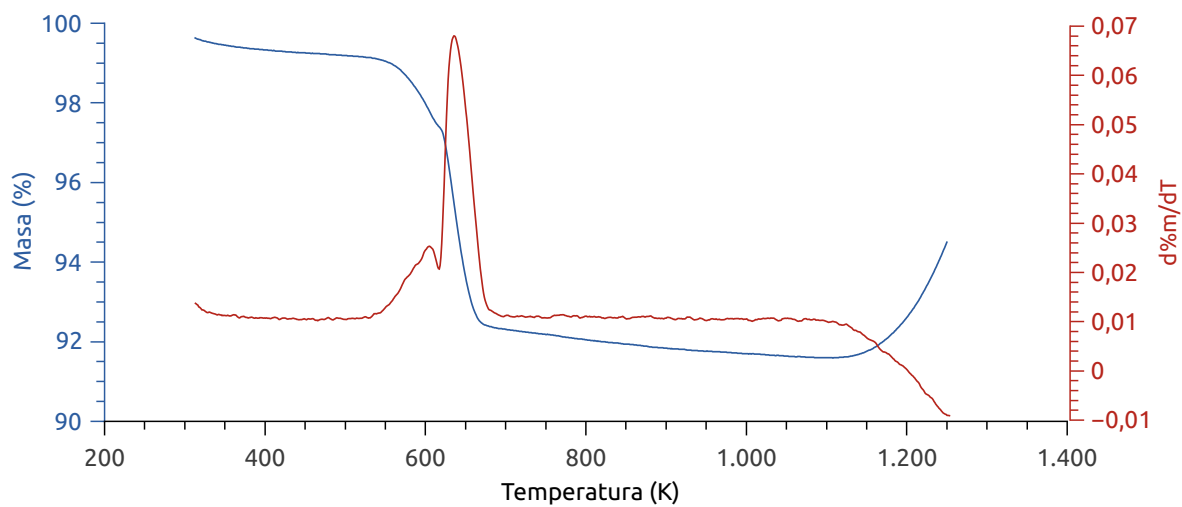


Figura B.5: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co/SiC -ii-sr.

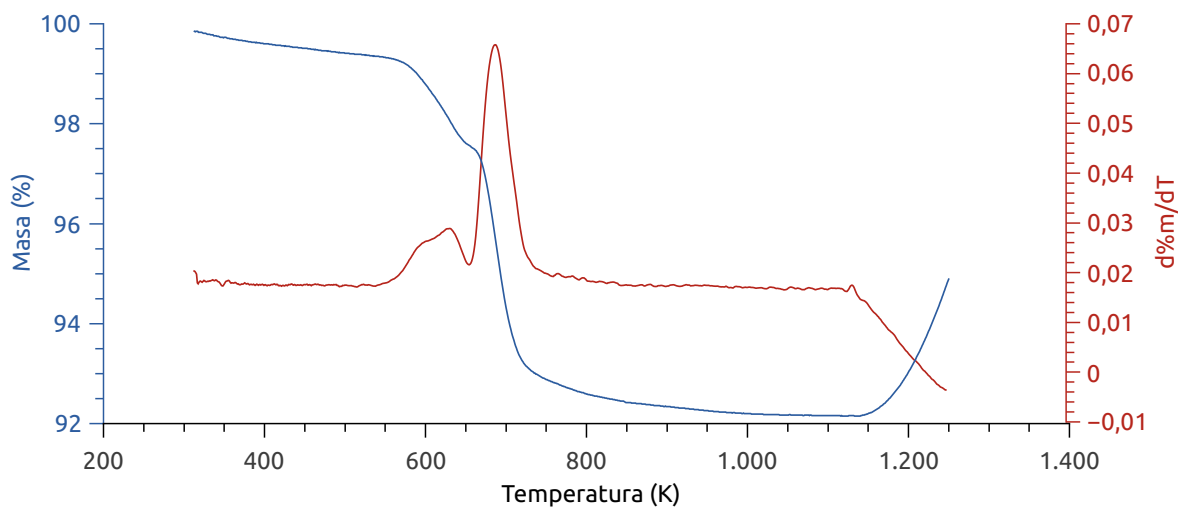


Figura B.6: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co/SiC-ii-sl.

