

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS PRECURSORES TIPO  
HIDROTALCITAS MgCoAl APLICADO AL PROCESO GTL.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante  
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,  
por el Br. Guillen Rojas Anthony Leandro,  
para optar al título de Licenciado en  
Química.

Caracas, Junio 2016.

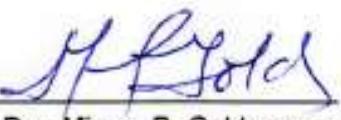
Yo, Dra. Mireya R. Goldwasser, Investigadora del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Juan F. Álvarez, Investigador del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS PRECURSORES TIPO  
HIDROTALCITAS MgCoAl APLICADO AL PROCESO GTL."**

Que presenta el Br. Anthony Leandro Guillén Rojas, para aspirar al título de Licenciado en Química, fue realizado en el Laboratorio de Química del C1 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecido en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Caracas, Junio de 2016

  
Dra. Mireya R. Goldwasser

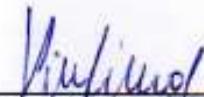
  
Prof. Juan F. Álvarez

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS PRECURSORES TIPO HIDROTALCITAS MgCoAl APLICADO AL PROCESO GTL."**, presentado por el Br. Anthony Leandro Guillén Rojas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



MSc. Adriana García

(Jurado)



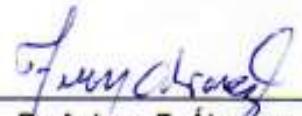
Dra. Virginia Sasó

(Jurado)



Dra. Mireya R. Goldwasser

(Tutor)



Prof. Juan F. Álvarez

(Tutor)

Dedicado con mucho amor a mis padres Nery Rojas y Antonio Guillén, y a todas las personas que formaron parte de este camino, cada una de ellas piezas fundamentales para lograr esta meta tan importante.

“Lo poco que he aprendido carece de valor, comparado con lo que ignoro y no desespero en aprender”

René Descartes

## Resumen

---

El presente Trabajo Especial de Grado se enfocó en la síntesis, caracterización y ensayo de óxidos precursores tipo hidrotalcita sobre la base de MgCoAl para la obtención de parafinas lineales por medio de la hidrogenación catalítica de CO.

Los óxidos mixtos del tipo hidrotalcitas de MgCoAl se sintetizaron por el método de co-precipitación, los cuales fueron modificados al sustituir el Mg por Co en diferentes proporciones (HT-Co x), para determinar el efecto de estas modificaciones sobre la actividad y estabilidad catalítica de estos precursores en la SFT.

El catalizador de la serie HT-Co 70 con mayor contenido de Co originó el mejor comportamiento catalítico en la SFT, mostrando además el mayor tamaño de poro, y la mayor selectividad a Diésel en la fracción líquida, por lo cual se procedió a promoverlo con 1% de Ru, para evaluar el efecto del promotor. Se comparó además, con sólidos de referencia de cobalto soportado sobre alúmina y óxido de magnesio sintetizados por el método de humedad incipiente.

El sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru presentó una conversión de CO mayor a la del sólido sin promover, con una alta estabilidad y actividad catalítica durante 150 h de reacción, evidenciando una mayor selectividad hacia la fracción de hidrocarburos pesados. La presencia de Ru sin embargo, no modificó las propiedades texturales del sólido.

El sólido de referencia Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un comportamiento catalítico similar a la del sólido promovido con Ru, pero con una conversión y estabilidad menor. El sólido de referencia Co/MgO no mostró actividad catalítica en la SFT, debido a la fuerte

interacción Co-soporte que origina la formación de la espinela  $MgCo_2O_4$  de difícil reducción.

El tamaño de poro influye de forma significativa sobre la distribución de productos líquidos obtenidos en la reacción de la SFT, se observa que mientras mayor es el tamaño de poro, mayor es la fracción de hidrocarburos con alto peso molecular. Esto permite concluir que el tamaño de poro induce una especie de “selectividad de forma” sobre los productos.

## Índice General

---

1	Planteamiento del Problema.....	1
2	Revisión Bibliográfica. ....	4
2.1	Gas Natural, Origen e Historia. ....	4
2.1.1	Clasificación del gas natural.....	6
2.1.2	Uso del gas natural. ....	7
2.1.3	Reservas de gas natural en el mundo y en Venezuela. ....	10
2.2	Conversión del gas natural a líquidos (GTL). ....	13
2.3	Producción de gas de síntesis a partir de gas natural. ....	16
2.3.1	Oxidación Parcial del Metano.....	16
2.3.2	Reformado de Metano con vapor.....	17
2.3.3	Reformado Autotérmico del Metano.....	18
2.3.4	Reformado de Metano con Dióxido de Carbono. ....	18
2.4	Síntesis Fischer – Tropsch. ....	19
2.4.1	Consideraciones Termodinámicas de las reacciones de la Síntesis de Fischer – Tropsch.....	22
2.4.2	Cinética de la Síntesis Fischer – Tropsch. ....	23
2.4.3	Mecanismo de reacción de la Síntesis Fischer – Tropsch.....	26
2.4.4	Condiciones de reacción en la Síntesis Fischer – Tropsch. ....	29
2.5	Uso de precursores tipo hidrotalcita para la preparación de catalizadores Fischer – Tropsch. ....	30
2.6	Método de síntesis de precursores tipo hidrotalcita.....	34
3	Antecedentes.....	36

<b>4</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Objetivo General .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Metodología Experimental. ....</b>	<b>45</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntesis de Catalizadores.....</b>	<b>45</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita. ....</b>	<b>45</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita MgCoAl.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Preparación de los sólidos de referencia sintetizados por el método de humedad incipiente. ....</b>	<b>47</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterización de los sólidos.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Análisis Químico. ....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Área específica (BET) .....</b>	<b>48</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Difracción de Rayos X (DRX).....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) .....</b>	<b>52</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Reducción a Temperatura Programada (TPR).....</b>	<b>52</b>
<b>5.3</b>	<b>Pruebas Catalíticas. ....</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>Resultados y Discusión. ....</b>	<b>56</b>
<b>6.1</b>	<b>Síntesis de los precursores catalíticos. ....</b>	<b>56</b>
<b>6.2</b>	<b>Efecto de la sustitución de iones <math>Mg^{2+}</math> por iones <math>Co^{2+}</math> en el óxido de tipo hidrotalcita.</b>	<b>56</b>
<b>6.2.1</b>	<b>Caracterización de los sólidos.....</b>	<b>57</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Análisis Químico. ....</b>	<b>57</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Área específica (BET) .....</b>	<b>58</b>
<b>6.2.4</b>	<b>Difracción de Rayos X (DRX).....</b>	<b>61</b>
<b>6.2.5</b>	<b>Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). ....</b>	<b>65</b>
<b>6.2.6</b>	<b>Reducción a Temperatura Programada (TPR).....</b>	<b>68</b>

6.2.7	Prueba Catalítica de los sólidos tipo HT-Co x calcinados .....	71
6.3	Efecto del promotor en el óxido tipo HT-Co x con mejor actividad catalítica, y comparación con sólidos de referencia .....	77
6.3.1	Caracterización de los sólidos.....	78
6.3.2	Análisis Químico. ....	78
6.3.3	Área específica (BET) .....	79
6.3.4	Difracción de Rayos X (DRX).....	81
6.3.5	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR). ....	85
6.3.6	Prueba Catalítica del sólido promovido y sólidos de referencia.....	86
7	Conclusiones .....	92
8	Recomendaciones .....	93
9	Bibliografía.....	94
10	Apéndice.....	100
10.1	Cálculo de conversión .....	100
10.2	Cálculo de selectividad de productos .....	101
10.2.1	Gases permanentes.....	102
10.2.2	Fracción C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub> .....	102
10.2.3	Fracción C <sub>5+</sub> .....	103
10.3	Cálculo de distribución de productos en fracción C5+.....	103

---

## Índice de Figuras

---

<b>Figura 1:</b> Productos petroquímicos a partir del gas natural .....	8
<b>Figura 2:</b> Venezuela nuevas fuentes de gas natural .....	12
<b>Figura 3:</b> Principales reservas de gas natural en Venezuela. ....	13
<b>Figura 4:</b> Proceso GTL .....	15
<b>Figura 5:</b> Conversión de gas natural en combustibles líquidos .....	20
<b>Figura 6:</b> Energía libre de Gibbs en función de la temperatura. ....	22
<b>Figura 7:</b> Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de cadena.....	25
<b>Figura 8:</b> Mecanismo de reacción propuesto por el IFP .....	27
<b>Figura 9:</b> Representación de la estructura de la hidrotalcita. ....	31
<b>Figura 10:</b> Diagrama de flujo de procesos del montaje para la Síntesis Fischer – Tropsch.....	55
<b>Figura 11:</b> Isotermas de Adsorción de los sólidos tipo hidrotalcita calcinados .....	59
<b>Figura 12:</b> DRX de los sólidos sintetizados frescos ( <sup>a</sup> HT-Co x) .....	61
<b>Figura 13:</b> DRX de los sólidos luego de ser calcinados ( <sup>b</sup> HT-Co x) .....	63
<b>Figura 14:</b> Espectros FTIR de hidrotalcitas frescas ( <sup>a</sup> HT-Co x).....	66
<b>Figura 15:</b> Espectros FTIR de hidrotalcitas calcinadas ( <sup>b</sup> HT-Co x) .....	67
<b>Figura 16:</b> Comparación de espectros FTIR de HT-Co 70, <sup>a</sup> HT-Co 70 sólido fresco y <sup>b</sup> HT-Co 70 sólido calcinado.....	68
<b>Figura 17:</b> Perfiles de TPR de los sólidos en estudio tipo <sup>b</sup> HT-Co x .....	69
<b>Figura 18:</b> Evolución de la conversión con el tiempo para sólidos HT-Co x a 250 °C y 300 psi, con una relación H <sub>2</sub> /CO = 2 .....	71
<b>Figura 19:</b> Comparación de los productos en la fracción líquida recolectada de la serie HT-Co x a 250 °C y 300 psi, con una relación H <sub>2</sub> /CO = 2 .....	75
<b>Figura 20:</b> Isoterma de Adsorción del sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru.....	79
<b>Figura 21:</b> Isotermas de Adsorción de los sólidos de referencia.....	80

<b>Figura 22:</b> DRX del sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru, <sup>a</sup> HT-Co 70 (1%Ru) sólido fresco, <sup>b</sup> HT-Co 70 (1%Ru) sólido calcinado y <sup>c</sup> HT-Co 70 (1%Ru) sólido reducido. ....	81
<b>Figura 23:</b> DRX de los sólidos de referencia calcinados .....	83
<b>Figura 24:</b> Comparación de espectros FTIR de HT-Co 70 (1%Ru) fresco y calcinado...85	
<b>Figura 25:</b> Evolución de la conversión con el tiempo para el sólido promovido y los sólidos de referencia a 250 °C y 300 psi, con una relación H <sub>2</sub> /CO = 2 .....	87
<b>Figura 26:</b> Comparación de los productos en la fracción líquida recolectada para el sólido promovido y el sólido de referencia a 250 °C y 300 psi, con una relación H <sub>2</sub> /CO = 2 .....	90

## Índice de Tablas

---

<b>Tabla 1:</b> Reservas de gas natural en el mundo en billones de m <sup>3</sup> .....	10
<b>Tabla 2:</b> Ecuaciones cinéticas de catalizadores de la Síntesis Fischer – Tropsch .....	23
<b>Tabla 3:</b> Radios iónicos (A) de algunos cationes divalentes y trivalentes .....	32
<b>Tabla 4:</b> Variables en la precipitación de compuestos tipo hidrotalcita .....	35
<b>Tabla 5:</b> Sólidos tipo HT-Co x sintetizados .....	56
<b>Tabla 6:</b> Análisis químico de los sólidos tipo HT-Co x sintetizados.....	57
<b>Tabla 7:</b> Área específica BET, diámetro de poro y volumen de poro de los sólidos tipo HT-Co x calcinados. ....	60
<b>Tabla 8:</b> Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para sólidos tipo HT-Co x frescos. ....	62
<b>Tabla 9:</b> Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para sólidos tipo HT-Co x calcinados.....	65
<b>Tabla 10:</b> Conversión y distribución de productos en la fase gaseosa obtenida para los sólidos de la serie HT-Co x. ....	73
<b>Tabla 11:</b> Distribución de productos en la fracción líquida obtenida para los sólidos de la serie HT-Co x . ....	74
<b>Tabla 12:</b> Parámetro de Crecimiento de Cadena (alfa) para los sólidos de la serie HT-Co x. ....	76
<b>Tabla 13:</b> Sólidos sintetizados (sólido promovido y sólidos de referencia) .....	77
<b>Tabla 14:</b> Análisis químico de los sólidos (sólido promovido y sólidos de referencia). ....	78
<b>Tabla 15:</b> Área específica BET, diámetro de poro y volumen de poro para el sólido promovido y los sólidos de referencia.....	80
<b>Tabla 16:</b> Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para el sólido tipo HT-Co x promovido, sólido fresco, calcinado y reducido.....	83
<b>Tabla 17:</b> Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para los sólidos de referencia.....	85

<b>Tabla 18:</b> Conversión y distribución de productos obtenida para el sólido promovido y los sólidos de referencia en fase gaseosa.....	89
<b>Tabla 19:</b> Distribución de productos en la fracción líquida recolectada para el sólido promovido y el sólido de referencia. ....	89
<b>Tabla 20:</b> Parámetro de Crecimiento de Cadena (alfa) para el catalizador promovido y el catalizador de referencia.....	91

## 1 Planteamiento del Problema.

---

La energía es esencial para nuestra subsistencia, y es fundamental para todos los sectores de la economía moderna, la demanda de energía aumenta día a día por el incremento de la población mundial y la exigencia de mejores estándares de vida.

El petróleo y el gas natural constituyen la fuente de energía más importante a nivel mundial. Venezuela posee grandes reservas de gas natural, las cuales nos ubican como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas, y el primero de Latinoamérica. La mayoría de las reservas están ubicadas al norte y al noreste del territorio nacional, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, abarcando una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados. El desarrollo de este recurso es una alternativa energética tanto para el consumo interno como para la exportación.

Debido a la alta demanda de fuentes energéticas, se realizan esfuerzos para desarrollar procesos con el fin de obtener combustibles cada vez más eficientes y de bajas emisiones de gases contaminantes. El gas natural es de gran importancia como recurso energético debido esencialmente al bajo impacto ambiental que tiene en el uso como combustible. Es un recurso muy importante como materia prima para el sector industrial, así como un producto final de gran utilidad para los sectores doméstico y comercial. Por estos motivos, por la abundancia de este recurso y el bajo precio del producto, el valor de éste hidrocarburo gaseoso ha aumentado significativamente a lo largo de las dos últimas décadas y, además, cuenta con un mercado internacional en continua expansión.

En la actualidad existen diversas tecnologías que permiten el empleo del gas natural como materia prima en varios procesos para la producción de combustibles “limpios”. Una de esas alternativas es su utilización como materia prima para el proceso denominado Gas a Líquido (GTL), mediante el cual se transforma el gas natural en compuestos líquidos limpios y útiles, entre los cuales se puede nombrar las naftas, diesel, hidrocarburos oxigenados y diversos químicos. Esto provee la alternativa de reducir la dependencia de los combustibles basados en el petróleo, siendo el mismo un recurso de gran impacto ambiental, ya que al utilizar este tipo de materia fósil se desprenden gases de efecto invernadero que contribuyen con el cambio climático, entre otros efectos al medio ambiente.

El proceso de GTL es un proyecto que consta de varias etapas, las cuales se pueden resumir en la transformación del gas natural en gas de síntesis, una mezcla de CO e H<sub>2</sub> el cual a través de la Síntesis de Fischer – Tropsch (SFT) convierte la mezcla en hidrocarburos pesados. La SFT es una reacción de hidrogenación de la molécula de monóxido de carbono catalizada por metales de transición, generalmente de los grupos 8, 9 y 10. Dos características principales de esta síntesis, es la producción de una amplia gama de hidrocarburos y la liberación de grandes cantidades de calor.

Los compuestos tipo hidrotalcita (HTLc's) o hidróxidos dobles laminares constituyen un grupo de compuestos inorgánicos, que se engloban en el grupo más amplio de las arcillas aniónicas. La hidrotalcita es un mineral conocido desde mediados del siglo XIX, y químicamente es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio. Las HTLc's presentan una serie de propiedades tales como alta área específica, carácter básico, reconstrucción por hidratación, entre otros, gran interés desde el punto de vista de la catálisis.

Con el fin de desarrollar catalizadores resistentes a la formación de carbón y de menor costo, en la presente investigación se evaluarán óxidos mixtos del tipo hidrotalcitas sobre la base de Mg-Al sintetizadas por el método de co-precipitación, los cuales serán modificados al sustituir el Mg por Co en diferentes proporciones, para determinar el efecto de tales modificaciones sobre la actividad y estabilidad catalítica de estos precursores en la SFT.

El presente Trabajo Especial de Grado está orientado hacia la síntesis y caracterización de óxidos precursores tipo hidrotalcitas sobre la base de MgCoAl. Se estudiará el efecto del método de preparación, del tipo de pre-tratamiento de los catalizadores y su comportamiento en la SFT para la obtención de hidrocarburos líquidos mediante el proceso GTL.

## 2 Revisión Bibliográfica.

---

### 2.1 Gas Natural, Origen e Historia.

Se denomina gas natural al conjunto de hidrocarburos gaseosos formados principalmente por el metano, en proporción superior al 70%, que se obtiene de la naturaleza en los campos petrolíferos acompañado del crudo de petróleo (gas natural asociado) o acompañado únicamente por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases (gas natural no asociado) <sup>[1]</sup>.

Los primeros descubrimientos de yacimientos de gas natural fueron hechos en Irán entre los años 6000 y 2000 A.C., y en China se reporta la perforación del primer pozo conocido de gas natural de 150 metros de profundidad en el año 211 A.C. <sup>[2]</sup>.

En Europa no se conoció el gas natural hasta su descubrimiento en Gran Bretaña en el año 1659, aunque su comercialización no fue sino hasta el año 1790. En el año 1821, los habitantes de Fredonia (Estados Unidos) observaron burbujas de gas que se remontaban hasta la superficie en un arroyo. William Hart, considerado como el "padre del gas natural", fue quien excavó el primer pozo norteamericano de gas natural.

Durante el siglo XIX el gas natural fue casi exclusivamente utilizado como fuente de energía lumínica. Su consumo permaneció muy localizado por la falta de infraestructuras de transporte que dificultaban el traslado de grandes cantidades de gas natural a través de grandes distancias. En el año 1890, se produjo un importante cambio con la invención de las juntas a prueba de fugas en los gasoductos. No obstante, las técnicas existentes no permitieron transportar el gas natural a más de 160 kilómetros de distancia por lo que el excedente del producto se quemaba o se dejaba

en el mismo lugar. Después de la segunda guerra mundial, el uso del gas natural creció rápidamente como consecuencia del desarrollo de las redes de gasoductos y de los sistemas de almacenamiento.

Al inicio de la exploración del petróleo, el gas natural era frecuentemente considerado como un subproducto sin interés que impedía el trabajo de los obreros, forzados a parar de trabajar para dejar escapar el gas natural descubierto en el momento de la perforación. Hoy en día, en particular a partir de las crisis petroleras de los años 70, el gas natural se ha convertido en una importante fuente de energía en el mundo <sup>[2]</sup>.

Los componentes que acompañan al metano en el gas natural son hidrocarburos saturados como etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases, tales como anhídrido carbónico, nitrógeno y, en algunos casos, ácido sulfhídrico, oxígeno e hidrógeno. La proporción de estos componentes pocas veces supera el 15%, dependiendo de las características del yacimiento <sup>[1]</sup>.

El gas natural es de origen fósil, que se encuentra normalmente en el substitution continental o marino, es una mezcla incolora e inodora. Proviene de la descomposición de los sedimentos de materia orgánica atrapada entre los estratos rocosos. Se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos como animales y plantas, quedaron sepultados bajo lodo y arena, en lo más profundo de antiguos lagos y océanos, que formaron capas de roca, la presión causada entre dichas capas más el calor de la tierra transformaron lentamente el material orgánico en petróleo crudo y en gas natural. Dicho gas se acumula entre las porosidades de las rocas subterráneas, en ocasiones el gas natural queda atrapado debajo de la tierra por rocas sólidas que evitan que fluya, formándose lo que se conoce como un yacimiento <sup>[3]</sup>.

El gas natural no es corrosivo, ni tóxico, su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que lo hace un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía. Además, dada su densidad (0,78 Kg/m<sup>3</sup>) inferior a la del aire (1,24 Kg/m<sup>3</sup>), el gas natural tiene tendencia a elevarse y puede, consecuentemente desaparecer fácilmente por cualquier grieta del sitio donde se encuentre <sup>[4]</sup>.

El desarrollo y perfeccionamiento de la tecnología del gas ha contribuido decididamente a que esta fuente natural de energía sea factor importante en la vida moderna, tanto para las industrias como para el hogar. Como combustible ofrece ventajas que sobrepasan las características, disponibilidad, eficiencia y manejo de otros combustibles sólidos y líquidos, dentro de las cuales se puede destacar también que es limpio, no produce ningún tipo de residuos sólidos, se presenta en forma gaseosa por debajo de -161°C, puede manejarse a presiones deseadas en los sitios de consumo, su poder calórico y el de combustión son altamente satisfactorios <sup>[1]</sup>.

### **2.1.1 Clasificación del gas natural.**

En general, el gas natural puede clasificarse de acuerdo a su composición de la siguiente manera <sup>[5]</sup>:

- Gas dulce: Es aquel que contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno, menores a 4 ppm. De acuerdo con la Gas Processors Suppliers Association (GPSA) para que el gas sea apto para transportarse por tuberías, debe contener cantidades de H<sub>2</sub>S < 4 ppm; CO<sub>2</sub> < 3,0% en volumen y H<sub>2</sub>O ≈ 6 - 7 libras/millón de pies cúbicos, en condiciones normales (pcn).

- Gas agrio o ácido: Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y otros componentes ácidos ( $CS_2$ , mercaptanos, etc.), razón por la cual se vuelve corrosivo en presencia de agua.
- Gas rico o húmedo: Es aquel del cual se puede obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos,  $C_3^+$  de, aproximadamente, 3,0 GPM (galones/millón de pies cúbicos, en condiciones normales). No tiene ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas, excepto en los sistemas de compresión de gas.
- Gas pobre o seco: Formado prácticamente por metano ( $CH_4$ ) y etano ( $C_2H_6$ ). Sin embargo, en sistemas de compresión de gas, se denomina gas seco al que no contiene vapor de agua.

### **2.1.2 Uso del gas natural.**

En términos generales se puede asegurar que la utilidad del gas natural es múltiple, aunque una de las primeras aplicaciones fue la producción de vapor, sustituyendo o complementando la acción de los combustibles sólidos o líquidos en instalaciones mixtas. En todos los sectores del mercado energético y en casi todos los usos finales, el gas natural compite con otros combustibles y formas de energía.

El gas natural tiene diversos usos desde la perspectiva social, industrial, comercial y residencial, así como también para el transporte de pasajeros y la generación eléctrica, ofreciendo amplias ventajas en el ahorro energético y en procesos industriales que

requieren de ambientes limpios, procesos controlados y combustibles altamente eficientes <sup>[6]</sup>.