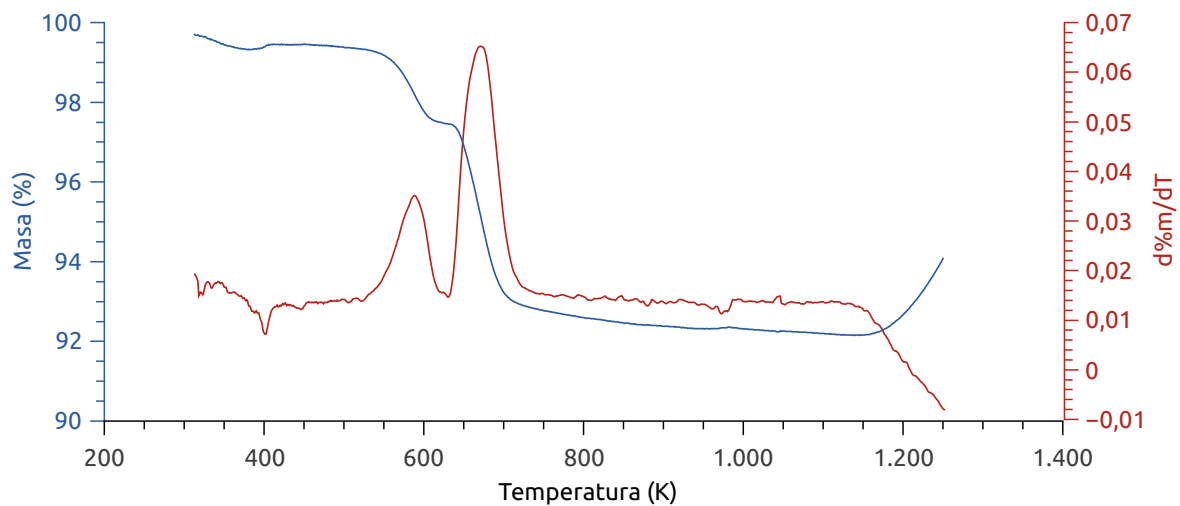


Figura B.7: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co/SiC-es-sr.

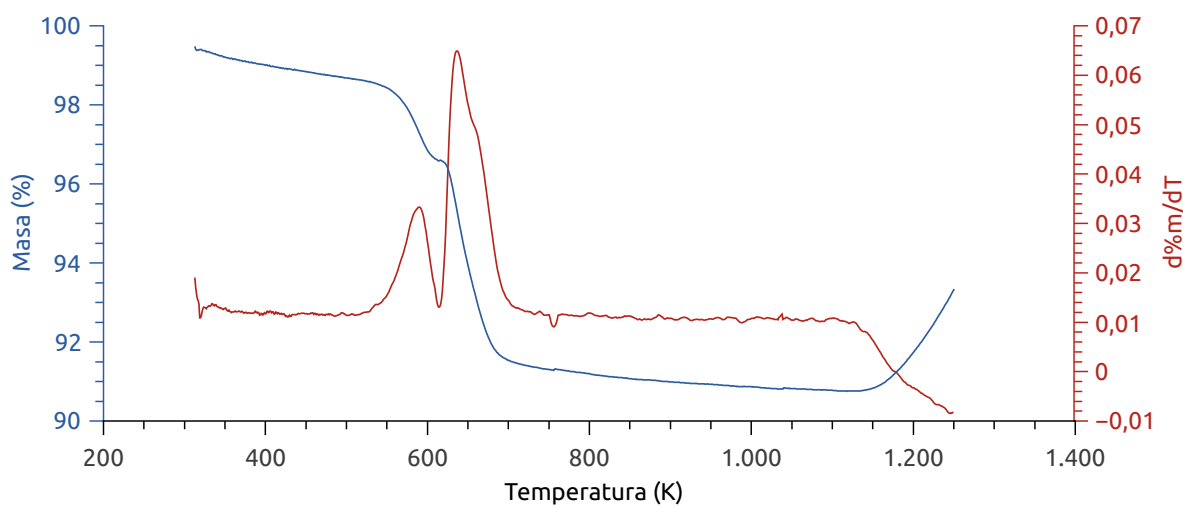


Figura B.8: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co/SiC-es-sl.

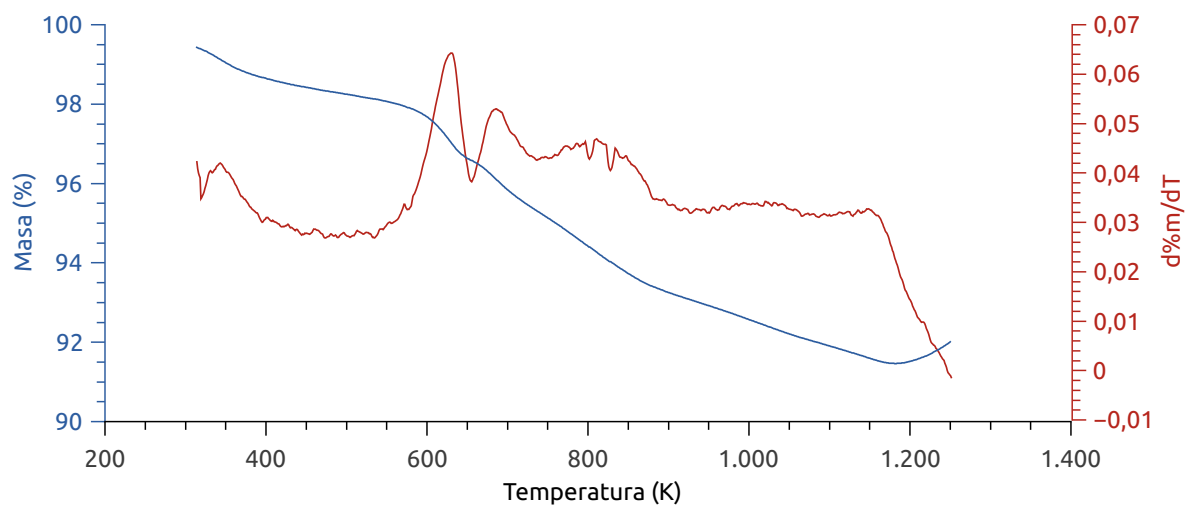


Figura B.9: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co(ac)/SiC.

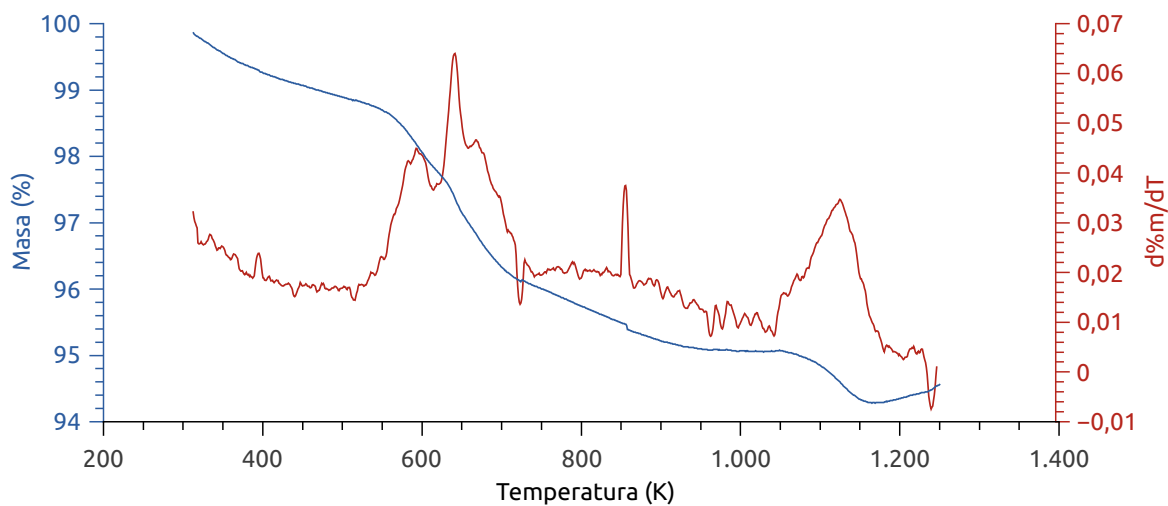


Figura B.10: TGA en atmósfera de H₂ de precursor catalítico Co(en)/SiC.

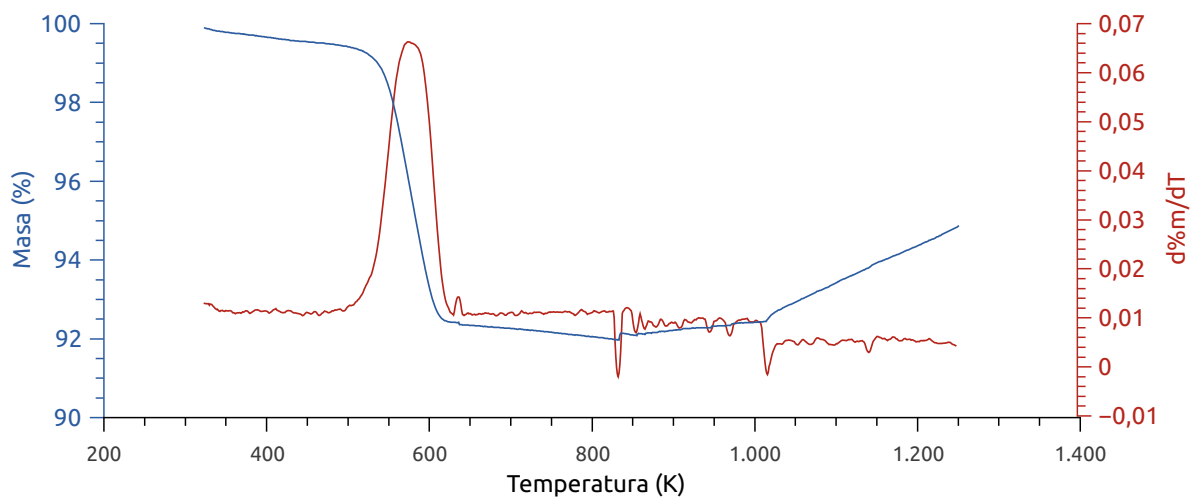


Figura B.11: TGA en atmósfera de H₂ de precursor catalítico Co-Ru/SiC.

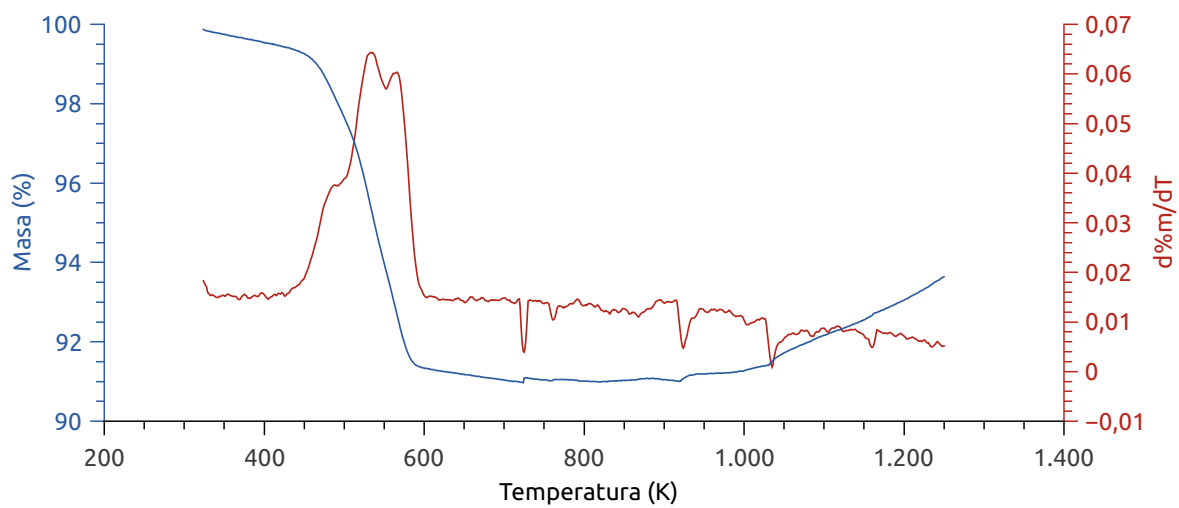


Figura B.12: TGA en atmósfera de H_2 de precursor catalítico Co-Pt/SiC.