Uno de los usos del gas natural que ha tomado mayor importancia recientemente en nuestro país es la generación eléctrica, dada la disminución en el recurso hidroeléctrico. Adicionalmente, el gas natural es utilizado como materia prima en diversos procesos químicos e industriales, puede ser convertido a hidrógeno, etileno y metanol; materiales básicos para la manufactura de diversos tipos de plásticos y fertilizantes <sup>[7]</sup>. En la Figura 1 se presentan los principales productos que se pueden obtener a partir del gas natural.

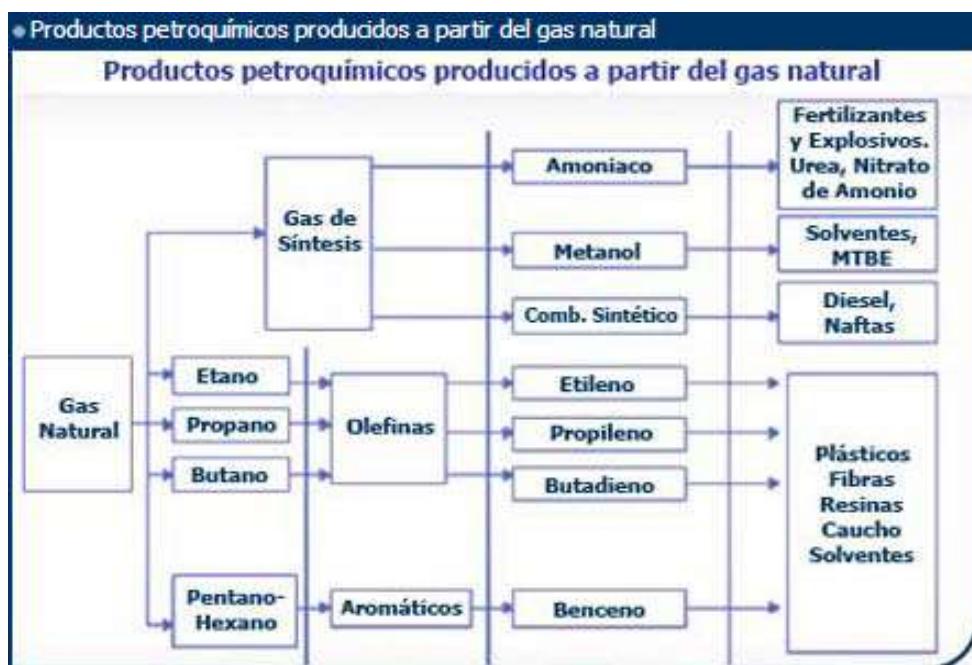


Figura 1: Productos petroquímicos a partir del gas natural <sup>[8]</sup>.

El gas natural posee una serie de ventajas sobre otros combustibles debido principalmente a la seguridad en su manipulación y a su baja contaminación ambiental ya que en el aire, por debajo del 4 % y por encima de aproximadamente el 14 % no se producirá ignición. Dado que esta temperatura de ignición es alta y el rango de inflamabilidad es limitado, reduce la posibilidad de un incendio o explosión accidental, en ambientes abiertos.

Debido a que el gas natural es inoloro, se agregan odorantes químicos, tales como mercaptanos para que pueda detectarse en caso de fuga <sup>[8]</sup>.

Considerando las propiedades físico-químicas del gas natural, las ventajas más importantes en cuanto a su uso son las siguientes:

- ✓ Es un combustible relativamente económico.
- ✓ Presenta una combustión completa y limpia, no emitiendo prácticamente dióxido de azufre.
- ✓ Mayor seguridad en las tuberías, debido a que en caso de fugas, al ser más ligero que el aire, se disipa rápidamente en la atmósfera. Para ello solo es necesario una buena ventilación.
- ✓ Promueve una mayor eficiencia térmica en plantas de ciclo combinado para la generación de electricidad.

El Gas Natural puede contribuir significativamente al mejoramiento de la calidad del aire si se utilizara en el transporte vehicular. Por ejemplo, los vehículos que funcionan con gas natural pueden reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos

reactivos hasta en un 90%, en comparación con los vehículos que utilizan gasolina. Otra manera de mejorar el medio ambiente es usar más gas natural para la generación de electricidad remplazando al carbón o petróleo, que por lo general son de alto riesgo desde el punto de vista ambiental.

### 2.1.3 Reservas de gas natural en el mundo y en Venezuela.

Los mayores yacimientos de gas en el mundo se encuentran en el Oriente Medio y en la antigua Unión Soviética ocupando el 40 y el 35% respectivamente, lo cual resulta en una distribución desigual ya que la suma de ambos se aproxima a las tres cuartas partes de las reservas mundiales de gas natural.

Debido a la amplia utilización del gas en las diferentes industrias, cada día se optimiza la calidad en las técnicas de búsqueda de estos yacimientos. También es posible encontrar gas natural en los yacimientos de petróleo, aproximadamente 1 m<sup>3</sup> de petróleo es acompañado por 85 m<sup>3</sup> de gas natural <sup>[8]</sup>. La Tabla 1 muestra la distribución de las reservas de gas natural por países (billones de m<sup>3</sup>).

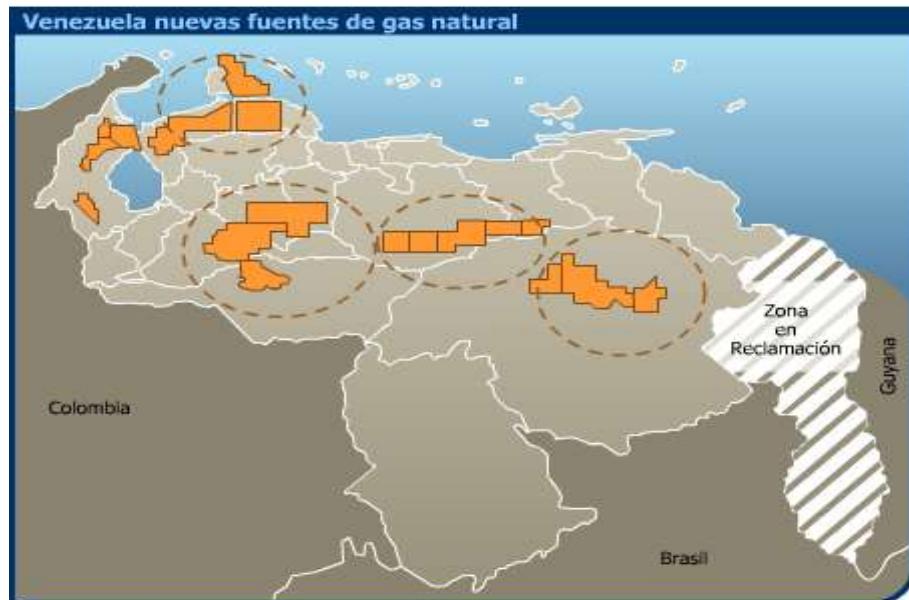
**Tabla 1: Reservas de gas natural en el mundo en billones de m<sup>3</sup> <sup>[8]</sup>.**

<b>Rusia</b>	48,1	<b>Nigeria</b>	3,2
<b>Irán</b>	22,9	<b>Irak</b>	3,1
<b>Qatar</b>	8,5	<b>Turkemistán</b>	2,9
<b>Emiratos A. U.</b>	5,8	<b>Malasia</b>	2,3
<b>Arabia Saudita</b>	5,4	<b>Indonesia</b>	2,0
<b>E.E.U.U.</b>	4,7	<b>Canadá</b>	1,9
<b>Venezuela</b>	4,0	<b>México</b>	1,9
<b>Argelia</b>	3,7	<b>Holanda</b>	1,8

Si nos trasladamos al Oriente Medio, observamos que en Arabia Saudita se descubrió un yacimiento de gas con una capacidad de 764.554 m<sup>3</sup>/día. Según estudios realizados la producción diaria del nuevo yacimiento podría alcanzar 1,4 millones de m<sup>3</sup>/día. Se estima que Arabia Saudita es el quinto país del mundo con mayores reservas de gas. Por otro lado, Irán y Qatar comparten uno de los yacimientos de gas más grandes del mundo. Un 40% del yacimiento South Pars corresponde a Irán y un 60% a Qatar. Sus reservas son de 12 billones de pies cúbicos de gas, lo que representa el 7% de las reservas mundiales.

Constantemente se descubren nuevos yacimientos de gas en todo el mundo. Gracias a los nuevos métodos de estudio y a los nuevos equipos, terrenos que antes eran considerados de escaso contenido en hidrocarburos hoy son cuencas de gas natural <sup>[8]</sup>. Las mayores reservas de gas en Venezuela se encuentran en la zona norte y noreste del país, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, ocupando una extensión de más de 500.000 kilómetros cuadrados.

En el occidente del país se cuenta con recursos gasíferos por 35 billones de pies cúbicos y en la zona oriental asciende a 65 billones de pies cúbicos, dicha zona oriental contiene la mayoría de las reservas convirtiéndose en una de las zonas más importantes a la hora de tomar en cuenta la inversión para la producción del gas natural en Venezuela. Es de vital importancia resaltar que el 90,8% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo, y sólo el 9,2% al gas no asociado <sup>[8]</sup>. Esto supone una razón más para impulsar la investigación científica en el área petroquímica, involucrando el campo de la extracción, producción y procesamiento del petróleo. En la Figura 2 se puede apreciar los nuevos yacimientos de gas natural descubiertos en nuestro país.



**Figura 2: Venezuela nuevas fuentes de gas natural <sup>[9]</sup>.**

Venezuela cuenta hoy en día con amplias reservas probadas de gas natural ubicándose como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas de gas natural y el primero en América Latina, y gracias a la importante participación del gas natural en el mercado energético nacional es posible también ahorrar gran cantidad de petróleo.

Las reservas probadas de gas en Venezuela alcanzan los 151 Billones de Pies Cúbicos de gas (BPC), y cuenta con un volumen de 40 billones de reservas posibles y una base de recursos aproximada de 196 billones de BPC, para totalizar un volumen de reservas de 427 billones de pies cúbicos <sup>[10]</sup>. Según el Ente Nacional del Gas (Enagas), adscrito al Ministerio de Energía y Petróleo, de esta manera nuestro país pasará del octavo al tercer lugar como país con mayores reservas de gas en el mundo y el primero en América Latina.



**Figura 3: Principales reservas de gas natural en Venezuela <sup>[10]</sup>.**

El 71% de las reservas probadas de gas se encuentran en la zona oriental de nuestro país, el 24% en la zona occidental, el 2.5% en el Norte de la península de Paria, el 2.4% en la Plataforma Deltana y el 0.14% en la zona sur <sup>[10]</sup>.

## 2.2 Conversión del gas natural a líquidos (GTL).

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

El proceso GTL no es un invento nuevo, luego de la Primera Guerra Mundial las sanciones económicas impuestas impulsaron a los científicos alemanes a explorar formas de sintetizar el petróleo líquido proveniente de los abundantes recursos de carbón del país. Uno de los métodos exitosos, la Síntesis Fischer – Tropsch (SFT), permitió convertir el metano obtenido de calentar carbón en combustible diesel de alta calidad, aceite lubricante y ceras. El combustible diesel tenía una combustión limpia y producía emisiones con cantidades insignificantes de partículas y azufre. Para 1945, las compañías químicas alemanas habían construido nueve plantas Fischer – Tropsch para la generación de combustibles líquidos sintéticos limpios.

Luego de la Segunda Guerra Mundial, varios países comenzaron a investigar la generación de combustibles sintéticos en base a la SFT. Las plantas alemanas fueron desmontadas y trasladadas a Rusia, donde construyeron la base para los esfuerzos industriales de producción de ceras y productos químicos. En un entorno de preocupación por la seguridad futura de las importaciones de hidrocarburo, se iniciaron trabajos en EEUU y Sudáfrica para evaluar la eficiencia de la SFT a diferentes presiones y temperaturas con diferentes catalizadores: hierro, cobalto o níquel, y con diferentes métodos de circulación de los gases y líquidos a través del reactor. Para 1953, se puso en operación un proceso de conversión en Sudáfrica y desde entonces, impulsados en gran medida por las restricciones impuestas sobre las importaciones de petróleo, los combustibles de la SFT cubrieron el 36% de las necesidades de ese país en materia de combustibles líquidos <sup>[11]</sup>.

El Proceso de conversión del gas natural a líquido engloba dos pasos fundamentales, el primero es la generación del gas de síntesis, ya sea por medio del reformado del gas natural, de biomasa o del carbón. El segundo paso es la transformación del gas de síntesis en combustibles líquidos, proceso GTL.

Existen diferentes rutas para convertir el gas natural en hidrocarburos líquidos útiles, una es la conversión indirecta del metano y otra es la conversión directa del metano. En el presente, las tecnologías que se aplican industrialmente están basadas en la ruta indirecta, la cual consiste en proceso de reacciones en varios pasos:

1. Separación del aire.
2. Procesamiento del gas natural.
3. Producción del gas de síntesis.
4. Conversión del gas de síntesis a hidrocarburos sintéticos u oxigenados (SFT).
5. Mejoramiento de los productos sintéticos mediante hidroprocesamiento para hacerlos más comerciales <sup>[12]</sup>.

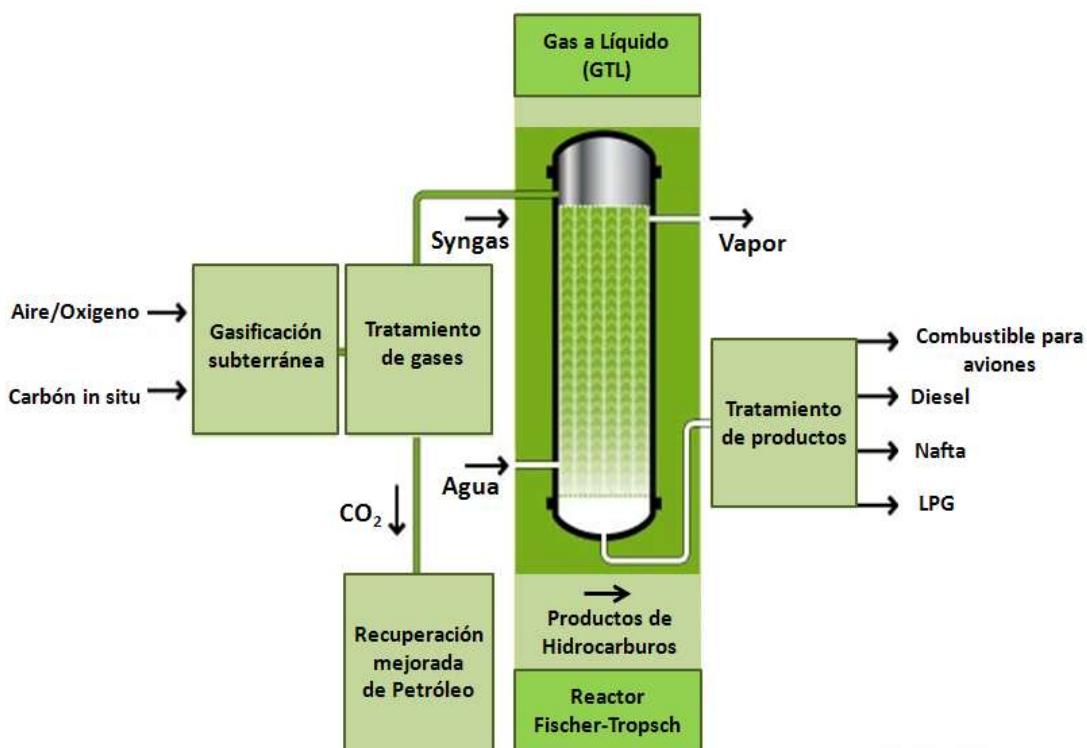


Figura 4: Proceso GTL <sup>[13]</sup>.

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

### **2.3 Producción de gas de síntesis a partir de gas natural.**

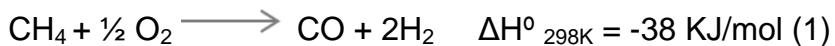
En el proceso GTL, la producción de gas de síntesis es la parte que requiere mayor capital, este puede contar con un 50% de la inversión total incluyendo la unidad separadora de aire. Por lo tanto, hay un considerable incentivo para optimizar y desarrollar las tecnologías de producción de gas de síntesis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

Las tecnologías para la producción del gas de síntesis son: la oxidación parcial, reformado con vapor de agua, reformado auto-térmico, reformado seco y reformado con membrana. Los procesos disponibles para la producción de gas de síntesis para plantas GTL están basados en el reformado con vapor, oxidación parcial o combinación de ambas.

#### **2.3.1 Oxidación Parcial del Metano.**

La oxidación parcial del metano para producir gas de síntesis es una reacción ligeramente exotérmica que puede seguir dos rutas <sup>[14]</sup>:

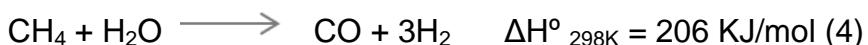
- ✓ Ruta Indirecta: A través de la combustión del metano, monóxido de carbono e hidrógeno (Ecuaciones N°1- 3 respectivamente).



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

### 2.3.2 Reformado de Metano con vapor.

El reformado de metano con vapor de agua (Ecuación N°4), es uno de los métodos industriales para producir hidrógeno, ya sea como gas puro o como reactivo para la producción de amoniaco o metanol <sup>[15]</sup>.

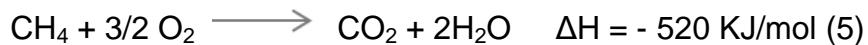


La razón de su gran aplicación industrial se atribuye a la alta relación H/C obtenida y su menor tendencia a formar carbón sobre los catalizadores <sup>[12]</sup>. Las condiciones

experimentales reportadas para que esta reacción sea más favorecida son: temperaturas entre 700 °C – 800 °C y bajas presiones; aunque a nivel industrial se utilizan presiones mayores de 20 atm para ahorrar la compresión del productos <sup>[16]</sup>.

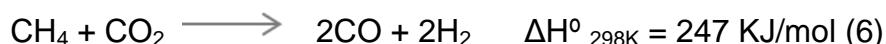
### 2.3.3 Reformado Autotérmico del Metano.

El reformado autotérmico de metano es un proceso que combina dos reacciones: la oxidación y el reformado con vapor. El calor necesario para el reformado con vapor (Ecuación N°4) lo proporciona la oxidación del metano, que es una reacción bastante exotérmica (Ecuación N°5) <sup>[17]</sup>.



### 2.3.4 Reformado de Metano con Dióxido de Carbono.

También conocida como reformado seco de metano. Utiliza CO<sub>2</sub> como co-reactivo para producir gas de síntesis (Ecuación N°6). Esta reacción fue estudiada por primera vez por Fischer y Tropsch en 1928 <sup>[15]</sup>.



El proceso de reformado seco para producir gas de síntesis es una reacción que posee numerosas características <sup>[18, 19]</sup>:

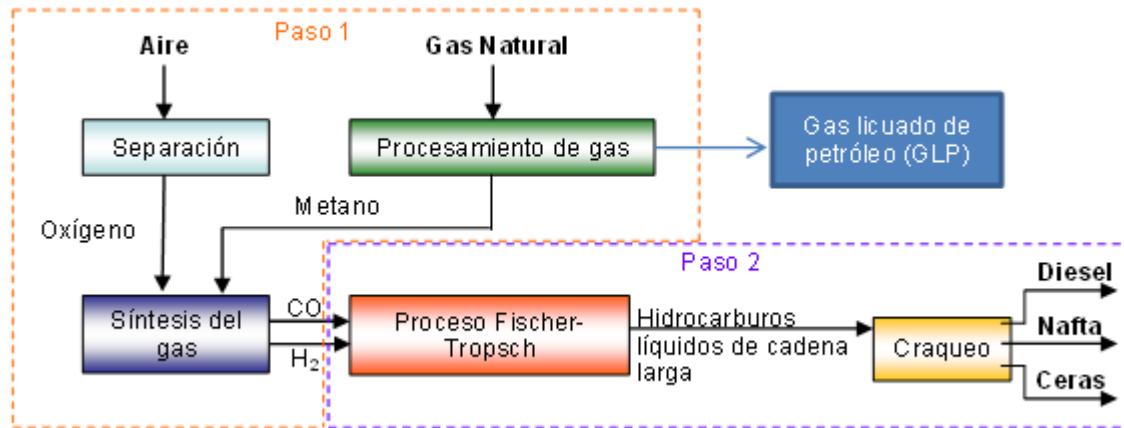
- ✓ Se puede obtener gas de síntesis con una baja relación H<sub>2</sub>:CO.
- ✓ Desde el punto de vista económico presenta la ventaja de que utiliza como reactivos CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> que pueden obtenerse fácilmente y a un bajo costo.
- ✓ Desde la perspectiva ambientalista utiliza como reactivos gases causantes del efecto invernadero, para convertirlos en materia prima (gas de síntesis) que se utiliza en otros procesos.
- ✓ Es un proceso potencial para obtener CO de muy alta pureza.

## 2.4 Síntesis Fischer – Tropsch.

La denominada Síntesis Fischer – Tropsch (SFT) se refiere a la reacción de hidrogenación de la molécula de monóxido de carbono catalizada por metales de transición generalmente de los grupos 8, 9 y 10. Esta fue descubierta en 1902 cuando Sabatier y Sanderens produjeron metano a partir de una mezcla de H<sub>2</sub> y CO, pasándolos sobre catalizadores de níquel, hierro y cobalto.

Dos características principales de la SFT, son la inevitable producción de una amplia gama de hidrocarburos, y la liberación de una gran cantidad de calor proveniente de la reacción que es altamente exotérmica. En consecuencia, el diseño de reactores y el desarrollo de procesos están enfocándose en la remoción del calor para el control de la temperatura. La SFT siempre produce un amplio rango de olefinas, parafinas y productos oxigenados como alcoholes, aldehídos, ácidos, cetona y agua. La distribución de productos está influenciada por factores como la temperatura,

composición del gas de alimentación ( $H_2/CO$ ), presión, tipo de catalizador y composición del catalizador <sup>[20]</sup>.



**Figura 5:** Conversión de gas natural en combustibles líquidos <sup>[20]</sup>.

La hidrogenación de monóxido de carbono vía SFT se fundamenta en una reacción de polimerización heterogénea, en el que los enlaces carbono-carbono de los productos, son formados por la adición de un átomo de carbono (especie monomérica individual) procedente del CO, a la cadena de crecimiento sobre la superficie del catalizador <sup>[21]</sup>.

La reacción general de la síntesis se puede formular como sigue (Ecuación N° 7):



A continuación se muestran algunas de las reacciones estequiométricas básicas de la SFT (Ecuaciones N°8-17) <sup>[22]</sup>:

Reacciones Principales:

1. Parafinas  $(2n + 1) H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$  (8)
2. Olefinas  $2n H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$  (9)
3. Alcoholes  $2n H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$  (10)

Otras reacciones:

1. Metanación  $3 H_2 + CO \longrightarrow CH_4 + H_2O$  (11)
2. Aldehídos y cetonas  $(2n-1) H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n}O + (n-1)H_2O$  (12)
3. Ácidos  $(2n-2) H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n}O$  (13)
4. Formación de carburos  $yC + xM \longrightarrow M_xC_y$  (14)
5. Desplazamiento gas-agua  $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$  (15)
6. Reacción de Boudouard  $2 CO \longrightarrow C + CO_2$  (16)
7. Deposición de Carbono  $H_2 + CO \longrightarrow C + H_2O$  (17)

Se puede observar en las reacciones antes expuestas que hay algunas que conducen a productos no deseados como el  $CO_2$  y carbón, este último puede considerarse como un agente inhibidor de las otras reacciones debido a que desactiva al catalizador depositándose sobre los sitios activos del mismo.