B.3 Isotermas de adsorción y desorción

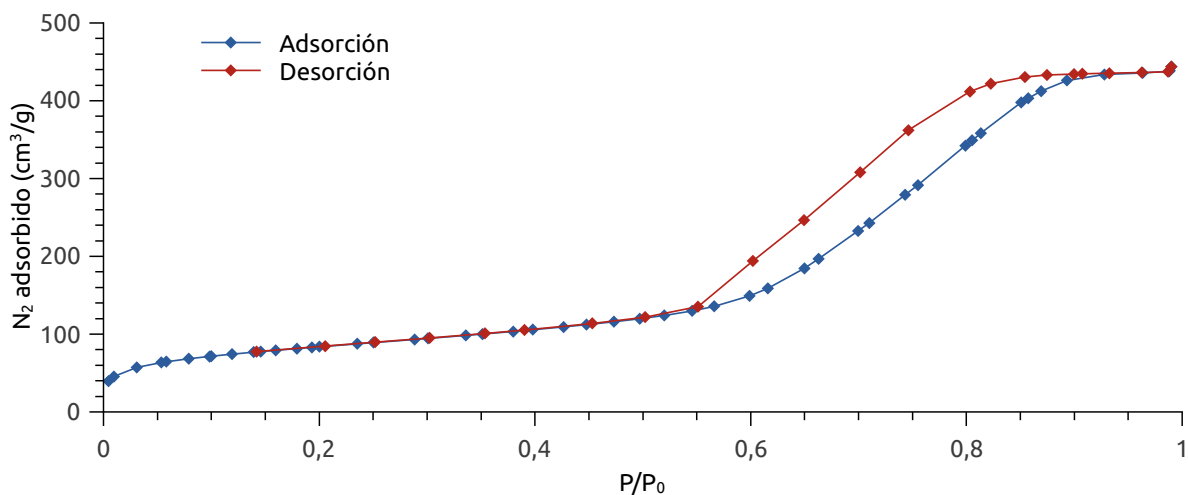


Figura B.13: Isoterma de adsorción/desorción del soporte SiO_2 .

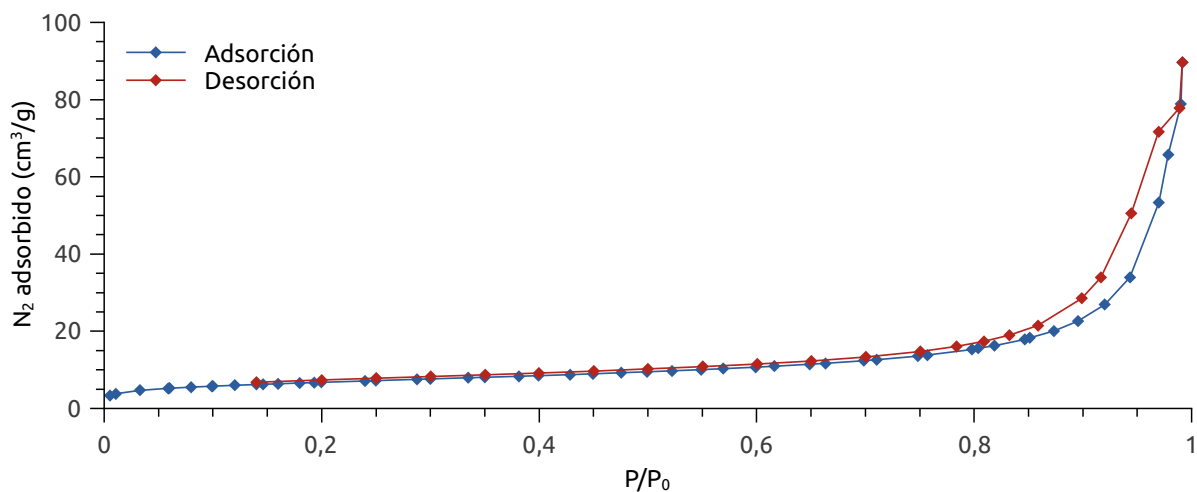


Figura B.14: Isoterma de adsorción/desorción del soporte SiC .

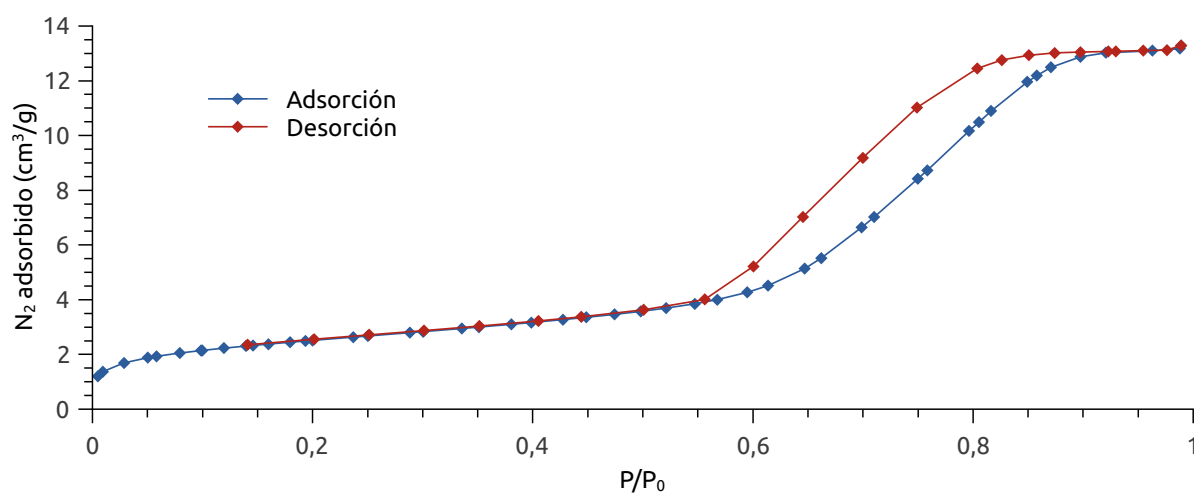


Figura B.15: Isoterm de adsorció/desorció del precursor catalític Co/SiO_2 .

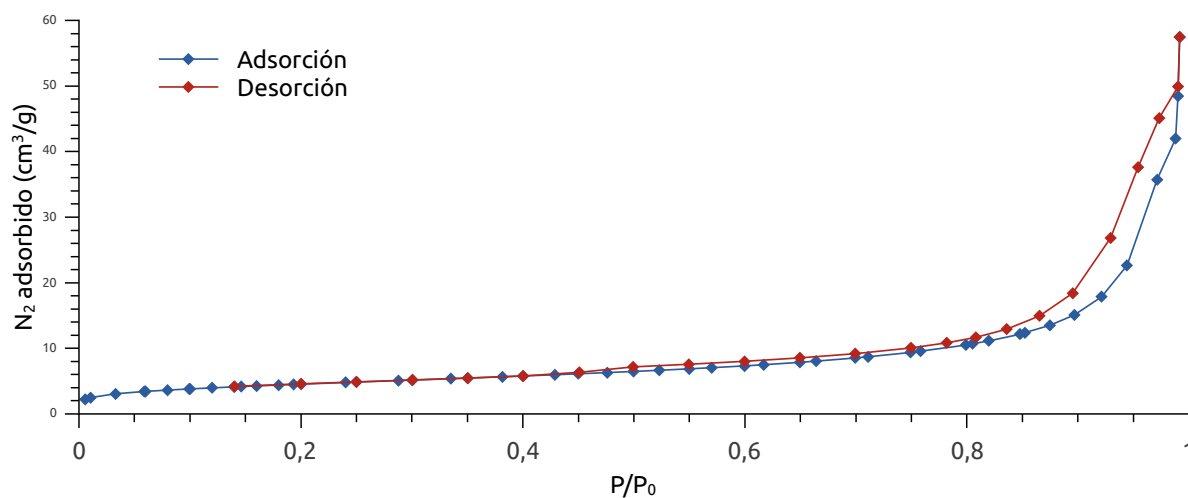


Figura B.16: Isoterm de adsorció/desorció del precursor catalític Co/SiC-ii-sr .

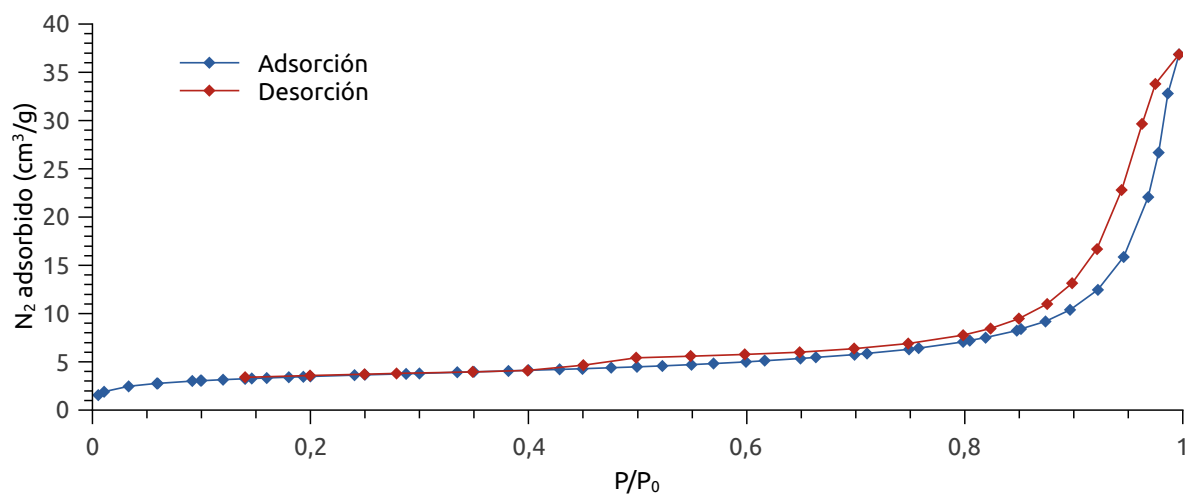


Figura B.17: Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-ii-sl.