## 2.4.1 Consideraciones Termodinámicas de las reacciones de la Síntesis de Fischer – Tropsch.

Las reacciones de la SFT se encuentran favorecidas desde el punto de vista termodinámico, la mayoría de ellas poseen grandes cambios de la energía libre de Gibbs, para un amplio intervalo de temperaturas, esto puede apreciarse en la Figura 6, en donde está representado  $\Delta G^\circ$  (energía libre estándar de reacción por átomo de carbono) como una función de la temperatura, las pendientes positivas que se describen en todas las curvas se debe al carácter exotérmicos que presentan las reacción de esta síntesis <sup>[22]</sup>.

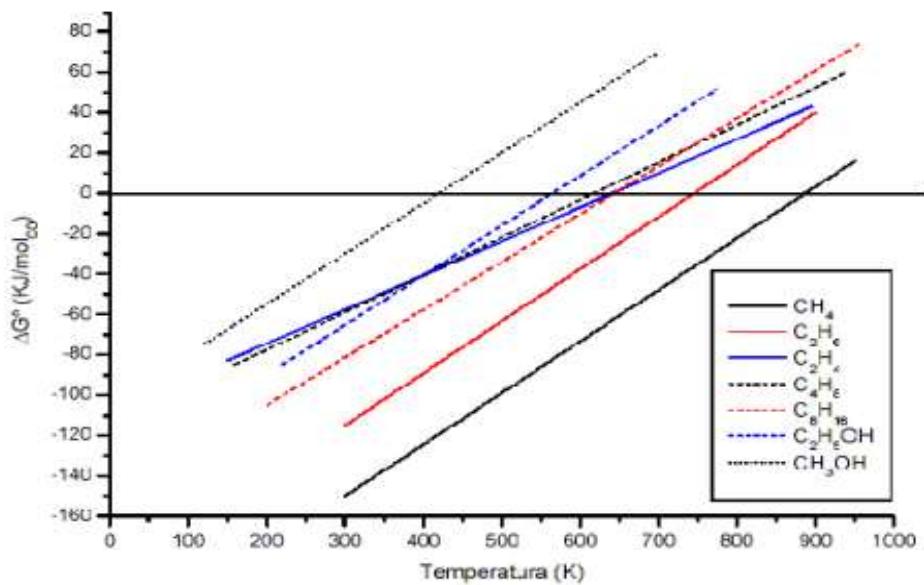


Figura 6: Energía libre de Gibbs en función de la temperatura <sup>[22]</sup>.

Es apreciable que el producto más favorecido de esta reacción es la producción de metano, esto es debido a que posee el menor valor de energía libre de Gibbs en todo el rango de temperatura.

## 2.4.2 Cinética de la Síntesis Fischer – Tropsch.

Debido a la complejidad del tipo de reacciones de la SFT resulta difícil describir una expresión cinética general. Este tipo de reacciones se llevan a cabo bajo control cinético, de allí la importancia del estudio de las velocidades de reacción. Se han reportado ecuaciones cinéticas para algunos de los catalizadores metálicos utilizados en la SFT, las cuales se pueden observar en la Tabla 2.

**Tabla 2: Ecuaciones cinéticas de catalizadores de la Síntesis Fischer – Tropsch** <sup>[18, 19]</sup>.

Metal	Ecuación Cinética
<b>Níquel</b>	$r = KP_{CO}P_{H_2}^{0.5}$
	$r = KP_{CO} / (1+KP_{CO})^2$
<b>Cobalto</b>	$r = K$
	$r = KP_{H_2}^2 / P_{CO}$
<b>Hierro</b>	$r = KP_{H_2} / (1+aP_{H_2O} / P_{CO})$
	$r = KP_{H_2}^{0.6}P_{CO}^{0.4}P_{H_2O}^{0.5}$
<b>Rutenio</b>	$r = KP_{H_2}^2$
	$r = KP_{H_2}^{1.5}P_{CO}^{-0.6}$

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

En la Tabla 2 se muestra que para un mismo metal se obtienen expresiones cinéticas muy diferentes, cuya forma dependerá del modo de preparación del catalizador y de los rangos en donde es válido.

La complejidad de esta reacción condujo a la búsqueda de una expresión matemática más general que permitiera racionalizar la distribución de productos en los catalizadores utilizados en la SFT. Los investigadores coinciden en describir la formación de hidrocarburos  $C^{2+}$  por un proceso de polimerización, en el cual un átomo de carbono se adiciona a la cadena sobre la superficie catalítica, y se asume que tanto el crecimiento como la terminación tienen probabilidades que son independientes de la longitud de la cadena.

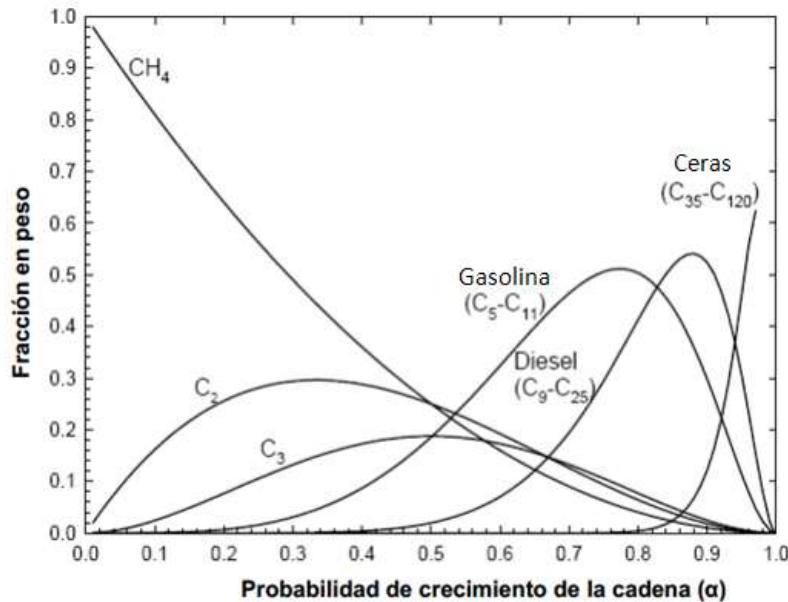
Si el proceso catalítico descrito anteriormente presenta especies superficiales igualmente reactivas para la propagación, y la probabilidad de adición de enlaces carbono-carbono y la desorción de productos son constantes, entonces la distribución más probable de n-parafinas utilizando catalizadores convencionales puede ser descrita por la ecuación de polimerización de Anderson-Schulz-Flory (Ecuación N°18):

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2 \quad (18)$$

Dónde:  $W$  es la fracción en peso del oligomero  $C_n$ ;  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de la cadena;  $(1-\alpha)$  es la probabilidad de terminación de la cadena y  $n$  es el número de átomos de carbono.

La probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$  es determinada a partir de la pendiente de la gráfica de  $\ln (W/n)$  vs  $n$ . El parámetro  $\alpha$  dependerá de las condiciones de reacción y

del catalizador empleado. La Figura 7 muestra la distribución de productos en función de la probabilidad de crecimiento de la cadena ( $\alpha$ ).



**Figura 7: Selectividad de hidrocarburos como función de la probabilidad de crecimiento de cadena** <sup>[25]</sup>.

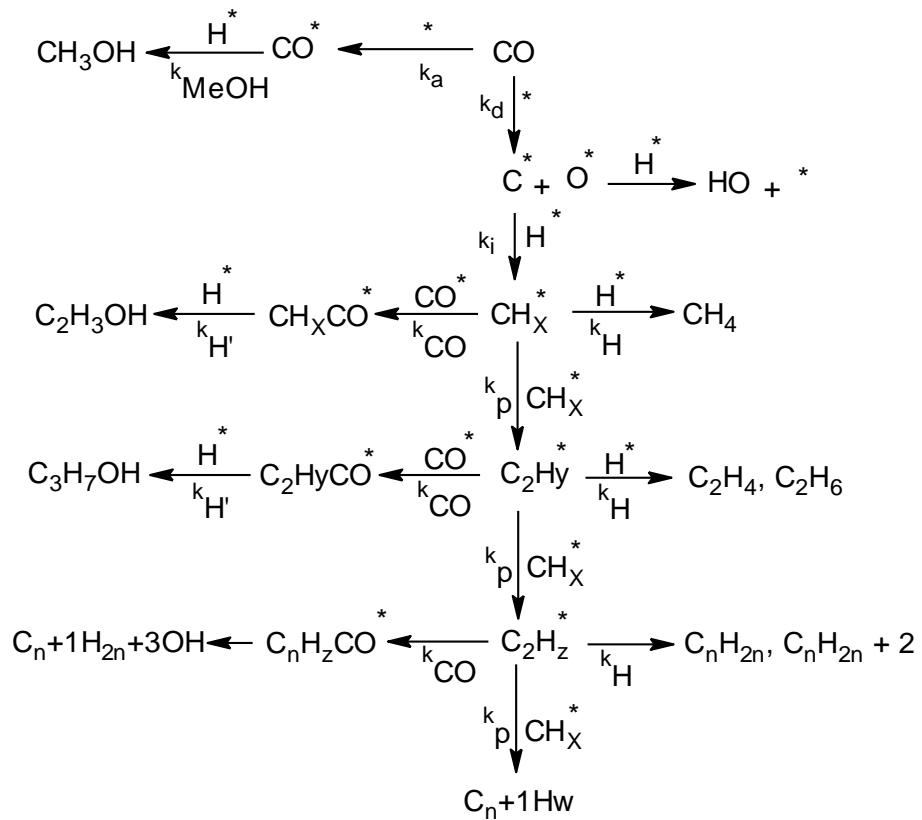
Para catalizadores en base de rutenio, cobalto y hierro los intervalos de  $\alpha$  son 0,85-0,95; 0,70-0,80 y 0,5-0,7 respectivamente. Según esta función de distribución los únicos productos que pueden ser obtenidos con una alta selectividad son las especies C<sub>1</sub> (CH<sub>4</sub> Metano) y las especies C<sub>35</sub>-C<sub>120</sub> (Ceras). Para un valor dado de  $\alpha$ , la distribución de productos obtenida es fija.

### 2.4.3 Mecanismo de reacción de la Síntesis Fischer – Tropsch.

El mecanismo real de la formación de hidrocarburos no está completamente entendido todavía, por lo que se ha propuesto variedad de mecanismos que pueden ser encontrados en la literatura. Debido a que la SFT sigue un mecanismo similar al de una polimerización, esta involucra una serie de pasos propuestos para la formación de estas cadenas carbonadas <sup>[26]</sup>:

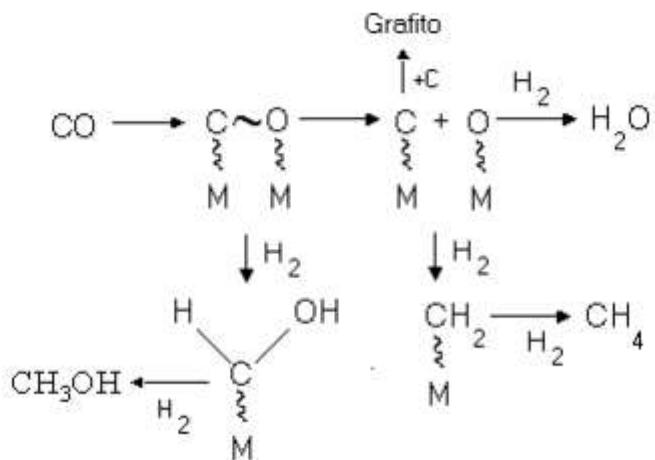
- ✓ Adsorción de los reactivos.
- ✓ Disociación de las moléculas de CO y H<sub>2</sub>.
- ✓ Formación de los enlaces C-H.
- ✓ Formación de los enlaces C-C.
- ✓ Crecimiento de la cadena.
- ✓ Terminación de la cadena.
- ✓ Desorción de los productos.

Hoy en día uno de los mecanismos más aceptados por los investigadores que ilustra la formación de hidrocarburos es el mecanismo propuesto por el Instituto Francés de Petróleo (IFP), el cual se muestra a continuación en la Figura 8.

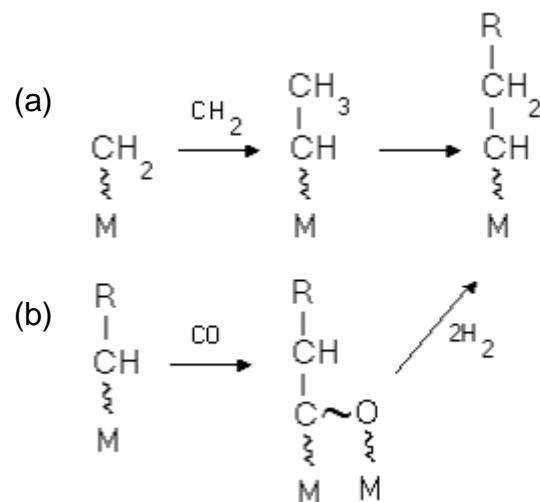


**Figura 8: Mecanismo de reacción propuesto por el IFP [26].**

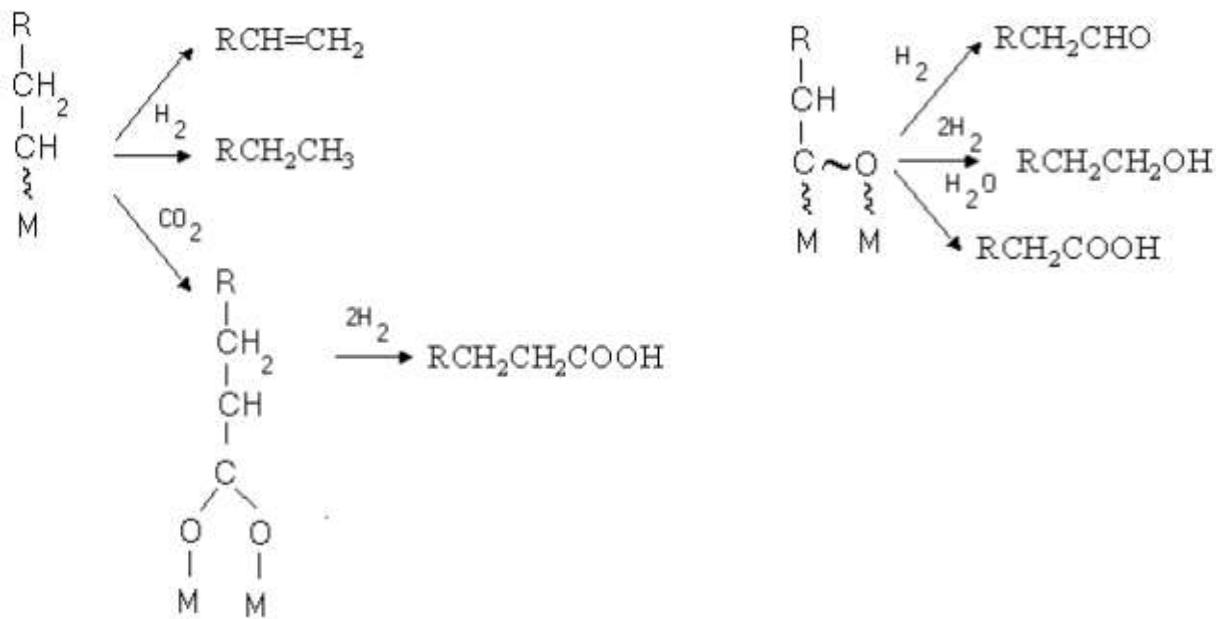
Otro mecanismo es el propuesto por Hindermann [27] el cual involucra a la especie  $\text{CH}_2$  y el CO como especies superficiales activas. El crecimiento de la cadena ocurre por medio de intermediarios no oxigenados. La iniciación de la cadena comienza con la adsorción del CO, paso en el cual se puede llegar a la formación de metanol y la especie favorecida  $\text{CH}_4$ .



El crecimiento de la cadena continúa bien sea por la interacción entre los intermediarios superficiales M-CH<sub>2</sub> (a) o los intermediarios M-CH-R y CO seguidos de la hidrogenación (b).



La terminación de la cadena depende del tipo de especies superficiales presentes, llevando a la formación de olefinas, parafinas o ácidos de cadena larga, o la formación de alcoholes y aldehídos.



#### 2.4.4 Condiciones de reacción en la Síntesis Fischer – Tropsch.

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

Solamente 4 metales tienen actividad apreciable en la reacción, los cuales son hierro, cobalto, níquel y rutenio. A las temperaturas mencionadas los metales nobles del grupo VIII de la tabla periódica excepto platino dan pequeñas cantidades de hidrocarburos de bajo peso molecular. El comportamiento catalítico de estos metales es explicado a continuación:

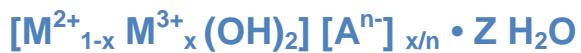
- ✓ Tienen la facilidad de adsorber disociativamente el monóxido a temperaturas sobre 250 °C.
- ✓ Las fuerzas de enlace de las especies adsorbidas (M-C y M-O) se encuentran equilibradas en relación a la fuerza del enlace del monóxido de carbono.
- ✓ Permiten la fácil hidrogenación de las especies superficiales M-C y M-O.

La preparación de los catalizadores implica el empleo de estos metales acompañados de promotores y soportes de acuerdo a las propiedades de cada caso. El uso de soportes se explica por la necesidad de que la superficie del metal esté altamente disponible. El Co y el Fe son los metales más usados y son empleados soportados y promovidos.

## **2.5 Uso de precursores tipo hidrotalcita para la preparación de catalizadores Fischer – Tropsch.**

La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita,  $Mg(OH)_2$ , en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus vértices, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes  $Mg^{2+}$  se reemplazan por  $Al^{3+}$ , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico.

Las HTLc's más estudiadas contienen cationes metálicos di y tri valente, cuya fórmula general es:



Donde  $\text{M}^{2+}$  es comúnmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ó  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  es  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Mn}^{3+}$ .  $\text{A}^{n-}$  es un anión inorgánico u orgánico de compensación de carga, por ejemplo  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{RCO}^{2-}$ , y  $Z$  representa el agua de cristalización. Se ha reportado que solo se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita cuando  $0.2 \leq x \leq 0.33$ , ya que para valores de  $x$  fuera de este rango se formarán los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita. Las HTLc's pueden también contener cationes  $\text{M}^+$  y  $\text{M}^{4+}$  [28]. Como se observa en la Figura 9.

Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme siguiendo la estructura de su fórmula general. En la Figura 9 se muestra una representación de la estructura laminar de la hidrotalcita.

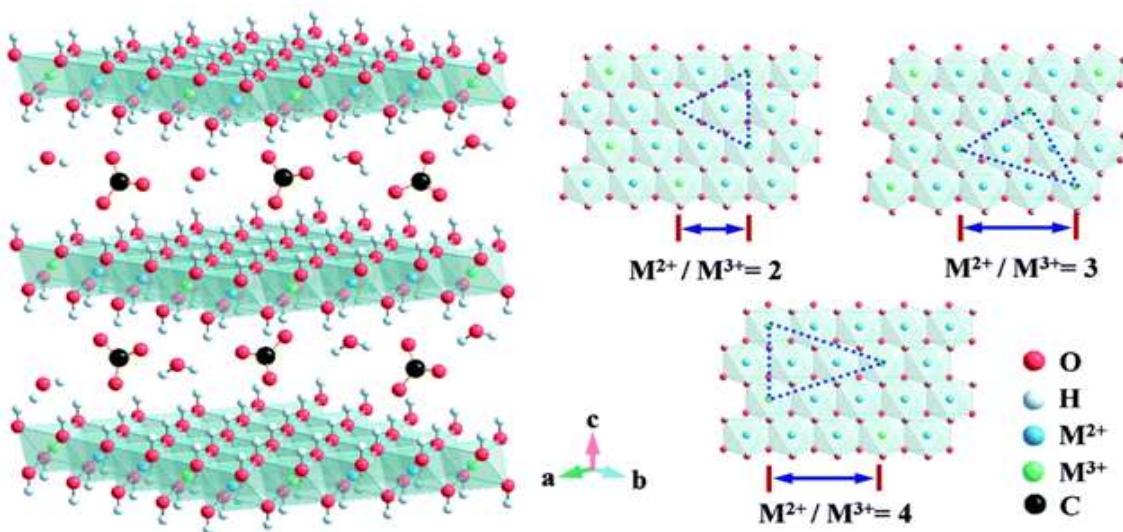


Figura 9: Representación de la estructura de la hidrotalcita [29].

Dadas las propiedades de las hidrotalcitas, estas presentan un gran interés tanto desde el punto de vista químico como catalítico. Entre dichas propiedades se encuentra su alta área específica, sus propiedades básicas, la formación de mezclas muy homogéneas de óxidos metálicos altamente dispersos por calcinación del material original, y “materiales con memoria”, que permite la reconstrucción de la estructura por hidratación <sup>[29]</sup>.

La Tabla 3 muestra los radios iónicos de varios cationes di y trivalentes. Entre estos cationes, el  $\text{Be}^{2+}$  no forma este tipo de estructura debido a su pequeño tamaño; el  $\text{Cd}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  solamente se han podido detectar en estructuras tipo hidrotalcita en cantidades de trazas; el  $\text{Cu}^{2+}$  solo es estable cuando se encuentra en presencia de otro catión divalente, en caso contrario, se segregá de la estructura formando una estructura octaédrica en las proximidades de la estructura hidrotalcita; respecto a los cationes trivalentes,  $\text{V}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ , se oxidan fácilmente en el aire.

**Tabla 3: Radios iónicos (A) de algunos cationes divalentes y trivalentes.**

$\text{M}^{2+}$	<b>Be</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
$\text{M}^{3+}$	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>In</b>
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98

Teniendo en cuenta que los materiales tipo hidrotalcita permiten obtener sólidos con una composición variable ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ), poseen una estructura laminar y además cuentan con propiedades de intercambio aniónico, éstos han sido empleados en diversas aplicaciones <sup>[30]</sup>. En particular, dada la capacidad de incorporar varios metales de

transición en su estructura, y la posibilidad de generar óxidos mixtos mediante su descomposición térmica, hace que este tipo de compuestos sean de interés en catálisis heterogénea.

En efecto, las hidrotalcitas se han utilizado como catalizadores y/o precursores de catalizadores para algunas reacciones relevantes a nivel industrial <sup>[30]</sup>.

En general, los catalizadores usados para la SFT consisten en un metal dispersado en una matriz porosa (soporte catalítico). Los metales comúnmente empleados en la SFT son Fe, Co, Ni, y Ru. Sin embargo, el Co es el más usado a nivel industrial debido a su actividad, estabilidad y especialmente alta selectividad hacia la formación de parafinas de cadena larga, lo cual los hace apropiados para la producción de combustibles sintéticos. Por otro lado, el óxido de aluminio y la sílice son los materiales más empleados como soportes catalíticos <sup>[31]</sup>.

Los catalizadores comerciales a base de cobalto contienen alrededor de 15% de Cobalto. El contenido elevado del metal hace que los aspectos relacionados con la dispersión del metal sean un parámetro crítico a considerar, de manera similar, la carga elevada de metal incrementa la posibilidad de formación de nuevas fases debido a la interacción metal – soporte (Ejemplo  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), lo cual implica una pérdida de fase activa, y que se ha reportado como una de las causas de desactivación de los catalizadores de la SFT a base de cobalto <sup>[32]</sup>.