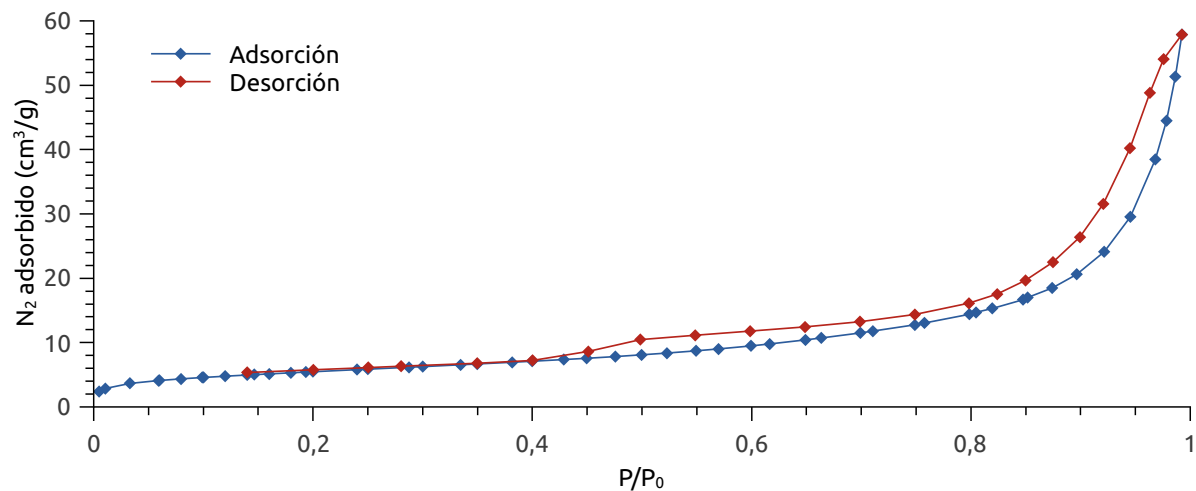


Figura B.18: Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-es-sr.

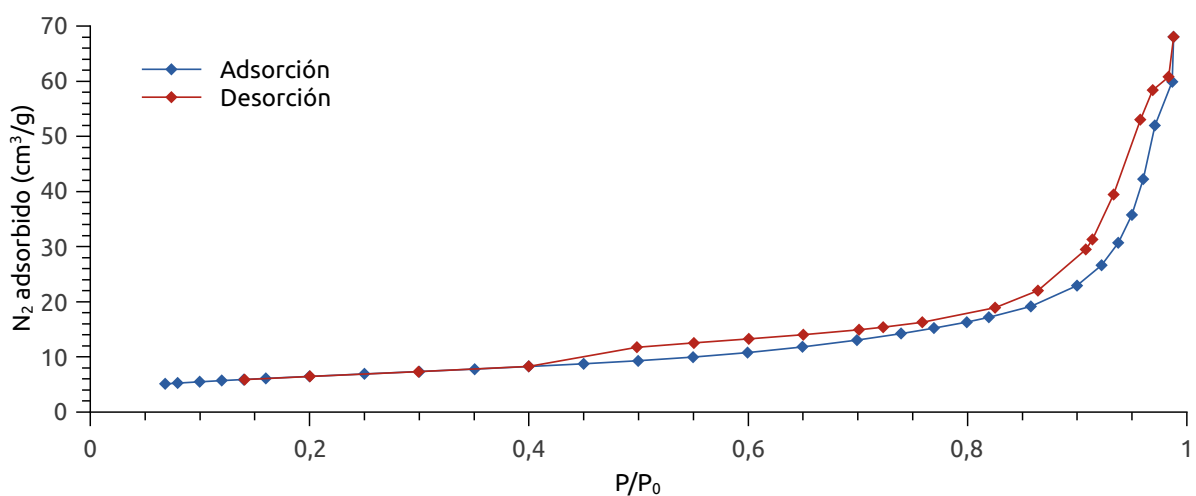


Figura B.19: Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co/SiC-es-sl.

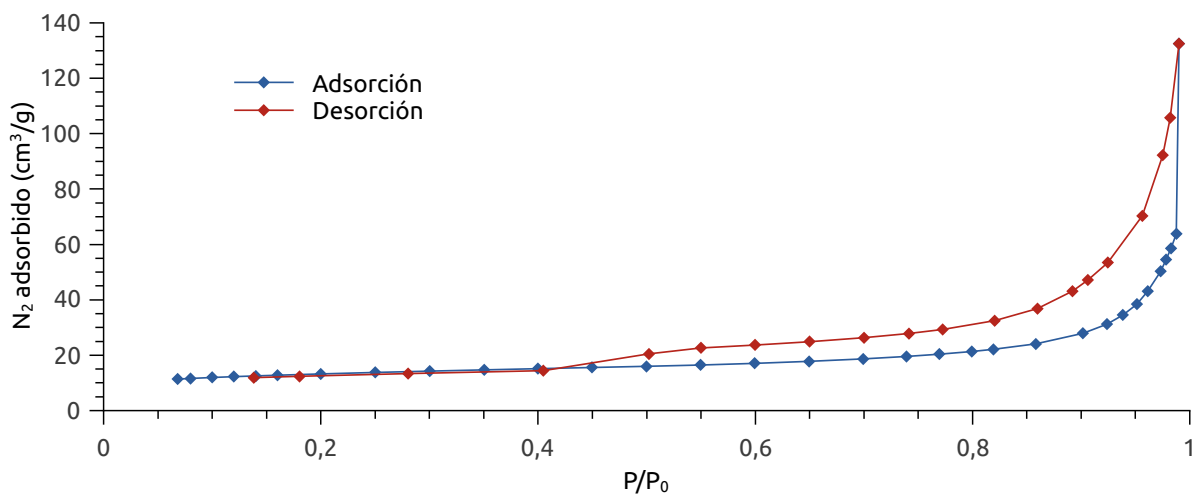


Figura B.20: Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co(ac)/SiC.

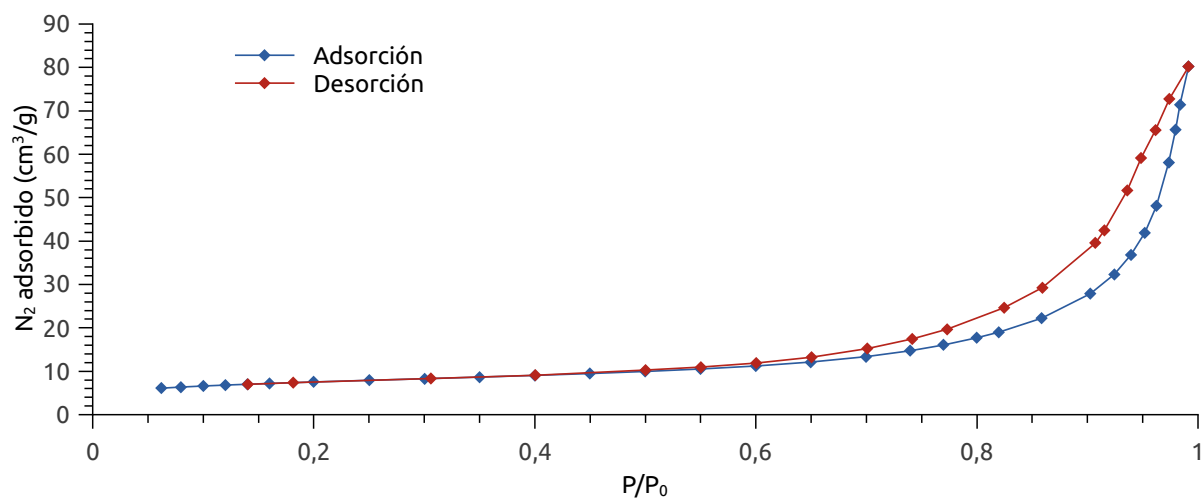


Figura B.21: Isotherma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co(en)/SiC.

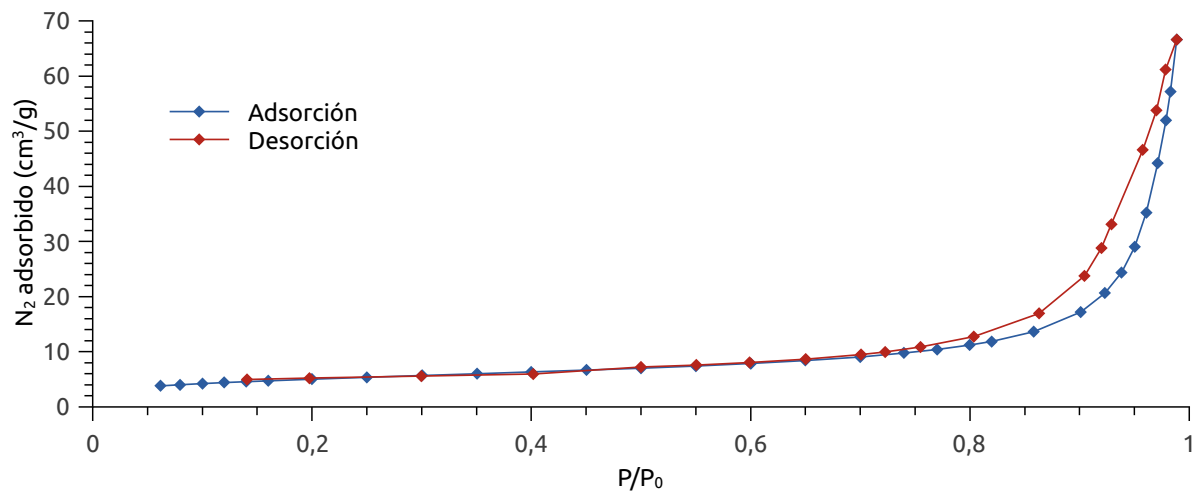


Figura B.22: Isotherma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co-Ru/SiC.