La revisión de la literatura científica permite concluir que la interacción entre el metal y el soporte catalítico es un factor importante que gobierna el comportamiento de catalizadores de Co para la hidrogenación de CO. Las investigaciones recientes

apuntan hacia el desarrollo de catalizadores para la SFT a base de cobalto altamente disperso y con partículas metálicas estables. En este sentido, las hidrotalcitas pueden ser usadas como precursores de catalizadores para la SFT. Estudios recientes sugieren que los precursores tipo hidrotalcitas de Mg-Al podrían ser soportes promisorios para catalizadores de Co para la SFT <sup>[31]</sup>.

## **2.6 Método de síntesis de precursores tipo hidrotalcita.**

Los compuestos tipo hidrotalcita pueden ser sintetizados por varias técnicas, tales como, precipitación a pH constante (también llamado co-precipitación), precipitación a pH variable, reacciones deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción de la estructura, métodos electroquímicos, reacciones de hidrólisis.

La co-precipitación es el método más utilizado para preparar grandes cantidades de compuestos tipo hidrotalcita y se fundamenta en que todos los cationes precipitan simultáneamente, en una proporción dependiente de las soluciones de partida. Sin embargo, en algunos casos es posible que no se requiera verdaderas condiciones de co-precipitación, tomando en cuenta que las diferencias en el pH de precipitación de los cationes solos se suavizan al estar en una mezcla, el envejecimiento y/o el tratamiento hidrotérmico pueden modificar las condiciones de precipitación impropias a través de reacciones de disolución/co-precipitación, en algunos casos puede que no se requieran compuestos tipo hidrotalcita puros o que la presencia de otras especies pueda tener efectos beneficiosos.

Otros parámetros que tienen importancia en la precipitación de los compuestos tipo hidrotalcitas, se mencionan a continuación en la Tabla 4.

**Tabla 4: Variables en la precipitación de compuestos tipo hidrotalcita.**

Variables Estructurales	Variables de la Preparación
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tamaño del Catión</li> <li>✓ Valor de x.</li> <li>✓ Estereoquímica del Catión.</li> <li>✓ Mezcla de Cationes.</li> <li>✓ Naturaleza del Anión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH.</li> <li>✓ Método de precipitación.</li> <li>✓ Concentración de los Reactivos.</li> <li>✓ Temperatura y condiciones de envejecimiento.</li> <li>✓ Lavado y Secado.</li> <li>✓ Presencia de impurezas.</li> </ul>

La descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcitas proporciona mezcla de óxidos de gran interés industrial, como catalizadores y muchas otras aplicaciones, y es llevada a cabo por dos transiciones endotérmicas. La primera transición se realiza entre 97 a 297 °C, la cual corresponde a la pérdida de la intercapa de agua, mientras que la segunda tiene lugar a mayores temperaturas debido a la pérdida de los grupos hidroxilos de la lámina tipo brucita y la pérdida de los aniones, esta transición depende cuantitativa y cualitativamente de factores tales como la naturaleza y cantidades relativas de los cationes, el tipo de anión, la cristalinidad y la atmósfera presente (para valencias variables de cationes, tales como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , etc.) [33].

Por otro lado, debido a su estructura laminar y propiedades de intercambio iónico, se han reportado algunos métodos de modificación post - síntesis mediante los cuales se puede incorporar una gran variedad de especies aniónicas de las regiones interlaminares [29].

### 3 Antecedentes.

---

A continuación se presenta una revisión bibliográfica directamente relacionada con este Trabajo Especial de Grado.

**Olsbye y col.** <sup>[34]</sup>. Estos autores estudiaron la estabilidad de los óxidos de Mg – Al formados por la calcinación de sólidos tipo hidrotalcita, obteniendo como resultado que los productos obtenidos muestran mayor estabilidad cuando la calcinación de la hidrotalcita se lleva a cabo a elevadas temperaturas (800 °C). Determinaron además, que la estabilidad de los productos en el reformado de metano con vapor de agua que se obtienen está influenciada por la relación Mg/Al, la cual para un valor igual a 3 es la que mostró mejores resultados.

**Fonseca A., y Moreira E.** <sup>[35]</sup>. Estudiaron el comportamiento y la tendencia a la formación de carbón de varios tipos de catalizadores con Cobalto en la reacción de reformado de metano con vapor. Los precursores fueron sintetizados por la técnica tradicional, basada en la co-precipitación de nitratos de Co, Mg y Al con carbonato; por co-precipitación de nitratos de Mg y Al con pre-sintetizado de quelato de cobalto, y por intercambio aniónico de hidrotalcita  $\text{NO}^{3-}$  con quelato de cobalto. Estos catalizadores se ensayaron en la reacción de reformado de metano con vapor con dos relaciones molares de vapor, el metano en la alimentación.

Los catalizadores ensayados en el reformado de metano con vapor mostraron estabilidad y actividad en la relación de alimentación molar  $\text{H}_2\text{O:CH}_4 = 2:1$ . De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X, pudieron concluir que se formó una estructura de hidrotalcita y que el tratamiento térmico no destruyó completamente la estructura del precursor. Los catalizadores se forman básicamente por una mezcla de

hidrotalcita,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{MgO}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Determinaron que los catalizadores de cobalto obtenidos a partir de hidrotalcita presentaron una buena actividad y estabilidad en la reacción de reformado de metano con vapor. La baja cantidad de carbón formado en la superficie del catalizador sugirió que el método de intercambio aniónico proporciona una distribución más homogénea de la fase activa que la obtenida por los otros métodos.

**Basile y col.** <sup>[36]</sup>. Investigaron los efectos que tienen los precursores de tipo hidrotalcita y su método de preparación sobre las propiedades físico-químicas y su comportamiento catalítico en los sistemas que son activos en la oxidación parcial y el reformado con vapor de metano para producir  $\text{H}_2$ . El papel clave de la estructura de los compuestos de hidrotalcita en el desarrollo de catalizadores activos se reporta para Ni- y catalizadores basados en metales nobles, que se prepararon por descomposición térmica controlada de precursores de carbonato, o que contienen silicato. Mediante la inclusión de iones activos en la estructura de los precursores, los mismos se distribuyen homogéneamente y se estabiliza en una matriz de óxido que se generan después de la calcinación. Optimización de las propiedades físicas y químicas de los catalizadores se puede lograr utilizando precursores de tipo hidrotalcita, mejorando así la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores. Los cambios en la naturaleza y proporciones relativas de los cationes ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ), la naturaleza de los aniones en los precursores tipo hidrotalcita (carbonatos o silicatos) y el método de síntesis, todos juegan un papel importante en las propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores y, por tanto, en su comportamiento catalítico.

**Di Fronzo y col.** <sup>[37]</sup>. Prepararon una serie de hidrotalcitas ternarias en la forma de nitrato, preparadas con un método de urea modificada para obtener catalizadores basados en Co activos para la SFT. Optimizaron en relación con la cantidad de cobalto

en los catalizadores (rango de 5-35% en peso) y la temperatura de reacción (220-260 °C).

Todas las muestras se ensayaron en un reactor de lecho fijo. Los resultados sugirieron la posibilidad de utilizar hidrotalcitas sintéticas como catalizadores basados en Co para la SFT, ya que los mismos resultaron activos catalíticamente. La actividad catalítica de las muestras dependió estrechamente de la temperatura, la conversión de CO y la selectividad del proceso hacia hidrocarburos ligeros y pesados, está estrechamente relacionada con la cantidad de cobalto en los catalizadores, pero no de una manera lineal. La reducción se logró bajo un flujo de H<sub>2</sub> de las hidrotalcitas con Co en un solo paso a temperaturas inferiores a 350 °C.

Los resultados obtenidos en esta investigación proponen el estudio a futuro de los efectos de los diversos parámetros, tales como la morfología/tamaño de los cristales, o la adición de pequeñas cantidades de promotores tales como Ru en la composición de las co-hidrotalcita.

**Khassin y col.** <sup>[38]</sup>. Estudiaron catalizadores de Cobalto-Aluminio preparados a partir de precipitación de hidrotalcita Mg-Al o Zn-Al con Co<sup>2+</sup> (muestras promovidas) o por coprecipitación de Co<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> (muestras no promovidas). La evolución de la estructura de hidrotalcita inicial se controló durante su calcinación y actividad catalítica. Demostraron que, a temperaturas moderadas, el resultado de la descomposición de las hidrotalcitas produce una fase de óxido de Co soportado por una estructura de espinela invertida altamente defectuosa.

Los cationes Co<sup>2+</sup> se introducen en la estructura de soporte, y ocupan las dos posiciones tetraédricas y octaédricas. Los octaedros coordinados con especies de Co

se reducen en el intervalo de 580 – 620 °C. Después de la reducción entre 470-480 °C, la composición del catalizador muestra Co<sup>0</sup> soportado sobre la estructura de espinela invertida, que contiene Co<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica. Una mayor reducción a 600°C transforma el soporte en la espinela "ideal", que no contiene Co<sup>2+</sup> coordinado octaédricamente. Las propiedades químicas de los catalizadores de Co-Al, incluyendo su rendimiento en la SFT, dependen de la temperatura de reducción del catalizador, y por lo tanto, en la estructura de soporte. La interacción metal-soporte se supone que explica las propiedades observadas de cobalto metálico.

Los datos obtenidos permitieron suponer que la diferencia observada en las propiedades catalíticas puede estar relacionada con las diferentes estructuras de los catalizadores estudiados y, ante todo, a su estructura de soporte y la composición. La diferencia de propiedades catalíticas puede ser causada por una transferencia de carga positiva en las partículas de Co en las muestras de metal Co-Al reducido a bajas temperaturas.

**Gabrovskaa, y col.** <sup>[39]</sup>. En esta investigación se evaluó el efecto del contenido de Co en la estructura y en la actividad de materiales tipo hidrotalcita Co-Al como precursores de catalizadores para la oxidación de CO. Estudiaron el efecto de la relación Co<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> en relación atómica, el tratamiento térmico de las muestras y la temperatura de reacción. Las muestras (Co<sup>2+</sup>/ Al<sup>3+</sup>= 0.5; 1.5; 3.0) se sintetizaron por el método de coprecipitación. Además, se preparó un catalizador a base de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> empleando el mismo procedimiento que el compuesto de referencia, con el fin de evaluar el papel de los iones Al<sup>3+</sup> en la estructura.

Las muestras fueron ensayadas por un número de ciclos de calentamiento-enfriamiento durante las pruebas de actividad como un procedimiento para determinar el precursor de catalizador más activo. Se estableció que la estructura similar a hidrotalcita de todas

las muestras no calcinadas había sido completamente destruida durante la reacción de oxidación de CO.

Se encontró que el óxido mixto Co-Al, derivado de la muestra con la carga más alta de cobalto ( $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3,0$ ) presentó la mejor actividad catalítica durante la oxidación de CO incluso después de enfriar a temperatura ambiente. Por el contrario, las muestras con proporciones de  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$  y  $1.5$ , así como el óxido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se desactivan más rápidamente durante los ciclos. Se propuso un esquema hipotético para la activación/desactivación de los catalizadores, el mismo está relacionado con el oxígeno de iones radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  estabilizados por el catión  $\text{Al}^{3+}$  en asociación de cationes con la pareja redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  a través de vacante aniónico.

**Tsai, y col.** <sup>[40]</sup> El objetivo de este trabajo fue investigar las actividades catalíticas de catalizadores de Co soportados en la base sólida de tipo hidrotalcita (HTLc's) en la hidrogenación del CO. La hidrotalcita pre-calcinada, alúmina y óxido de magnesio se emplearon como soportes para fines de comparación. La actividad catalítica fue probada usando un reactor de lecho fijo a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1,8\text{ atm}$ , y  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ . Se encontró que los catalizadores soportados en hidrotalcita mostraron las más altas velocidades de reacción en estado estacionario. También se compararon las actividades de reducción de Co/HTLc's a diferentes temperaturas de reducción (de  $300$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), siendo la reducción en  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  la que presentó la actividad más alta, sin embargo, la selectividad del  $\text{CH}_4$  también se mejoró cuando la temperatura de reducción aumenta. La distribución de productos de Co/HTLc's obedecieron una distribución Anderson-Schulz-Flory. Los valores no se vieron afectados por las diferentes temperaturas de reducción para Co/HTLc's. Los resultados de la caracterización y reactividad sugieren que las propiedades de estabilidad térmica de hidrotalcita, área superficial BET, el tamaño de partícula de Co, la interacción entre el CO y el soporte, y la reducibilidad de Co todos estos parámetros son importantes en el rendimiento catalítico de los catalizadores de

Co para la hidrogenación de CO. El estudio sugiere que las Hidrotalcitas como un soporte de Co son prometedoras para la síntesis de Fischer-Tropsch, ya que da una alta actividad (superior a Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sin la necesidad de un promotor de reducción.

**Yan, y col.** <sup>[41]</sup> Realizaron la preparación, caracterización y aplicación catalítica de compuestos tipo MgCoAl-hidrotalcita, dichos compuestos (MgCoAl-HTLc's) fueron sintetizadas por el método de co-precipitación a pH variable. El efecto de cada factor en la preparación de HTLc's se discutió sistemáticamente, incluyendo los valores de pH, las relaciones molares de Mg<sup>2+</sup> a Co<sup>2+</sup>, las concentraciones de la solución, y la temperatura y el tiempo del tratamiento hidrotérmico. Además, se discutió la descomposición térmica de MgCoAl-HTLc's. Los resultados mostraron que cuando el pH = 7.6 a 8.5 o 5.5 a 6.2, las relaciones atómicas de (Co<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>)/Al<sup>3+</sup> = 2 y Mg<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> que van desde 1,00 hasta 2,00, temperatura y tiempo de tratamiento hidrotérmico siendo 110 °C y 6 horas, MgCoAl-HTLc's fueron los únicos con alta cristalinidad que se pudieron obtener. Cuando la temperatura de calcinación fue de hasta 250 °C, la fase de MgO se detectó que co-existe con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fueron altamente difundidos en los óxidos mixtos derivados. La reacción de síntesis de Benzoina, metil éter con metanol y benzaldehído se emplearon para estudiar la actividad catalítica de MgCoAl-HTLc's. El catalizador mostró una alta actividad y alta estabilidad en la síntesis de éter metílico de Benzoina en la condición factible.

**Landaeta** <sup>[42]</sup>. Trabajó con sólidos tipo hidrotalcitas y espinelas modificadas con metales nobles (Rh, Ru y Pt), estudiando la reacción de reformado seco de metano. Todos los sólidos fueron sintetizados por el método de co-precipitación con urea, variando las proporciones Al/Ni en los sólidos y sustituyendo 1% de Ni por Ru. El método de síntesis generó sólidos con estructura mesoporosa de alta cristalinidad y altas áreas específicas. Los catalizadores tipo hidrotalcita resultaron ser más activos que los catalizadores de referencia y que el sólido comercial. Al modificar la hidrotalcita

incorporándole metales nobles éstos mejoraron la reducibilidad del Ni, mejoró la actividad de los mismos así como la estabilidad del catalizador en la reacción de reformado de metano con CO<sub>2</sub>. De los catalizadores tipo hidrotalcitas modificados con metales nobles, el que fue modificado por Ru generó la menor deposición de carbón y el catalizador con Rh la mayor.

## 4 Objetivos.

---

### 4.1 Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar óxidos precursores tipo hidrotalcitas MgCoAl preparados por el método de co-precipitación, y evaluar su actividad como catalizadores en el proceso GTL en la SFT.

### 4.2 Objetivos Específicos.

- ✓ Estudiar el efecto de la sustitución de iones  $Mg^{2+}$  por iones  $Co^{2+}$  en la estructura tipo hidrotalcita, variando el magnesio original por cobalto en una proporción de 20, 30, 50 y 70% (HT-Co x).
- ✓ Evaluar el comportamiento catalítico de todos los sólidos sintetizados en la reacción de SFT.
- ✓ Promover el mejor sólido HT-Co x con 1% de Ru bajo las mejores condiciones de reacción encontradas para el mejor catalizador de la serie HT-Co x.
- ✓ Sintetizar sólidos de referencia tipo  $Co/Al_2O_3$  y  $Co/MgO$  por el método de humedad incipiente y utilizarlo como catalizadores en el proceso de GTL, en las condiciones de reacción determinadas para el mejor catalizador de la serie HT-Co x.

✓ Caracterizar los sólidos sintetizados, mediante diferentes técnicas físico-químicas como:

- Análisis químico (AA).
- Área específica (BET).
- Difracción de rayos X (DRX).
- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).
- Reducción a temperatura programada (RTP).

## 5 Metodología Experimental.

---

Para el estudio catalítico de óxidos precursores tipo hidrotalcitas MgCoAl en el proceso de GTL se utilizaran tres tipos de sólidos:

1. Óxidos mixtos tipo hidrotalcita MgCoAl empleando la técnica de co-precipitación (HT-Co x).
2. El mejor sólido HT-Co x promovido con 1% de Ru empleando la técnica de co-precipitación..
3. Sólidos de referencia sintetizados por humedad incipiente, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co/MgO. El % de Co correspondió al sólido HT-Co x con mejor comportamiento catalítico.

### 5.1 Síntesis de Catalizadores.

#### 5.1.1 Preparación de los Sólidos tipo hidrotalcita.

La síntesis de los sólidos tipo hidrotalcita se realizó por el método de co-precipitación a pH constante, utilizado por el grupo de investigación de Química de C1 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la UCV <sup>[43]</sup>.

El mismo consiste en preparar dos soluciones:

- ✓ Solución A: la cual contiene  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una relación de  $\text{Al/Al+Mg} = 0,25$ .
- ✓ Solución B: la cual contiene  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con una relación de  $\text{CO}_3/\text{Al+Mg} = 0,666$  y  $\text{OH/Al+Mg} = 2,25$ .

Las soluciones A y B se añaden gota a gota a la misma velocidad (aproximadamente 20 mL/h) durante 4 horas. El pH final = 13. El gel resultante se envejece en una estufa por 22 horas a 80 °C, luego mediante centrifugación se lava hasta que el pH del lavado sea  $\approx 7$ . Posteriormente el sólido resultante se seca a 120 °C por 12 horas y se calcina a 450 °C por 18 horas. Formándose el sólido precursor tipo hidrotalcita.

### 5.1.2 Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita MgCoAl.

Tomando como referencia la composición de la hidrotalcita  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se sustituye, iones  $\text{Mg}^{2+}$  por iones  $\text{Co}^{2+}$ , de acuerdo a la cantidad deseada, manteniendo las relaciones  $\text{Mg+Co/Al} = 3$  y  $\text{Al/Al+Mg+Co} = 0,25$ . Utilizando la metodología de síntesis descrita para la preparación de la hidrotalcita convencional. La sustitución de Mg por Co se realizó sustituyendo el 50% de Mg presente en la hidrotalcita por Co, en proporciones de 20, 30, 50 y 70%, lo que equivale a un contenido de Co nominal de 8,8; 13,2; 21,9; y 30,7%p/p respectivamente.

### **5.1.3 Preparación de los Sólidos de Referencia sintetizados por el método de humedad incipiente.**

El método consistió en adicionar el metal requerido (cobalto) disolviendo la sal precursora en una mínima cantidad de solvente, 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 finalmente calcinarlo a 500 °C por 5 horas.

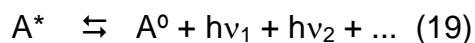
Para determinar el volumen de solvente necesario se realizó un ensayo con una cantidad determinada de soporte, al cual se le agrego agua gota a gota hasta cubrirlo con una película delgada. El volumen de agua medido fue el necesario para la impregnación incipiente.

## **5.2 Caracterización de los sólidos.**

Con la finalidad de comprender los cambios estructurales y texturales de los sólidos y su comportamiento catalítico en el proceso GTL, los sólidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales se describen a continuación:

### **5.2.1 Análisis químico.**

Para el análisis químico de los precursores sintetizados se utilizó la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), la cual se fundamenta en el fenómeno descrito por la ecuación de Planck (Ecuación Nº19).



En donde,  $h$  es la constante de Planck y  $v_1, v_2, v_3\dots$  son las frecuencias de radiación. Esta ecuación muestra que un átomo en estado excitado ( $A^*$ ) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental ( $A^0$ ), emitiendo una serie de radiaciones características ( $v_1, v_2, v_3\dots$ ), para cada uno de los diferentes elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión <sup>[44]</sup>.

Esta medida puede ser realizada tanto en emisión como en absorción atómica y se realizó con el fin de determinar la composición química de los precursores sintetizados.

Los análisis químicos se realizaron con un Equipo ICP Optima 3000 XL de vista axial, marca Perkin Elmer.

### **5.2.2 Área Específica (BET).**

El principio fundamental de la técnica para determinar el área específica se basa en la adsorción física y en los principios de condensación capilar que nos permite obtener información sobre la superficie y la porosidad de un material sólido. La técnica de análisis es simple: una muestra contenida en una celda es dosificada y evacuada a temperaturas criogénicas para posteriormente ser expuesta al análisis bajo una serie de presiones controladas con precisión. Cada aumento gradual de la presión ocasiona que el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie

aumente. A medida que avanza la adsorción en el sólido el espesor de la película adsorbida aumenta, llenándose primero los microporos de la superficie, luego la superficie libre se cubre completamente y finalmente los poros de mayor tamaño se llenan por condensación por parte del gas de análisis <sup>[45]</sup>.

El área de un sólido corresponde a la capacidad que este tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas, que se le hace pasar a dicho sólido en ciertas condiciones. Este será proporcional al número de poros obtenidos en el sólido. Por lo tanto es de suponer que los sólidos microporosos presentaran mayores áreas que los mesoporosos y estos a su vez que los macroporosos y los no porosos.

La técnica de determinación del área se basa en la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmet y Teller), la cual permite determinar la cantidad de moléculas del adsorbato que forma una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta ecuación es la siguiente (Ecuación Nº20): <sup>[46]</sup>

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} * \frac{P}{P_o} \quad (20)$$

En donde:

P: Presión de equilibrio de adsorción

$P_o$ : Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

$V_{\text{ads}}$ : Volumen de gas adsorbido a la presión P.

$V_m$ : Volumen de gas de la monocapa.

C: Constante de adsorción.

Al representar gráficamente  $P/V_{\text{ads}} (P_o - P)$  vs  $P/P_o$  se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $(C-1)/V_m * C$  y su intercepto  $1/(V_m * C)$ . 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 (Ecuación N°21):

$$S = \frac{V_m * A_m * n * 10^{-20}}{m_{cat} * 22400} \quad (21)$$

En donde:

$A_m$ : Superficie cubierta por una molécula adsorbida,  $A_m$  ( $N_2$ )=16,2 $\text{\AA}^2$ .

$n$ : Número de Avogadro, ( $6,02 * 10^{23}$  moléculas/mol).

$S$ : Área específica, ( $\text{m}^2$ ).

$m_{cat}$ : Masa de catalizador, (g).

Para determinar el sistema poroso de cada sólido, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a -196 °C empleando un equipo marca Micromeritics, modelo Tristar 300 V3.0. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C por 8 horas bajo vacío, tal como lo indica la norma ASTM D4222-03.

### 5.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la Ley de Bragg (Ecuación N°22) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la Ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz

difractado es de muy baja intensidad <sup>[47]</sup>. Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, sus electrones son puestos 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 <sup>[44]</sup>.

$$\eta\lambda = 2d\operatorname{Sen}\theta \quad (22)$$

En donde:  $\eta$  es el orden de difracción (número entero),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es la distancia interplanar entre los planos paralelos considerados y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz llamado ángulo de Bragg.