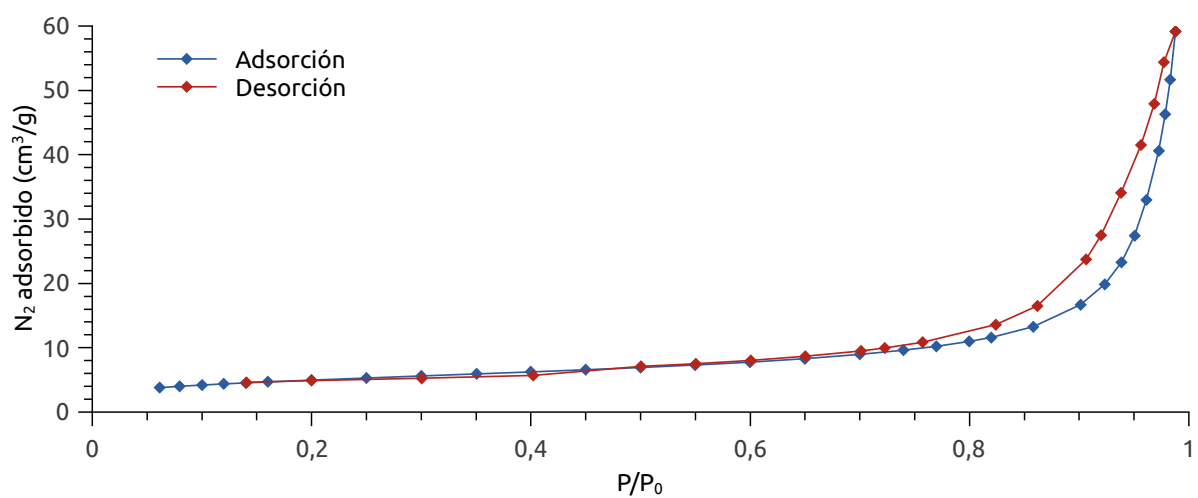


Figura B.23: Isoterma de adsorción/desorción del precursor catalítico Co-Pt/SiC.

B.4 Distribución de poros de los soportes

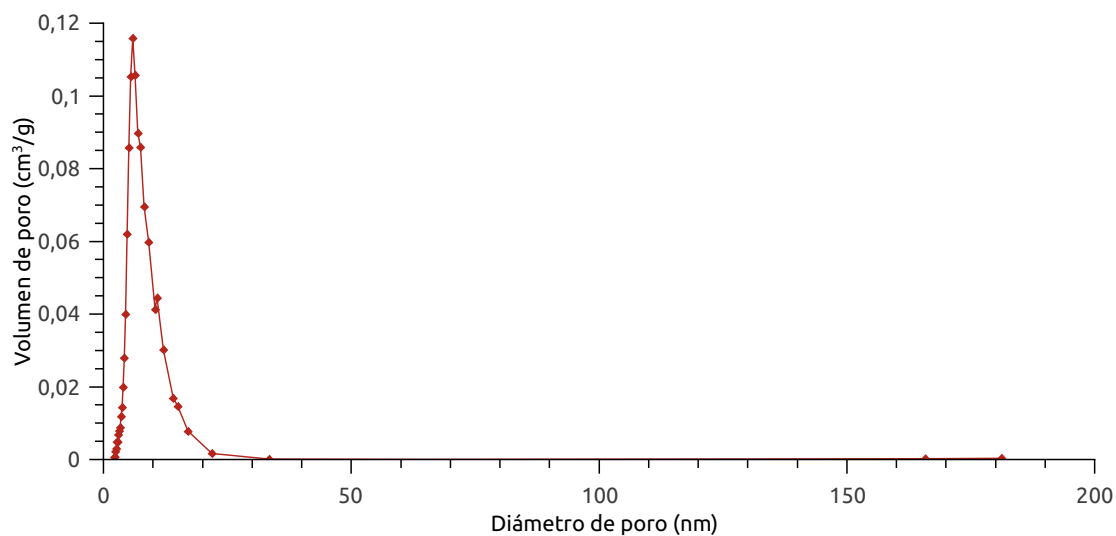


Figura B.24: Distribución de poros de SiO₂

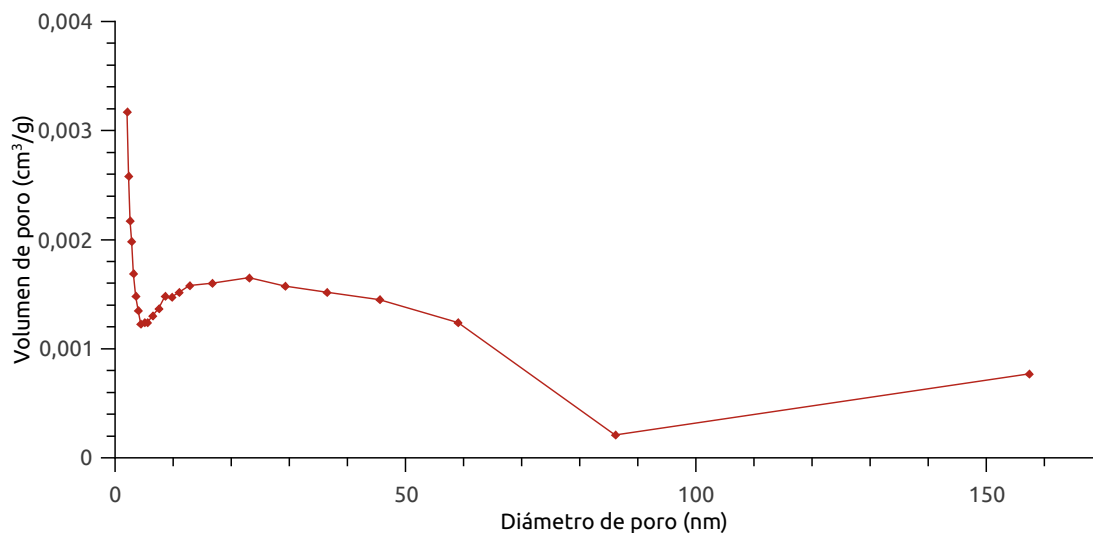


Figura B.25: Distribución de poros de SiC