La técnica de difracción de rayos X proporciona información detallada y precisa acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Esta técnica resulta útil en la determinación de las fases presentes en los catalizadores además del grado de pureza, homogeneidad, tamaño de los cristales y su cristalinidad <sup>[45]</sup>.

Esta técnica tiene como propósito estimar el tamaño promedio de las partículas en los sólidos sintetizados a través de la ecuación de Scherrer (Ecuación Nº23), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$D_p = \frac{k\lambda}{B \cdot \operatorname{Cos}\theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (23)$$

En donde:

$D_p$  = diámetro medio de partículas del cristal

$k$  = constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0,9)

$\lambda$  = longitud de onda utilizada

B = anchura del pico a media altura (radianes)  
θ= ángulo a difracción.

La identificación de la fase cristalina de los sólidos se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X para polvos cristalinos marca PANalitycal modelo X'pert pro, provisto de una fuente de Cu que operó a 45 kV y 40 mA. Los patrones de difracción fueron tomados a una velocidad de paso 0,03 °/s en el rango 2θ: 5-90°.

#### **5.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).**

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier es una técnica analítica que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta técnica consiste en obtener los espectros de absorción, emisión y reflexión en la región del infrarrojo, los cuales son el resultado de un cambio neto en el momento dipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación <sup>[48]</sup>. Por medio de este análisis se comprobará si los sólidos sintetizados poseen la estructura tipo hidrotalcita deseada.

Los análisis FTIR se realizaron con un Espectrómetro de Thermo Electron Corporation, Modelo Nicolet 380 FT-IR, con software Omnic.

#### **5.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

Con el propósito de determinar las temperaturas de reducción de los sólidos sintetizados se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada (TPR), los cuales proporcionan información acerca de la reducibilidad de la especies contenidas en los catalizadores, así como los cambios en los estados de oxidación

de los metales presentes. Adicionalmente ofrecen información útil para determinar las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los diferentes precursores, sus fases y la interacción con el soporte. Esta metodología permite optimizar las condiciones de pre-tratamiento de los catalizadores.

Esta técnica se fundamenta en la medida del consumo de hidrógeno (o del gas reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando esta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla hidrógeno-gas inerte como agente reductor, lo que hace posible las medidas del consumo de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica <sup>[45]</sup>.

El principio de funcionamiento de un equipo de TPR es simple; una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) se purifica para eliminar trazas de oxígeno y agua. El flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del porta muestra el cual se encuentra dentro de un horno con un programador de temperatura. El agua producida durante la reducción se retiene a la salida del porta muestra mediante el uso de un tamiz molecular que permite atrapar la humedad. Finalmente este gas pasa por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa seleccionado de temperatura, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de las especies presentes en la muestra, se produce un consumo de hidrógeno registrado por el detector en forma de una señal eléctrica, conjuntamente con el valor de la temperatura, obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno vs temperatura. Los máximos obtenidos en la curva de reducción representarán procesos de reducción caracterizados por una temperatura y el área bajo la curva de reducción será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión <sup>[44]</sup>.

Los análisis TPR se realizaron con un equipo Termo Quest CE Instruments modelo TPDRO 1100. Para esto se usó una muestra de 100mg de catalizador a través de la cual se hizo pasar una mezcla 10% vol. de H<sub>2</sub> en argón a 20 mL/min con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C.

### 5.3 Pruebas Catalíticas.

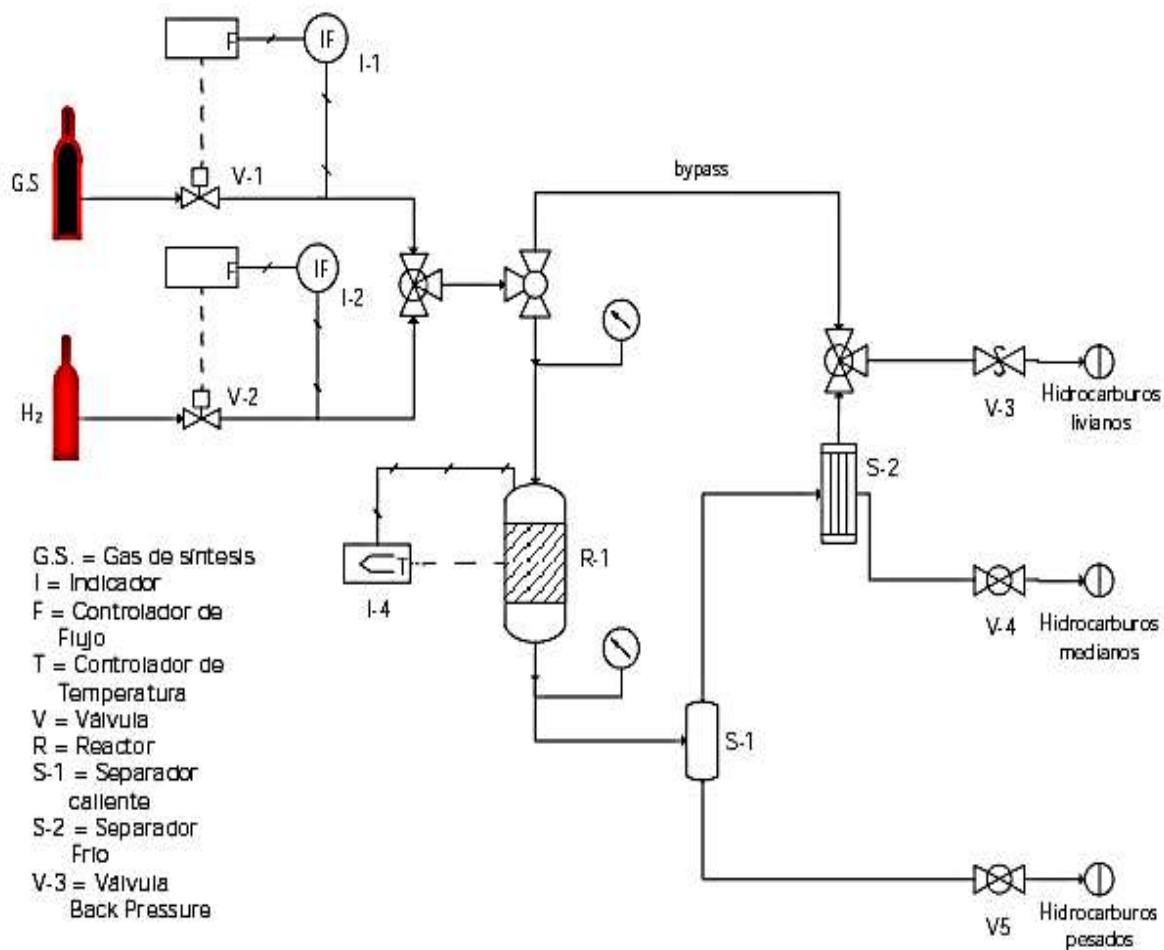
Los ensayos catalíticos se realizaron en un sistema de flujo continuo el cual consiste de un reactor de acero inoxidable de lecho fijo de 30 cm de largo y diámetro interno de 0,95 cm. Los ensayos se realizaron a 250 °C y 300 psi, con una relación H<sub>2</sub> /CO = 2.

La duración de cada ensayo se efectuó por  $\approx$  150 horas hasta llegar al estado estacionario. En la Figura 10 se muestra el diagrama de flujo del sistema de reacción, el cual consta de una entrada de hidrógeno y otra de gas de síntesis. La reducción/activación del catalizador previo al inicio de la reacción, se llevó a cabo mediante el uso de hidrógeno.

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 250 °C. 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 150 °C, donde se condensan los hidrocarburos pesados. Los productos que no condensan en el S-1 pasan a un separador frío S-2 que se encuentra a 0 °C, donde se 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<sub>2</sub> 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).



**Figura 10:** Diagrama de flujo de procesos del montaje para la Síntesis Fischer – Tropsch.

## 6 Resultados y Discusión.

---

### 6.1 Síntesis de los precursores catalíticos.

### 6.2 Efecto de la sustitución de iones $Mg^{2+}$ por iones $Co^{2+}$ en el óxido de tipo hidrotalcita.

Con la finalidad de estudiar el efecto de la sustitución de Mg por Co en el óxido tipo hidrotalcita, los sólidos sintetizados se prepararon con una concentración de Co nominal variable.

**Tabla 5: Sólidos tipo HT-Co x sintetizados.**

Sólido	Método de preparación	Efecto
HT-Co 20	Método de co-precipitación.	Efecto del contenido de Co en los catalizadores.
HT-Co 30		
HT-Co 50		
HT-Co 70		

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas y ensayos catalíticos realizados a los sólidos sintetizados.

### 6.2.1 Caracterización de los sólidos.

### 6.2.2 Análisis Químico.

Se utilizó la siguiente nomenclatura para indicar el tipo de catalizador: <sup>a</sup>HT-Co x para las hidrotalcitas sin ningún tipo de tratamiento y <sup>b</sup>HT-Co x para las hidrotalcitas calcinadas, el valor de x corresponderá al contenido de Mg sustituido por Co.

En la Tabla 6 se muestran los contenidos de cobalto (%p/p) presentes en los sólidos sintetizados, determinados por análisis químico.

**Tabla 6: Análisis químico de los sólidos tipo HT-Co x sintetizados.**

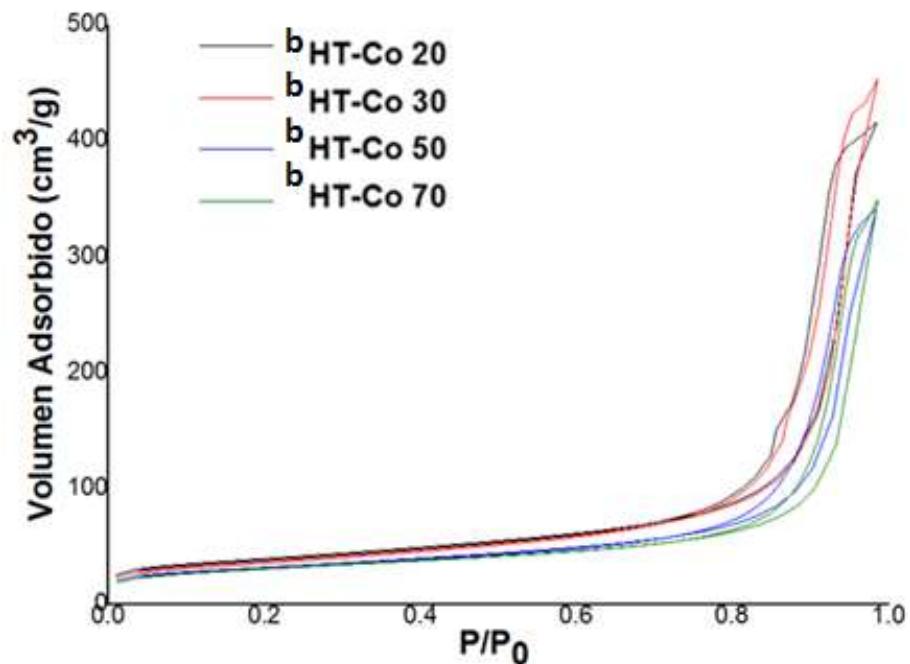
Sólido	Co (%p/p) Valor Nominal	Co (%p/p) ± 0,8 Valor Real
<sup>a</sup> HT-Co 20	8,8	9,3
<sup>a</sup> HT-Co 30	13,2	13,8
<sup>a</sup> HT-Co 50	21,9	21,6
<sup>a</sup> HT-Co 70	30,7	28,8

Se observa una incorporación de Co cercana al valor nominal en todos los sólidos sintetizados, con una pequeña tendencia hacia la disminución del contenido metálico cuando se incrementa la cantidad de cobalto en los óxidos tipo hidrotalcita. Las pequeñas diferencias entre los valores nominales, corresponden a errores asociados a la manipulación experimental, y los valores por defectos pudieran estar asociados a perdida de Co que no forma parte de la estructura de la hidrotalcita y se perdió en los líquidos de lavado. Se utilizó  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como sal precursora para todos los sólidos sintetizados.

### 6.2.3 Área Específica (BET).

Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas a partir de los análisis BET se muestran en la Figura 11. Según la clasificación IUPAC, las formas de las isotermas de adsorción de  $N_2$  de los sólidos tipo hidrotalcita se pueden asignar a la isoterma tipo IV, este tipo de isoterma tiene un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, con la diferencia que en esta, la condensación ocurre a presiones relativas más bajas (presiones relativas intermedias). Las isotermas tipo IV representan sólidos mesoporosos, en los cuales la isoterma de desorción no sigue el mismo camino que la isoterma de adsorción. A este fenómeno se le da el nombre de histéresis. El fenómeno de histéresis está ligado a dos causas fundamentales, la primera es que durante la adsorción, la cavidad del poro es la que rige dicho fenómeno, es decir, el llenado por capas, ocurre la formación de la primera capa, luego la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas en los poros. La desorción, por lo contrario, está controlada por el tamaño de la boca o entrada del poro, mientras más pequeña es la entrada del poro mayor es la histéresis, debido a que es necesario romper el menisco que se forma al condensarse el gas en los poros. El nitrógeno condensado (mojante) forma un menisco con un ángulo de contacto cercano a cero. Al disminuir la presión durante la desorción, éste ángulo de contacto se ve distorsionado hacia valores mayores que cero, y sigue así hasta la ruptura del menisco, es entonces que el líquido adsorbido se desorbe completamente. Todo esto hace que el fenómeno de adsorción difiera del fenómeno de desorción, y explica la formación de la histéresis, que representa sólidos mesoporosos, con histéresis H1. Este tipo de histéresis es característica de partículas atravesadas por canales cilíndricos o agregados (conjunto de partículas sueltas, no consolidadas) o aglomerados (conjunto rígido de partículas consolidadas) de partículas esféricas, los poros poseen forma y tamaño uniforme para este tipo de histéresis. Este lazo de histéresis puede ser originado por los espacios entre partículas dado que esta ocurre a  $P/P_0$  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 [49] [50].



**Figura 11: Isotermas de Adsorción de los sólidos tipo hidrotalcita calcinados.**

Los valores de área específica determinados por el método BET, el diámetro y el volumen de poro para los sólidos se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7: Área específica BET, diámetro de poro y volumen de poro de los sólidos tipo HT-Co x calcinados.**

Sólido	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
<sup>b</sup> HT-Co 20	225	13,01	0,75
<sup>b</sup> HT-Co 30	221	13,42	0,72
<sup>b</sup> HT-Co 50	158	15,74	0,62
<sup>b</sup> HT-Co 70	132	18,09	0,59

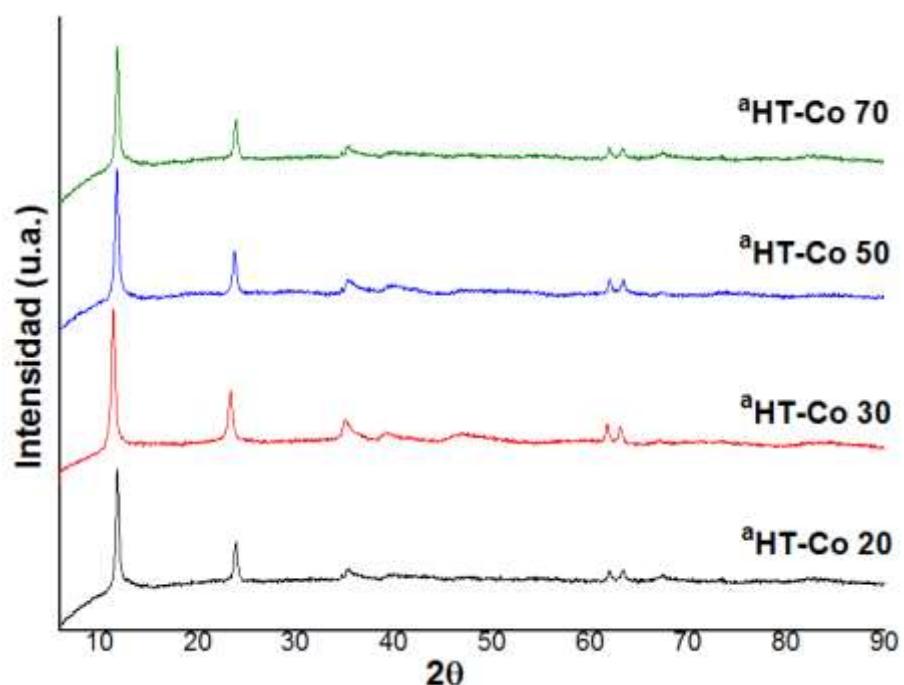
Todos los sólidos presentan áreas específicas, volúmenes de poro y diámetro de poro en el orden de lo esperado para sistemas mesoporosos.

Se puede observar que el área específica y el volumen de poro de los sólidos disminuyen de forma constante, mientras que el diámetro de poro aumenta al incrementar el contenido de Co en la estructura, indicando que las propiedades texturales de los sólidos sintetizados guardan una estrecha relación con el contenido de Co.

Al incorporar el Co en mayores proporciones, el área específica del sólido se reduce considerablemente, debido al colapso parcial de la estructura del óxido tipo hidrotalcita en el proceso de calcinación y al bloqueo de los poros del material residual MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se quedan soportados los átomos de Co, los cuales se introducen en los poros bloqueándolos, lo que se confirma con la disminución observada en el volumen de poros (Tabla 7).

#### 6.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis de difracción por rayos X para los sólidos fue realizado con dos objetivos primordiales, identificación de las fases presentes y determinación del tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer. La Figura 12 muestra los difractogramas tomados a los sólidos sintetizados frescos ( ${}^a\text{HT-Co } x$ ).



**Figura 12:** DRX de los sólidos sintetizados frescos ( ${}^a\text{HT-Co } x$ ).

Se observa que los cuatro sólidos de la serie  ${}^a\text{HT-Co } x$  muestran difractogramas similares, independientemente del contenido de cobalto. Los difractogramas muestran 7 bandas de reflexión, a ángulos  $2\theta$  iguales en todos los casos, 5 bandas de reflexión agudas y simétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $11,74^\circ$ ;  $23,38^\circ$ ;  $34,69^\circ$ ;  $60,66^\circ$  y  $61,93^\circ$ ; y 2 bandas anchas y asimétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $39,04^\circ$  y  $46,33^\circ$ , característico de una fase bien cristalizada de compuestos tipo hidrotalcita

(ficha JPDS N°702-151), en concordancia con los análisis reportados por Fonseca y Moreira <sup>[35]</sup>.

La forma de las bandas a ángulos  $2\theta$ : 39,04° y 46,33° corresponden a la difracción de planos que involucran a las especies de agua y carbonatos de la intercapa, la cual es desordenada.

No se observan fases aisladas de hidróxidos de Co, Mg o Al, lo que sugiere que el cobalto se ha incorporado de forma homogénea en las capas de hidróxidos de la hidrotalcita.

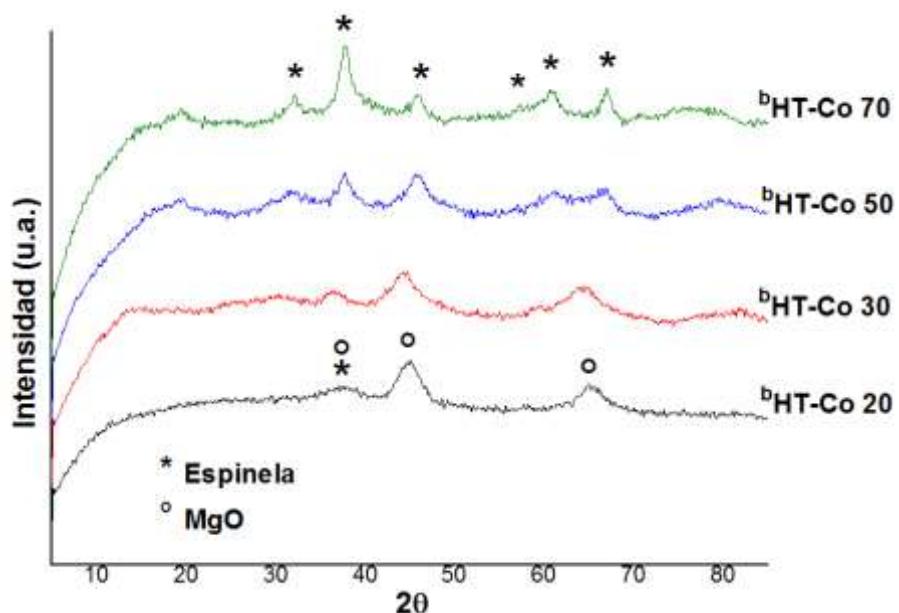
También se pudo determinar el tamaño de partícula a partir de los análisis de difracción de rayos X mediante la ecuación de Scherrer, utilizando la señal más intensa a  $2\theta$ : 11,74°, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 8.

**Tabla 8: Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para sólidos tipo HT-Co x frescos.**

Sólido	Diámetro de partícula (nm)
<sup>a</sup> HT-Co 20	13
<sup>a</sup> HT-Co 30	11
<sup>a</sup> HT-Co 50	9
<sup>a</sup> HT-Co 70	7

Se puede observar que los valores obtenidos están en la escala nanométrica para todos los sólidos sintetizados y que el sólido con un menor tamaño de poro mostró también el menor tamaño de partícula.

La Figura 13 muestra los difractogramas tomados a los sólidos luego de ser calcinados ( $^b\text{HT-Co } x$ ).



**Figura 13:** DRX de los sólidos luego de ser calcinados ( $^b\text{HT-Co } x$ ).

En general, todos los sólidos analizados luego de su calcinación muestran un cambio en el patrón de difracción en comparación con los sólidos frescos, se observa que las bandas son menos intensas y más anchas que las hidrotalcitas originales, lo cual corrobora la destrucción del precursor hidrotalcita para formar una mezcla de óxidos binarios menos cristalinos que las fases hidrotalcitas.

La sustitución gradual de Mg por Co en las hidrotalcitas conduce a cambios de fase significativas de los óxidos resultantes. Se puede observar que para el sólido  $^b\text{HT-Co 20}$  con menor contenido de Co, se evidencian tres bandas con ángulos  $2\theta$  alrededor de  $37.61^\circ$ ,  $45.16^\circ$  y  $65.30^\circ$ , que pueden atribuirse a la formación de la fase de MgO (ficha JPDS N°431-022).

Para los sólidos <sup>b</sup>HT-Co 30 y <sup>b</sup>HT-Co 50, se observan las fases mixtas de MgO y espinelas en los cuales, como es de esperar, la intensidad de difracción de MgO disminuye al ir aumentando la cantidad de Co en la estructura. Dicho comportamiento es frecuentemente observado en los precursores tipo hidrotalcita como ha sido reportado por Zheng y colaboradores <sup>[51]</sup>.

Para el sólido <sup>b</sup>HT-Co 70 con mayor contenido de Co, las bandas de difracción significativas con ángulos  $2\theta$  iguales a: 31,12°; 36,74°; 45,83°; 56,73°; 59,84° y 65,31° pueden ser asignadas a las estructuras de espinelas  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  (ficha JPDs N°380-814),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (ficha JPDs N°822-246) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ficha JPDs N°742-120). Resulta difícil identificar las diferencias entre las estructuras de las espinelas a partir de los datos de rayos X debido a la similitud en sus estructuras, y la baja resolución de los datos de difracción obtenidos, debido a que el material se vuelve amorfo luego de ser calcinado, lo que origina bandas de difracción anchas y asimétricas.

La agudización y el estrechamiento de las bandas revela que los tamaños de las partículas de los óxidos resultantes se hacen más grandes al aumentar el contenido de cobalto en la estructura de los sólidos sintetizados, indicando que el aumento en la cantidad de cobalto es también el responsable de la formación de las fases de espinela y el crecimiento de los cristales de los óxidos mixtos. La Tabla 9 muestra los diámetros de partícula calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

**Tabla 9: Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para sólidos tipo HT-Co x calcinados.**

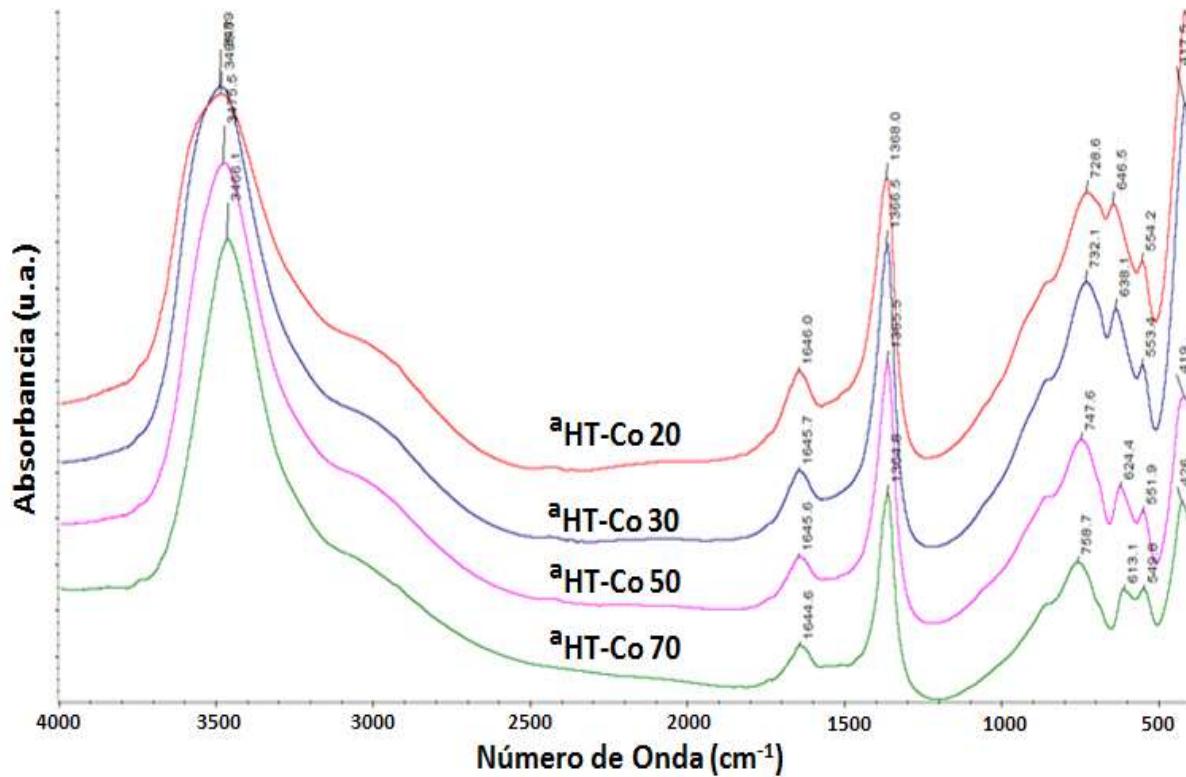
Sólido	Diámetro de partícula (nm)
<sup>b</sup> HT-Co 20	15
<sup>b</sup> HT-Co 30	16
<sup>b</sup> HT-Co 50	18
<sup>b</sup> HT-Co 70	20

Se observa que el aumento del contenido de cobalto en los sólidos calcinados conduce a la sinterización en la estructura de los sólidos, lo cual conduce al crecimiento de las partículas de los mismos.

Combinando esta información con los análisis BET, se puede concluir que el aumento del contenido de cobalto en los sólidos sintetizados promueve la formación de las fases de espinela y reduce tanto el área específica como los volúmenes de poro de los sólidos.

### 6.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

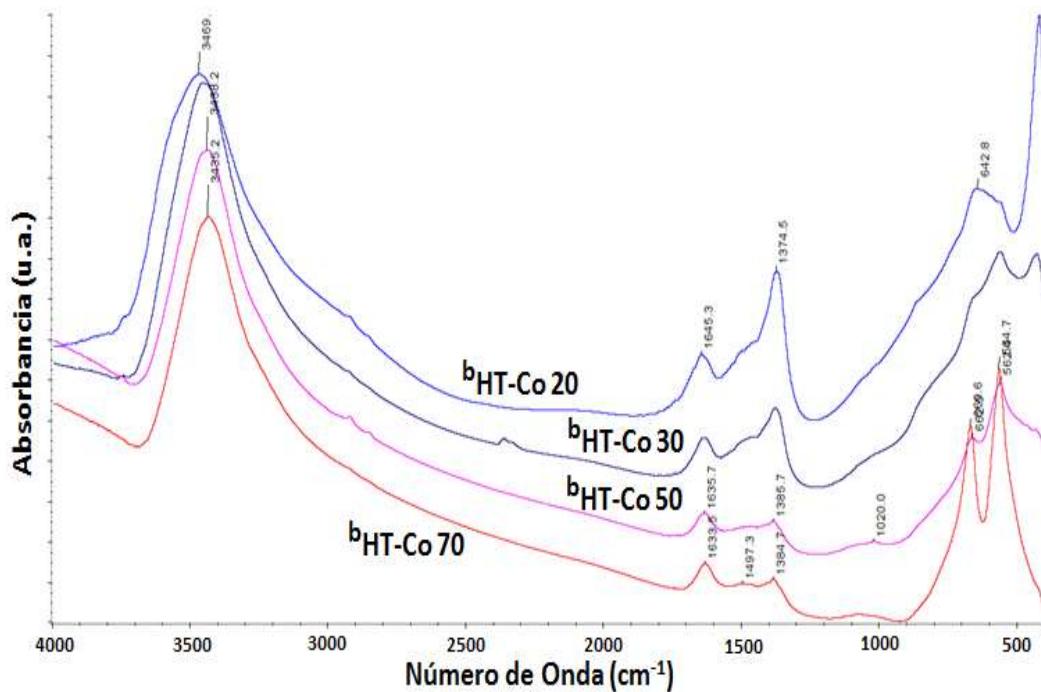
Los espectros de FTIR de los sólidos sintetizados frescos y calcinados, dispersados en pastillas de KBr, se analizaron para determinar la composición de fases presentes en los mismos, los cuales pueden observarse en las Figuras 14 y 15.



**Figura 14: Espectros FTIR de hidrotalcitas frescas (<sup>a</sup>HT-Co x).**

Los espectros de los sólidos frescos evidencian la presencia de la fase de una estructura tipo hidrotalcita, las bandas de absorción ubicadas entre 350-600 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones de la red de cationes, entre 620-635 cm<sup>-1</sup> y 660-680 cm<sup>-1</sup> se observan vibraciones características de Me<sup>2+</sup>-Al-OH, mientras que las vibraciones de los grupos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en las hidrotalcitas están registradas en 620-635 cm<sup>-1</sup> (v4) y 1350-1420 cm<sup>-1</sup> (v3).

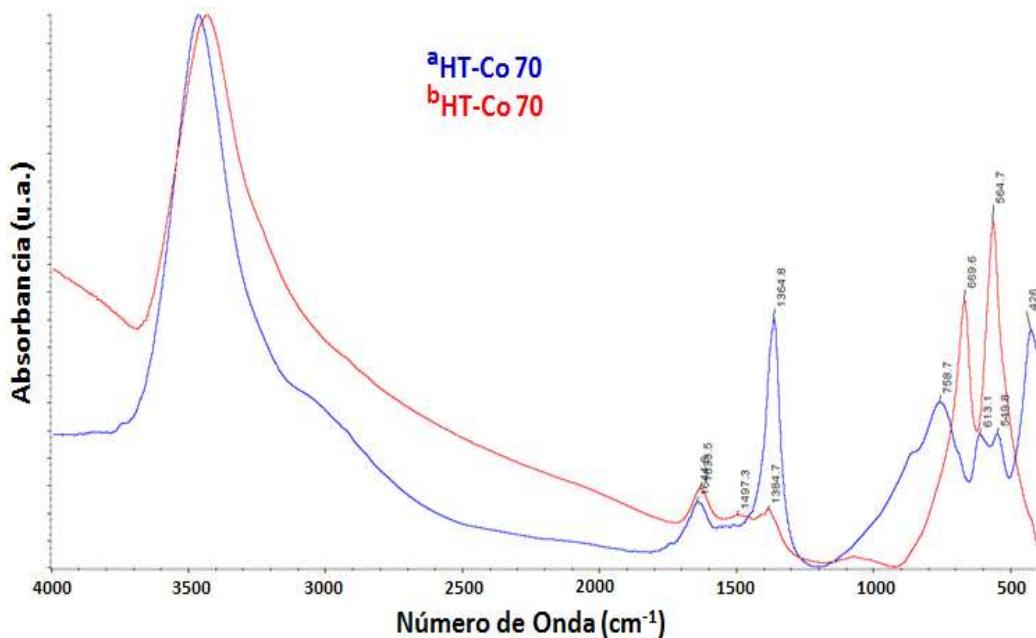
Bandas alrededor de 1617 cm<sup>-1</sup> o 1629 cm<sup>-1</sup> pertenecen a vibraciones de moléculas de H<sub>2</sub>O, las bandas de absorción típicas del anión nitrato presente en la región de capa interlaminar de las hidrotalcitas se registran alrededor de 1360 cm<sup>-1</sup>, y las bandas anchas observadas a 3400 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al modo de estiramiento de los grupos hidroxilo.



**Figura 15:** Espectros FTIR de hidrotalcitas calcinadas (<sup>b</sup>HT-Co x).

Los espectros FTIR de las hidrotalcitas calcinadas cambian debido a la destrucción de dicha fase y la formación de fases de óxidos mixtos, se observa la desaparición de la banda característica del anión nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ), y la aparición de nuevas bandas de absorción típicas de la fase tipo espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $667\text{ cm}^{-1}$  y  $566\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se hacen más agudas al ir incorporando mayor cantidad de Co en las hidrotalcitas. Las bandas alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  en este caso corresponden a la absorción de  $\text{H}_2\text{O}$  del medio ambiente por parte de los sólidos.

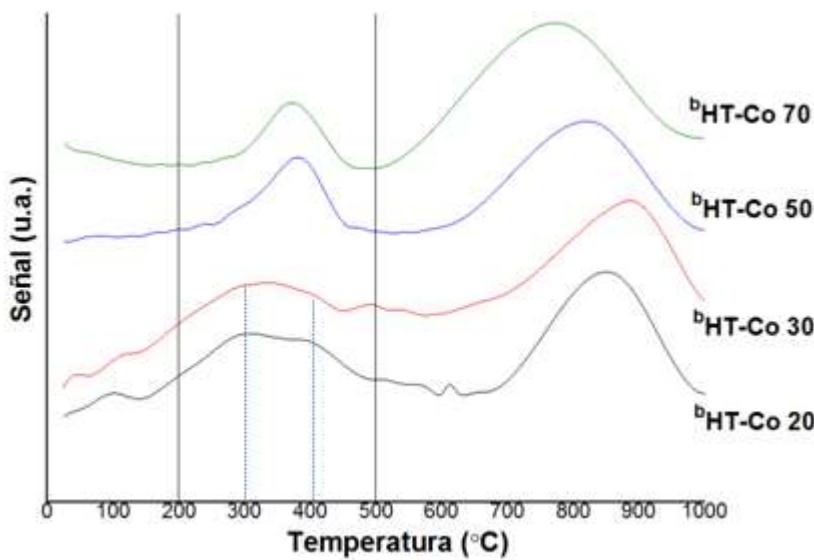
En la Figura 16 se comparan los espectros de absorción FTIR de la muestra fresca y calcinada correspondiente al sólido HT-Co 70. Se evidencia principalmente la desaparición de la banda correspondiente al anión nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) y la formación de las bandas correspondientes a las fases de espinelas ( $667\text{ cm}^{-1}$  y  $566\text{ cm}^{-1}$ ). Este tipo de comportamiento es común en los precursores como ha sido previamente reportado por Di Fronzo A. y colaboradores <sup>[37]</sup>.



**Figura 16:** Comparación de espectros FTIR de HT-Co 70, <sup>a</sup>HT-Co 70 sólido fresco y <sup>b</sup>HT-Co 70 sólido calcinado.

### 6.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

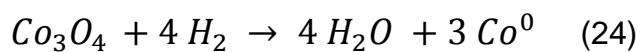
La fase activa de los catalizadores sintetizados para la SFT es el cobalto metálico, dicho metal se encuentra coordinado a grupos hidroxilos formando láminas bidimensionales en su forma iónica ( $\text{Co}^{2+}$ ) dentro de la estructura del precursor tipo hidrotalcita, por lo cual con el fin de obtener catalizadores activos para la reacción en el proceso GTL es necesario un proceso de reducción para formar las partículas metálicas de cobalto en dichos sólidos. Se realizó el análisis de reducción a temperatura programada para evaluar las condiciones de activación de los sólidos sintetizados. En la Figura 17 se muestran los perfiles de TPR de los sólidos en estudio.



**Figura 17:** Perfiles de TPR de los sólidos en estudio tipo <sup>b</sup>HT-Co x.

Todos los catalizadores presentan dos regiones de reducción, Región I entre 200 y 500 °C y Región II entre 500 y 1000 °C. La primera reducción a temperaturas más bajas representa la reducción de la fase tipo espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mientras que la segunda a temperaturas mayores indica la presencia de óxidos mixtos tipo espinela  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , difícilmente reducibles que se forman durante el tratamiento térmico de las muestras.

El perfil de reducción de la fase tipo espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la Región I corresponde a la reducción de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co}_2\text{O}_3$  a  $\text{CoO}$ ) y  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  ( $\text{CoO}$  a  $\text{Co}$ ), las cuales deberían aparecer como dos bandas; sin embargo, estas se solapan al incrementar el contenido de Co. El proceso total de la reducción se ve reflejado en la Ecuación N°24.



Álvarez y colaboradores <sup>[52]</sup>, reportaron que estas dos bandas están bien separadas para muestras con pequeño tamaño de partículas, mientras que al aumentar el tamaño de partícula hace que el solapamiento de las dos etapas de reducción se lleve a cabo y se observe una sola reducción con una temperatura mayor.

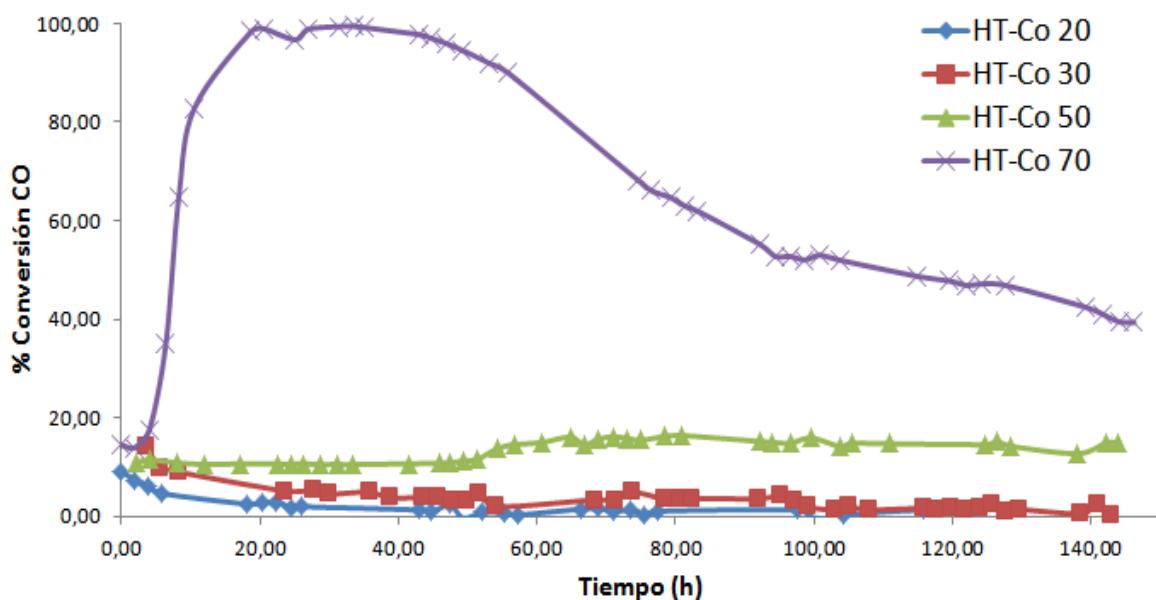
Similarmente, en los sólidos estudiados en esta investigación, al aumentar la presencia de Co aumenta el tamaño de las partículas de los sólidos y se observa la formación de una única banda de reducción en la Región I.

Se observa que al unirse las dos bandas, el máximo de reducción se desplaza ligeramente a una temperatura menor, lo que es de esperar ya que si el tamaño de partícula aumenta la reducción es más fácil, ya que la interacción Co-soporte es menor.

El perfil de reducción a temperaturas mayores de 500 °C en la Región II se debe principalmente a la reducción de óxidos mixtos tipo espinela más voluminosas, como por ejemplo  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , al igual que lo observado en la Región I en este régimen de reducción se observa una disminución gradual en la temperatura máxima de reducción con el aumento en la cantidad de Co, el aumento de la dificultad de reducción de los sólidos con menor contenido de cobalto se atribuye al menor tamaño de partícula que produce una mayor interacción del Co en la matriz de óxido, lo que inhibe la reducción del  $\text{Co}^{2+}$  por parte del  $\text{H}_2$ , y por lo tanto retrasa su reducción.

### 6.2.7 Prueba Catalítica de los sólidos tipo HT-Co x calcinados.

En la Figura 18 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para los sólidos de la serie HT-Co x, estudiados en la reacción de la Síntesis de Fischer – Tropsch en el proceso GTL.



**Figura 18:** Evolución de la conversión con el tiempo para sólidos HT-Co x a 250 °C y 300 psi, con una relación H<sub>2</sub> /CO = 2.

Para los sólidos con menor contenido de cobalto (HT-Co 20 y HT-Co 30) se observa una conversión inicial de CO entre 9-14% seguida de una desactivación gradual de los mismos con el tiempo de reacción. Esta desactivación se atribuye al bajo contenido de fase activa presente en los sólidos (Co metálico), aunado a diferentes factores tales como la sinterización de las partículas del metal y la reoxidación bajo el ambiente hidrotérmico generado durante el proceso de reacción. Sin embargo, no se descarta la existencia de efectos difusionales debido a la condensación de

productos y al llenado progresivo de los poros del catalizador con los hidrocarburos generados en la reacción.

Esta desactivación pudo deberse también a la formación de coque en la superficie de los sólidos, lo que pudo haber afectado el rendimiento de la reacción por deposición de dichos sólidos sobre las especies metálicas de cobalto. Se observa que al incrementar la cantidad de cobalto en la estructuras de las hidrotalcitas aumenta la conversión de CO en la reacción. Para el catalizador HT-Co 50 se observa una mayor conversión, la cual se mantiene a lo largo de la reacción luego de alcanzar su estado estacionario, aún cuando la conversión obtenida es baja.

El catalizador HT-Co 70 (Figura 18) muestra una actividad catalítica inicial similar a los otros sólidos, la cual se incrementa con el tiempo, alcanzando su mayor valor a las 18 horas y se mantiene por un período de aproximadamente 50 horas de reacción. Este comportamiento se atribuye al hecho de que inicialmente la reducción del Co no es completa y dado que el ambiente de reacción (CO+H<sub>2</sub>) es reductor, parte de la conversión observada se debe a su utilización para reducir el Co.

La desactivación del catalizador ocurre gradualmente hasta alcanzar un valor de 40% al cabo de 150 horas de reacción. Los factores que causan la desactivación de este catalizador son similares a los descritos previamente para los sólidos con menor contenido de Co (HT-Co 20 y HT-Co 30), sinterización de las partículas metálicas, reoxidación del metal, la deposición de carbón sobre los sitios activos, y/o llenado de los poros del sólido por parte de las parafinas formadas en la reacción, lo que trae como consecuencia la disminución de la difusión de los reactivos (CO y H<sub>2</sub>) al “bulk” del catalizador, de igual forma al terminar el tiempo propuesto de 150 horas de reacción dicho catalizador mostro la mayor conversión de CO.

En la Tabla 10 se muestran los resultados de conversión y la distribución de productos en la fase gaseosa obtenida para los sólidos tipo hidrotalcita estudiados.

**Tabla 10: Conversión y distribución de productos en la fase gaseosa obtenida para los sólidos de la serie HT-Co x.**

Sólido	XCO	%SCO <sub>2</sub>	%SCH <sub>4</sub>	%SC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	%SC <sub>5+</sub>
HT-Co 20	2	2	15	23	60
HT-Co 30	5	4	22	32	42
HT-Co 50	15	7	30	32	31
HT-Co 70	65	14	39	25	22

T= 250 °C, P= 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

En la Tabla 10 se observa que el sólido HT-Co 20, con menor cantidad de Co en su estructura y menor tamaño de poro de la serie HT-Co x, presenta una menor selectividad hacia el metano y se favorece la formación de C<sub>5+</sub>. Este resultado puede explicarse debido a que el sólido al presentar un tamaño de partícula menor posee una mayor dispersión de la fase metálica, lo cual genera una alta carga metálica, favoreciendo la interacción de los monómeros CH<sub>x</sub>, lo que permite que se lleve a cabo un mayor crecimiento de la cadena.

En la Tabla 11 se muestra la distribución en la fracción líquida recolectada.

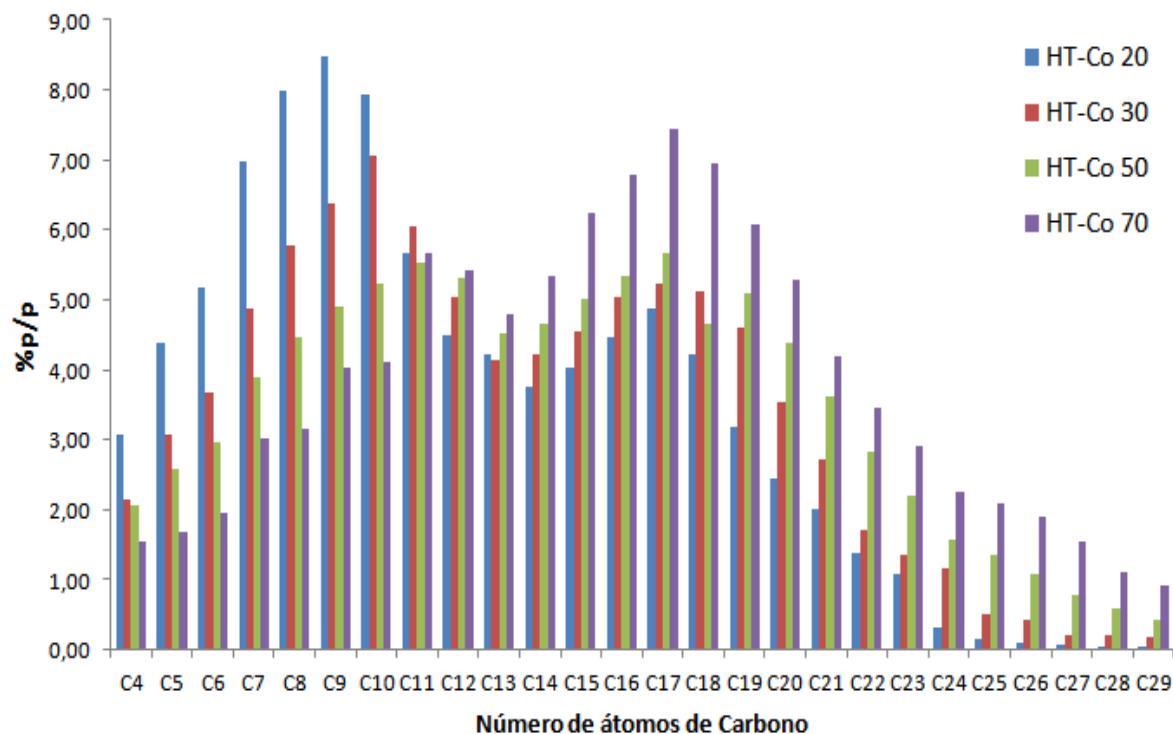
**Tabla 11: Distribución de productos en la fracción líquida obtenida para los sólidos de la serie HT-Co x.**

Sólido	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> Gasolina	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub> Diesel	C <sub>19+</sub> Hidrocarburos pesados
HT-Co 20	41	36	11
HT-Co 30	31	40	17
HT-Co 50	24	41	24
HT-Co 70	18	49	32

T= 250 °C, P= 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

Se puede observar que la distribución de los productos líquidos varía de manera importante con el tamaño de poro del catalizador, al ser mayor el contenido de cobalto el tamaño de poro aumenta y se observa un aumento en la selectividad de los productos más pesados. Esta tendencia pareciera contradictoria con los resultados obtenidos en la Tabla 10, donde se observa que la selectividad hacia los C<sub>5+</sub> va disminuyendo al aumentar el tamaño de poro de los catalizadores, pero esto se puede relacionar con la capacidad de los productos líquidos (que no son compresibles) de crecer en el interior de un poro de espacio limitado, con menor tamaño de poro, ya que un mayor diámetro de poro favorece un mayor crecimiento de los hidrocarburos dentro del mismo y de esta forma incrementa la selectividad de productos con mayor peso molecular, especialmente la fracción de diésel, producto de mayor interés en el proceso GTL.

La Figura 19 muestra en forma gráfica la distribución de productos obtenida en la fracción líquida recolectada.



**Figura 19: Comparación de los productos en la fracción líquida recolectada de la serie HT-Co x a 250 °C y 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.**

Se observa que la distribución de productos se desplaza hacia la obtención de hidrocarburos más pesados al incrementar el tamaño de poro del catalizador, este resultado como se dijo anteriormente indica que el crecimiento de la cadena está fuertemente influenciado por el tamaño de poro del catalizador en estudio, un tamaño de poro pequeño pareciera limitar el crecimiento polimérico de la cadena lo cual favorece la obtención de productos con un menor peso molecular, como se observa con el catalizador HT-Co 20, el cual posee la menor cantidad de Co en su estructura.

A partir de los resultados obtenidos se calculó el parámetro de crecimiento de cadena alfa, el cual depende del catalizador y de las condiciones de reacción

(temperatura, presión y composición del gas). Dichos resultados pueden observarse en la Tabla 12.

**Tabla 12: Parámetro de Crecimiento de Cadena (alfa) para los sólidos de la serie HT-Co x.**

Sólido	Parámetro alfa
HT-Co 20	0,74
HT-Co 30	0,75
HT-Co 50	0,79
HT-Co 70	0,80

Todos los catalizadores estudiados de la serie HT-Co presentaron valores del parámetro  $\alpha$  dentro del rango reportado para catalizadores a base de cobalto. Dry y colaboradores <sup>[53]</sup> reportaron rangos típicos de los valores de  $\alpha$  para diferentes metales, siendo el del cobalto entre 0,70-0,80.

Se observa (Tabla 12) cómo el parámetro  $\alpha$  aumenta al incrementar el tamaño de poro del catalizador. Este resultado indica que, para los sólidos estudiados, la síntesis de hidrocarburos vía SFT en el proceso GTL sigue una distribución Anderson-Schulz-Flory (ASF).

Dado que el sólido HT-Co 70 mostró el mejor comportamiento catalítico, se procedió a promoverlo con 1% de Ru, para estudiarlo en la SFT en el proceso GTL, evaluar su actividad catalítica y evaluar el efecto del promotor.

### 6.3 Efecto del promotor en el óxido tipo HT-Co x con mejor actividad catalítica, y comparación con sólidos de referencia.

El sólido tipo hidrotalcita se preparó con una concentración nominal de Co igual a la del sólido con mejor actividad catalítica, HT-Co 70 de la serie HT-Co x, sustituyendo 1%p/p de Mg por Ru para estudiar el efecto del promotor. Se utilizó la siguiente nomenclatura para indicar el tipo de catalizador: <sup>a</sup>HT-Co 70 (1%Ru) para la hidrotalcita sin ningún tipo de tratamiento, <sup>b</sup>HT-Co 70 (1%Ru) para la hidrotalcita calcinada y <sup>r</sup>HT-Co 70 (1%Ru) para la hidrotalcita reducida.

Los sólidos de referencia fueron sintetizados empleando una concentración nominal de Co de 30,7%p/p, similar a la del sólido con mejor actividad catalítica de la serie HT-Co x, para la impregnación de los soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ ).

**Tabla 13: Sólidos sintetizados (sólido promovido y sólidos de referencia).**

Sólido	Método de preparación
HT-Co 70 (1%Ru)	Método de co-precipitación.
Co(30%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Método de humedad incipiente.
Co(30%)/ $\text{MgO}$	

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas y ensayos catalíticos realizados a los sólidos sintetizados.

### 6.3.1 Caracterización de los sólidos.

### 6.3.2 Análisis Químico.

En la Tabla 14 se muestran los contenidos (%p/p) determinados por el análisis químico de Cobalto presente en los sólidos sintetizados.

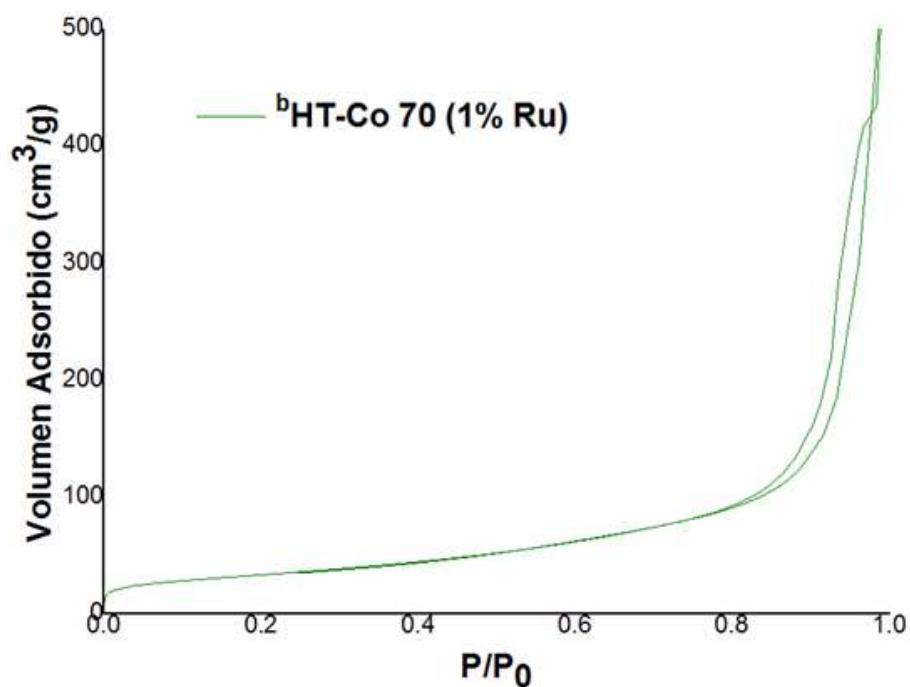
**Tabla 14: Análisis químico de los sólidos (sólido promovido y sólidos de referencia).**

Sólido	Co (%p/p) Valor Nominal	Co (%p/p) $\pm 0,8$ Valor Real
<sup>a</sup> HT-Co 70 (1%Ru)	30,7	30,0
<sup>a</sup> Co(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,7	23,5
<sup>a</sup> Co(30%)/MgO	30,7	19,0

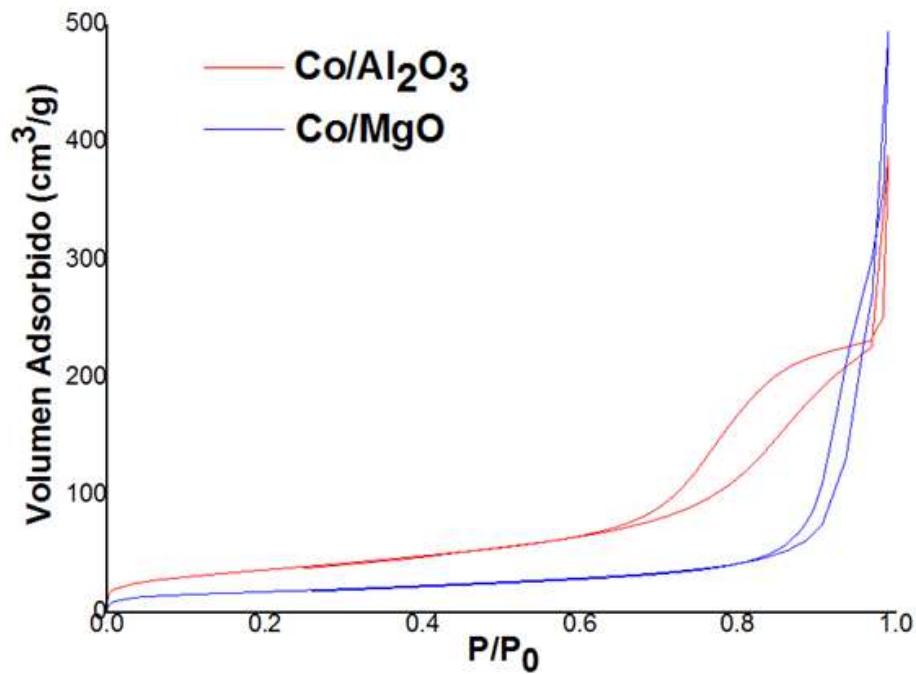
Para el sólido sintetizado por el método de co-precipitación se observa una incorporación de Co cercana al valor nominal, al igual que los sólidos sintetizados en la serie HT-Co x, la proporción del Co en dicha estructura fue mayor en comparación con los sólidos sintetizados por el método de humedad incipiente, esto pudiéndose deber a que la metodología utilizada para la preparación de los sólidos por humedad incipiente se llevó a cabo mediante una sola impregnación con secado y calcinación, lo cual probablemente no permitió una incorporación total del cobalto añadido sobre el soporte. De igual forma la sal precursora de Co utilizada para estos catalizadores fue Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

### 6.3.3 Propiedades Texturales.

En las Figuras 20 y 21 se muestran las isotermas de adsorción-desorción obtenidas a partir del análisis BET para los sólidos en estudio. Para los sólidos tipo hidrotalcita promovido con 1% de Ru y Co soportado sobre óxido de magnesio se obtuvo una isoterma de adsorción de  $N_2$  de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos con histéresis tipo H1. El sólido Co soportado sobre alúmina presento de igual forma una isoterma de tipo IV, por lo cual sigue siendo un sólido mesoporoso, pero con histéresis H2, este tipo de histéresis se atribuye a la presencia de poros de cuello cerrado y partículas con una amplia distribución de tamaños de poro.



**Figura 20:** Isoterma de Adsorción del sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru.



**Figura 21: Isotermas de Adsorción de los sólidos de referencia.**

Los valores de área superficial específica determinados por el método BET, el diámetro de poros y el volumen de poro para los catalizadores se muestran en la Tabla 15.

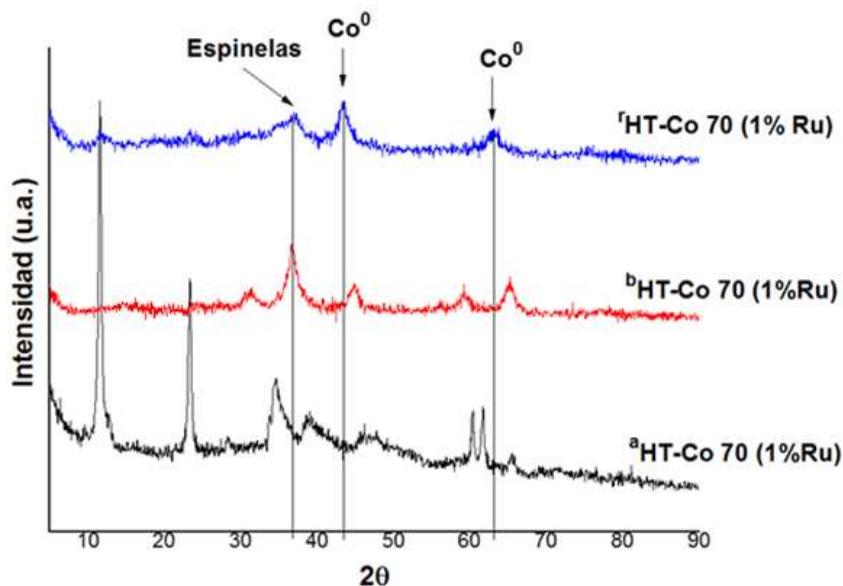
**Tabla 15: Área específica BET, diámetro de poro y volumen de poro para el sólido promovido y los sólidos de referencia.**

Sólido	Área específica (m²/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm³/g)
<sup>b</sup> HT-Co 70 (1%Ru)	110	30,29	0,83
<sup>b</sup> Co(%30)/Al₂O₃	118	20,32	0,60
<sup>b</sup> Co(%30)/MgO	61	10,48	0,76

Todos los catalizadores presentan áreas específicas, volúmenes de poro y diámetro de poro en el orden de lo esperado para sistemas mesoporosos. Se puede observar que el sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru muestra características muy similares al sólido HT-Co 70, esto indica que las propiedades texturales del catalizador no cambiaron con la presencia del promotor, aunque se evidencio un pequeño aumento en el diámetro de poro y el volumen de poro. Para los sólidos de referencia se observa que el catalizador de Co soportado sobre alúmina presento características muy similares a las del sólido tipo hidrotalcita promovido, en cambio el catalizador de Co soportado sobre óxido de magnesio presento un área específica mucho menor, con un diámetro de poro inferior al de los demás catalizadores en estudio.

#### 6.3.4 Difracción de Rayos X (DRX).

Para el sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru se obtuvieron los difractogramas mostrados en la Figura 22.



**Figura 22:** DRX del sólido tipo hidrotalcita promovido con Ru, <sup>a</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sólido fresco, <sup>b</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sólido calcinado y <sup>c</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sólido reducido.

Se puede observar que el sólido <sup>a</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sintetizado muestra 7 bandas de reflexión a ángulos  $2\theta$  iguales a los obtenidos para los sólidos de la serie HT-Co x (11,74°; 23,38°; 34,69°; 39,04°; 46,33°; 60,66° y 61,93°), por lo cual posee el mismo patrón de difracción característico de una fase tipo hidrotalcita. Al ser calcinado el sólido, se evidencia el cambio en la estructura del precursor tipo hidrotalcita, y se observa que el difractograma es idéntico al obtenido para el sólido <sup>b</sup>HT-Co 70, lo cual era lo esperado, presentando señales a ángulos  $2\theta$  (31,12°; 36,74°; 45,83°; 56,73°; 59,84° y 65,31°) asignadas a las estructuras de espinelas  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  antes señaladas. No se detectó por DRX la presencia de fases de Ru en ninguna de las etapas de tratamiento, debido a su baja concentración y/o pequeño tamaño de partícula.

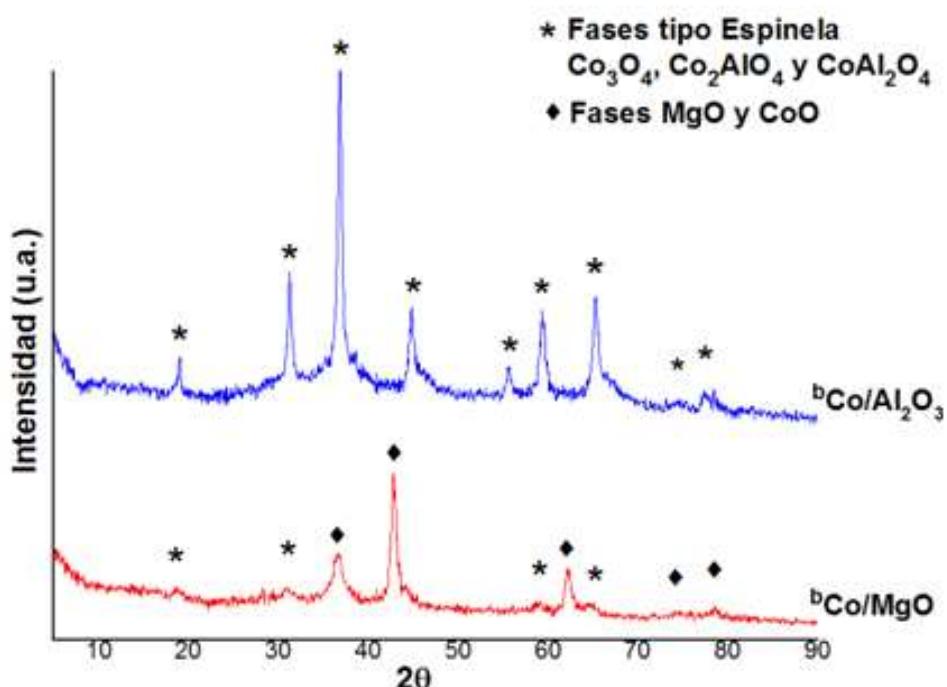
Para el sólido reducido bajo un flujo de  $\text{H}_2$  de 50 mL por segundos, a una temperatura de 400 °C y durante 12 horas, se obtuvo un difractograma con tres bandas de reflexión principales a ángulos  $2\theta$  iguales a: 36,74°; 43,45° y 63,39°, la primera banda coincide con la banda principal de mayor intensidad del sólido calcinado, la cual es característica de las tres fases de espinela presente en el catalizador calcinado ( $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), las otras dos bandas son asignadas a el  $\text{Co}^0$  (ficha JPDS N°380-814), sitio activo del catalizador en estudio. Dicho estudio evidencia que el metal activo del catalizador HT-Co 70 (1%Ru) no se encuentra completamente reducido hasta su estado metálico, debiéndose a la presencia de espinelas de cobalto, las cuales poseen una temperatura de reducción mucho mayor.

La Tabla 16 muestra los diámetros de partícula calculados a partir de la ecuación de Scherrer para el sólido tipo hidrotalcita promovido con 1% de Rutenio.

**Tabla 16:** Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para el sólido tipo HT-Co x promovido, sólido fresco, calcinado y reducido.

Sólido	Diámetro de partícula (nm)
<sup>a</sup> HT-Co 70 (1%Ru)	6
<sup>b</sup> HT-Co 70 (1%Ru)	21
<sup>r</sup> HT-Co 70 (1%Ru)	18

Para los sólidos de referencia se obtuvieron los difractogramas mostrados en la Figura 23.



**Figura 23:** DRX de los sólidos de referencia calcinados.

Se puede observar que para el sólido de referencia de Co soportado sobre alúmina el difractograma muestran 7 bandas de reflexión agudas y simétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $18,98^\circ$ ;  $31,19^\circ$ ;  $36,71^\circ$ ;  $44,79^\circ$ ;  $56,69^\circ$ ;  $59,38^\circ$  y  $65,33^\circ$ ; y 2 bandas anchas y asimétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $75,85^\circ$  y  $77,42^\circ$ . Este patrón de difracción es característico de una mezcla de fases de óxidos de Co, que pueden ser asignadas a las estructuras de espinelas  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  (ficha JPDs N°380-814),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (ficha JPDs N°822-246) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ficha JPDs N°742-120), las cuales están presentes también en la muestra calcinada del óxido tipo hidrotalcita HT-Co 70 y el sólido promovido HT-Co 70 (1%Ru), pero para este sólido las bandas de reflexión obtenidas presentaron una mayor intensidad, con mayor simetría y fueron más agudas, presentando bandas adicionales con menor simetría que también concuerdan con las fases determinadas.

En el difractograma del sólido de referencia de Co soportado sobre óxido de magnesio se muestran 3 bandas de reflexión agudas y simétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $36,52^\circ$ ;  $42,79^\circ$  y  $62,28^\circ$  y 2 bandas anchas y asimétricas en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $74,62^\circ$  y  $78,51^\circ$  que son características de la estructura de  $\text{MgO}$  (ficha JPDs N°772-179) y también de la estructura de  $\text{CoO}$  (ficha JPDs N°750-533), ambas presentan bandas de reflexión iguales por su similitud en la estructura y radios iónicos muy cercanos, además se observan bandas de reflexión anchas y asimétricas de menor intensidad en ángulos  $2\theta$  iguales a:  $18,60^\circ$ ;  $31,07^\circ$ ;  $59,08^\circ$  y  $64,66^\circ$  que pueden ser asignados a la estructura  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ficha JPDs N°742-120).

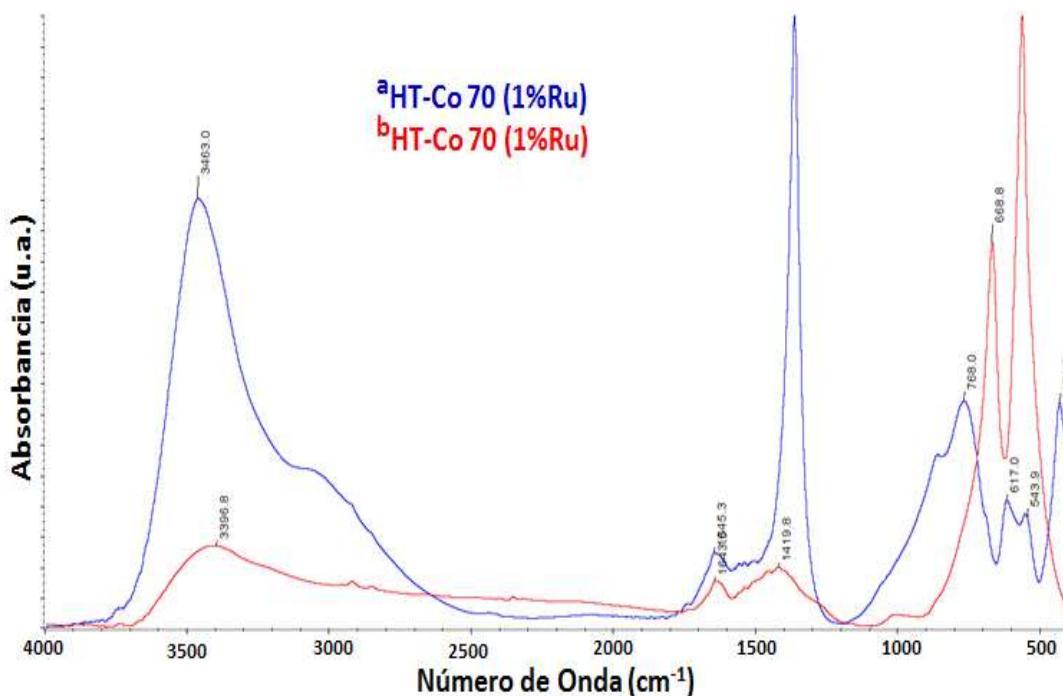
La Tabla 17 muestra los diámetros de partícula calculados a partir de la ecuación de Scherrer para los sólidos de referencia en estudio.

**Tabla 17:** Tamaño promedio de partícula a partir de los DRX para los sólidos de referencia.

Sólido	Diámetro de partícula (nm)
<sup>b</sup> Co(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
<sup>b</sup> Co(30%)/MgO	11

### 6.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

Los espectros de FTIR del sólido promovido fresco y calcinado, dispersado en pastillas de KBr, se analizaron para determinar la composición de fases presentes en los mismos, los cuales pueden observarse en las Figura 24.

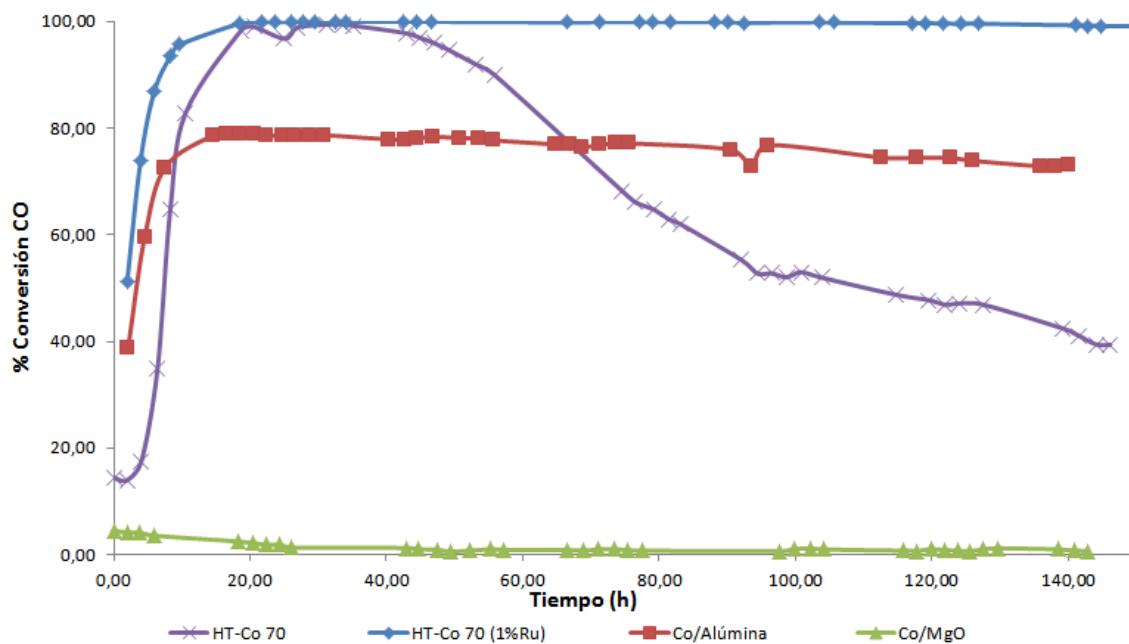


**Figura 24:** Comparación de espectros FTIR de HT-Co 70 (1%Ru), <sup>a</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sólido fresco y <sup>b</sup>HT-Co 70 (1%Ru) sólido calcinado.

De acuerdo con el espectro del catalizador promovido con 1% de Ru fresco, este evidencia la presencia de la fase de una estructura tipo hidrotalcita, el mismo presenta las mismas bandas características del sólido precursor <sup>a</sup>HT-Co 70. Se observa una mayor intensidad en las bandas de absorción, principalmente en la correspondiente al anión nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) presente en la región interlaminar de las hidrotalcitas, esto pudiéndose deber a la presencia del promotor en la estructura del catalizador, ya q no se observa una banda característica que corresponda al metal noble. Con respecto al catalizador promovido luego de su calcinación se observa la desaparición de la banda de absorción característica del anión nitrato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) y de igual forma a los sólidos de la serie HT-Co x se observa la aparición de las bandas de absorción típicas de fase tipo espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $667\text{ cm}^{-1}$  y  $566\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son más agudas por la mayor cantidad de Co en la estructura tipo hidrotalcitas, lo cual promueve la formación de dicha fase.

### **6.3.6 Prueba Catalítica del sólido tipo HT-Co x promovido y sólidos de referencia.**

En la Figura 25 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para el catalizador promovido y los catalizadores de referencia, estudiados en la reacción de la Síntesis de Fischer – Tropsch en el proceso GTL.



**Figura 25:** Evolución de la conversión con el tiempo para el sólido promovido y los sólidos de referencia a 250 °C y 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

Se observa, que el sólido promovido con 1% de Ru obtuvo la mayor conversión inicial de todos los sólidos estudiados, alcanzando su estado estacionario aproximadamente a las 18 horas, al igual que el sólido sin ser promovido (HT-Co 70), pero manteniendo su fase activa durante todo el tiempo de reacción.

La presencia de Ru mantiene al Co en su forma reducida, debido a que el potencial de reducción del Ru es menor que el de Co, haciéndolo resistente a la oxidación por efecto del agua. esto se atribuye a que el Ru posee una alta dispersión entre las partículas de Co, lo cual se logró debido a que el promotor fue agregado junto al Co en la etapa previa a la calcinación.

Para el catalizador de referencia de Co sobre alúmina se obtuvo un comportamiento similar al descrito para el sólido promovido, pero este con una conversión inferior, el

cual alcanza el estado estacionario en un periodo de tiempo menor, aproximadamente a las 14 horas de reacción, y se observa una leve disminución de la conversión al transcurrir el tiempo, pudiéndose deber a la desactivación del catalizador por efectos combinados tales como la de difusión debida a la condensación de productos y al llenado progresivo de los poros del catalizador con los hidrocarburos producidos, por sinterización de las partículas del metal, por reoxidación del metal activo y por la formación de coque.

Para estos sólidos se observa de nuevo que es necesario un período de aproximadamente 18 horas para que estos sólidos alcancen su mayor actividad debido al hecho de que inicialmente la reducción del Co no es completa, como se discutió anteriormente, y se confirmó en el análisis por DRX donde se observa la presencia de las fases de espinela en el sólido reducido.

El sólido de referencia de Co sobre óxido de magnesio no presento actividad catalítica en la reacción de la SFT en el proceso GTL, atribuible al hecho de que el cobalto es poco reducible en estos sistemas debido a una fuerte interacción metal-soporte. No se descarta la formación de fases mixtas inactivas después del tratamiento a altas temperaturas y la fuerte alcalinidad del MgO, la cual incrementa la densidad electrónica del cobalto soportado, creando una interacción fuerte entre el cobalto y el monóxido de carbono, lo cual dificulta la posterior disociación del CO adsorbido sobre un sitio activo, como a sido reportado por Chen y colaboradores<sup>[54]</sup> y Khodakov y colaboradores<sup>[55]</sup>.

En la Tabla 18 se muestran los resultados de conversión y la distribución de productos obtenida para los sólidos estudiados en su fase gaseosa.

**Tabla 18: Conversión y distribución de productos obtenida para el sólido promovido y los sólidos de referencia en fase gaseosa.**

Sólido	XCO	%SCO <sub>2</sub>	%SCH <sub>4</sub>	%SC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	%SC <sub>5+</sub>
HT-Co 70 (1%Ru)	97	16	44	23	17
Co(30%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	10	42	27	21
Co(30%)/MgO	0	0	0	0	0

T= 250 °C, P= 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

Se puede observar que los catalizadores HT-Co 70 (1%Ru) y el catalizador de Co soportado sobre alúmina presentan distribución de productos similares, siendo mayor la conversión sobre el catalizador HT-Co 70 (1%Ru), el cual sigue la tendencia de los sólidos de la serie HT-Co x.

Estudios previos han demostrado que la adición de un metal noble como el Ru puede acelerar la reducción de las especies de óxidos de cobalto, así como incrementar la dispersión del Co metálico (Co<sup>0</sup>) <sup>[56]</sup> <sup>[57]</sup> <sup>[58]</sup> <sup>[59]</sup>. Un aumento en la densidad de sitios de Co en la estructura y sobre la superficie del catalizador incrementa la conversión del CO en la SFT, como se observa para el sólido HT-Co 70 (1%Ru).

En la Tabla 19 se muestra la distribución en la fracción líquida recolectada.

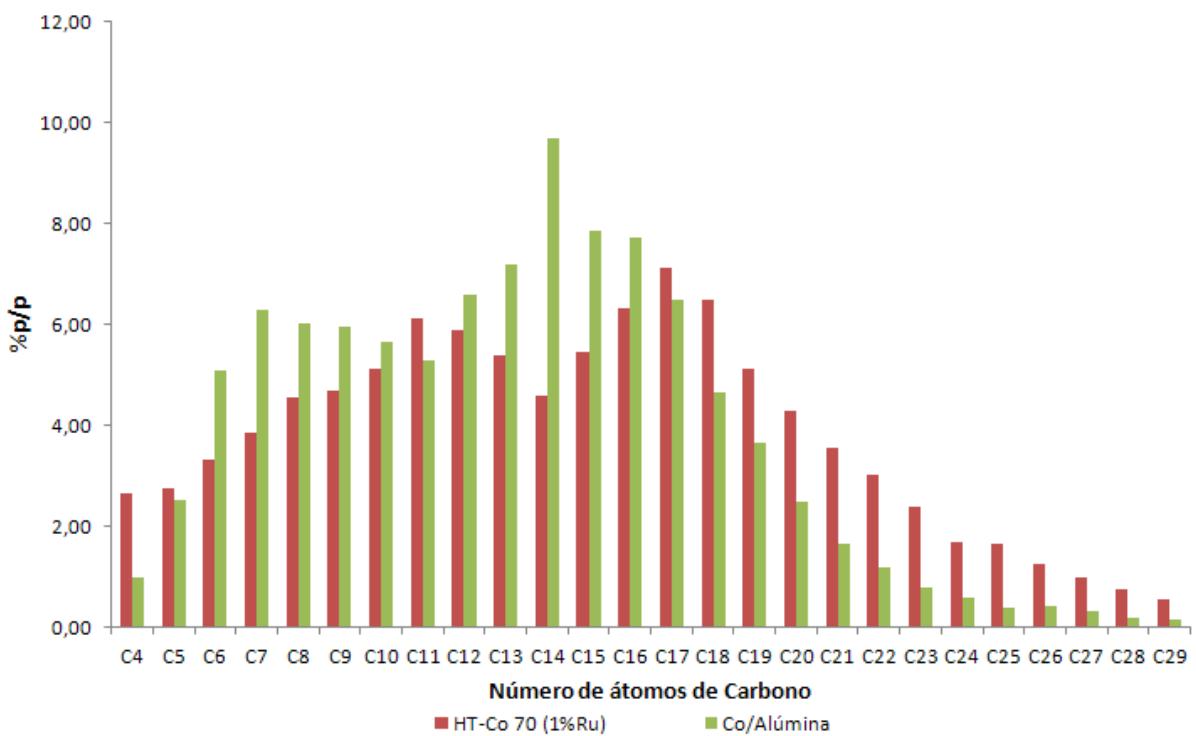
**Tabla 19: Distribución de productos en la fracción líquida recolectada para el sólido promovido y el sólido de referencia.**

Sólido	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> Gasolina	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub> Diesel	C <sub>19+</sub> Hidrocarburos pesados
HT-Co 70 (1%Ru)	24	47	25
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	55	11

T= 250 °C, P= 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

De igual forma que en la serie anterior de sólidos estudiados se puede observar que la distribución de los productos líquidos varía con el tamaño de poro del catalizador, el sólido promovido con Ru posee un tamaño de poro mayor al catalizador de referencia Co(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteniendo una mayor selectividad hacia los productos de cadena más larga, y produciendo una selectividad similar hacia la fracción de diesel.

La Figura 29 muestra en forma gráfica la distribución de productos obtenida en la fracción líquida recolectada de los catalizadores en estudio.



**Figura 26: Comparación de los productos en la fracción líquida recolectada para el sólido promovido y el sólido de referencia a 250 °C y 300 psi, con una relación H<sub>2</sub>/CO = 2.**

Se puede observar que el tamaño de poro del catalizador influye sobre el crecimiento de cadena de los productos obtenidos, la distribución de productos hacia la fracción de hidrocarburos más pesados se incrementa al ser mayor el tamaño de poro del sólido en estudio, es por ello que se visualiza el desplazamiento de la distribución de productos hacia la fracción de hidrocarburos con mayor peso molecular. Además el Ru con un  $\alpha$  de 0,85-0,95 promueve la formación de productos pesados, cuando se sigue una distribución tipo ASF, como es el caso.

A partir de los resultados obtenidos se calculó el parámetro de crecimiento de cadena alfa, dichos resultados pueden observarse en la Tabla 20.

**Tabla 20: Parámetro de Crecimiento de Cadena (alfa) para el catalizador promovido y el catalizador de referencia.**

Sólido	Parámetro alfa teórico	Parámetro alfa experimental
HT-Co 70 (1%Ru)	0,70 - 0,80	0,80
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,68

Para el catalizador promovido con 1% de Ru se obtuvo un valor de parámetro  $\alpha$  dentro del rango reportado para los catalizadores en base a cobalto, lo cual indica que para este tipo de catalizador la reacción de SFT en el proceso GTL está regida por una distribución Anderson-Schulz-Flory (ASF). Sin embargo, el catalizador de referencia Co(30%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un valor de  $\alpha$  un poco menor a lo reportado en la literatura, lo cual sugiere que la ruta de síntesis de los hidrocarburos en este caso presenta una desviación con respecto al comportamiento ASF.

## 7 Conclusiones

---

- El método de preparación por co-precipitación permitió sintetizar una amplia gama de sólidos tipo hidrotalcita con una menor perdida del metal, variando las proporciones de las sales precursoras.
- El efecto de la sustitución de Mg por Co en el óxido de tipo hidrotalcita varía las propiedades texturales de los sólidos sintetizados. Al incrementar la proporción de Co (%p/p) disminuye considerablemente el área específica de los catalizadores y aumenta el tamaño de poro.
- Los sólidos tipo HT-Co x sintetizados y analizados por DRX presentaron difractogramas característicos de una fase bien cristalizada de compuestos tipo hidrotalcita independientemente de la composición de Co, y de la incorporación del Ru como promotor.
- La actividad del Co puede variar significativamente, dependiendo del soporte y de la concentración de metal. Altas concentraciones (~30%) promueven altas actividades.
- El tamaño de poro influye de forma significativa sobre la distribución de productos líquidos obtenidos en la reacción de la SFT, mientras mayor es el tamaño de poro, mayor es la fracción de hidrocarburos con alto peso molecular. Esto permite concluir que el tamaño de poro induce una especie de “selectividad de forma” sobre los productos.
- La reducción del precursor catalítico garantiza una mayor concentración de cobalto metálico superficial, el cual es el responsable de la actividad catalítica. La actividad aumenta con el grado de reducción.
- Es necesaria la presencia de una alta densidad de sitios de Co (> 30%p) para lograr una alta conversión.
- El uso de pequeñas cantidades de Ru como promotor en el catalizador logra incrementar la conversión del CO en la reacción de la SFT y aumenta la fracción de hidrocarburos pesados.

## 8 Recomendaciones

---

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

- Mejorar la efectividad del método de impregnación por humedad incipiente, para elevadas cargas metálicas, mediante impregnaciones sucesivas del soporte con la solución de la sal precursora del metal de interés.
- Promover el sólido de referencia de Co sobre Alúmina y evaluar su comportamiento catalítico en la reacción de la SFT en el proceso GTL.
- Realizar análisis termogravimétrico para evaluar el proceso de descomposición o calcinación de los sólidos tipo hidrotalcita sintetizados.
- Determinar la dispersión de Co por medio de quimisorción por pulso de H<sub>2</sub>.
- Realizar microscopía electrónica de transmisión para determinar los tamaños de partículas de Co.
- Realizar estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en los sólidos estudiados para determinar la existencia de Co en diferentes estados de oxidación, las cuales no son detectables por medio el análisis de difracción de rayos X (DRX).

## 9 Bibliografía

---

- [1] Gas Natural, características, distribución y aplicaciones industriales. Capítulo 1. Editores técnicos asociados. S.A. Barcelona, 1987, Páginas 1-8.
- [2] United Nations Conference on Trade and Development  
<http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/mercado.html> [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]
- [3] Innergy Soluciones Energéticas  
<http://www.innergy.cl/historiagas.htm> [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]
- [4] United Nations Conference on Trade and Development  
<http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/descripc.htm#description> [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]
- [5] Pérez R., Martínez M., Ingeniería de Gas Natural. Características y Comportamiento de los Hidrocarburos. Maracaibo, Venezuela. Ingenieros Consultores, SRL, 1995, Pág. 3-4.
- [6] Ente Nacional del Gas Venezuela  
<http://www.enagas.gob.ve/info/gasnatural/> [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]
- [7] Innergy Soluciones Energéticas  
<http://www.innergy.cl/quees.htm> [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]
- [8] Petróleos de Venezuela, S.A.  
[http://www.pdvsa.com/PESP/Pages\\_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/yacimientos\\_mundo.html](http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/yacimientos_mundo.html) [Último acceso: 20 Diciembre de 2014]

[9] Petróleos de Venezuela, S.A.

[http://www.pdvsa.com/PESP/Pages\\_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/yacimientos\\_vzla.html](http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/yacimientos_vzla.html) [Último acceso: 20 Diciembre de 2014]

[10] Petróleos de Venezuela, S.A.

[http://www.pdvsa.com/PESP/Pages\\_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/reservas\\_gasiferas.html](http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/reservas_gasiferas.html) [Último acceso: 20 Diciembre de 2014]

[11] Schlumberger Reference Book

[http://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish03/win03/p34\\_41.ashx](http://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/spanish03/win03/p34_41.ashx). [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]

[12] Tirupati R. K., Fuel Processing Technology, 88, (2007), 493-500.

[13] Linc Energy Fueling our future

[http://www.lincenergy.com/gas\\_to\\_liquids.php](http://www.lincenergy.com/gas_to_liquids.php) [Último acceso: 18 Diciembre de 2014]

[14] Fathi M., Bjorgun E., Tviig O. A., Catal. Today, 63, (2000), 489-497.

[15] Ross J., Catal. Today, 100, (2005), 151-158.

[16] Pacheco, F., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Julio 2005.

[17] Matsuo Y., Yoshinaga Y., Sekine Y., Tomishige K., Fijimoto K., Catal. Today, 63, (2000), 443-445.

[18] Chen H., Wang C., Lu Y., Tseng L., Liao P., Catal. Today, 97, (2004), 173-180.

[19] Rynkoswski J., Samulkiewicz P., Ladavos A., Appl. Catal A: Gen, 203, (2004), 1-9.

[20] Spath P. L., Dayton D. C., Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the

Potential for Biomass-Derived Syngas. National Renewable Energy Laboratory. 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado Diciembre 2003.

[21] Peña D., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Noviembre 2007.

[22] Anderson R. B., The Fischer – Tropsch Synthesis. Academic Press INC. 1era Edición. Canadá. (1984). Cap. 1, 2, 4, 5.

[23] Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levy M., Tronconi E., Forzatti P., Catal. Today, 69, (2001), 307-314.

[24] Zhao S., Zhang J., Weng D., X. Wu. Surf and Coal Technology, 167, (2003), 97-105.

[25] Oropeza F., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Marzo 2006.

[26] Henríquez I. S., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Mayo 1992.

[27] Hindermann J. P., Hutchings G. J., Kiennemann A., Catal. Rev-Sci. Eng, 35, issue 1, (1993), 1-127.

[28] Wang Q., O'Hare D., Chemical Reviews, 112, (2012), 4124-4132.

[29] He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D., Duan X., Structure & Bonding, 119, (2006), 89.

[30] Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot – Guéno C. Developments in Clay Science, 1, (2006), 1021.

[31] Tsai Y. T., Mo X., Campos A., Goodwin Jr. J. G., Spivey J. J., Appl. Catal. A: Gen., 91, (2011), 396.

- [32] Tsakoumis N. E., Ronning M., Borg O., Rytter E., Holmen A., *Catal. Today*, (2010), 154-162.
- [33] Álvarez Juan F., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Mayo 2008.
- [34] Olsbye U., Akporiaye D., Rytter E., Ronnekleiv M., Tangstad E. *Appl. Catal. A: Gen.*, 224, (2002), 39-49.
- [35] Fonseca L. A., Moreira A.E., *Power Sources*, 159, (2006), 667-672.
- [36] Basile F., Benito P., Fornasari G., Vaccari A. *Appl. Clay Sci.*, 48, (2010), 250-259.
- [37] Di Fronzo A., Pirola C., Comazzi A., Galli F., Biancho C.L., Di Michele A., Vivani R., Nocchetti M., Bastianini M., Boffito D.C.. *Fuel*, 119, (2014), 62-69.
- [38] Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., Itenberg I.Sh., Demeshkina M.P., Krieger T.A., Plyasova L.M., Chermashentseva G.K., Parmon V.N.J. *Mol. Catal. A: Chem.*, 168, (2001), 193–207.
- [39] Gabrovskaa M., Edreva-Kardjievaa R., Tencheva K., Tzvetkovb P., Spojakinaa A., Petrovc L., *Appl. Catal. A: Gen.*, 399, (2011), 242–251.
- [40] Tsaia Y., Moa X., Camposb A., Goodwin Jr. J.G., Spiveyb J.J.. *Appl. Catal. A: Gen.*, 396, (2011), 91–100.
- [41] Yan K., Xie X., Li J., Wang X., Wang Z.. *J. Nat. Gas Chem.*, 16, (2007), 371–376.
- [42] Landaeta, S., Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, 2012.
- [43] Pacheco, F., Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, 2005.

- [44] Dupeyrat C.B., Gallego G.A., Mondragon F., Barrault J., Tatibouet J. M., Catal. Today, 107-108, 447-480.
- [45] Caraballo, J., Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Caracas – Venezuela. Mayo 2010.
- [46] Universidad de Alicante, Publicaciones  
[http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyTed/publicaciones/cyTed%20librotallerV/I.3%20Rafael%20Garcia\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyTed/publicaciones/cyTed%20librotallerV/I.3%20Rafael%20Garcia(PDF).pdf) [Último acceso: 27 Diciembre de 2014]
- [47] Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación  
<http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html> [Último acceso: 28 Diciembre de 2014]
- [48] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Edición. Editorial Mc Graw Hill. España 2001.
- [49] Sing K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure and Applied Chemistry, 57, (1985).
- [50] Grosman A. y Ortega C., Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process, Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 24, (2008), 3977-86.
- [51] Zheng J., Junjie Y., Jie C., Tiancun X., Martin O. J., Zhengping H., Peter P. E., Fuel Processing Technology, 91, (2010), 97–102.
- [52] Alvarez A., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A., Appl Catal. A, (2012), 431–432:9–17. Citada por Di Fronzo A., et al, Fuel, 119, (2014), 62-69.
- [53] Dry M.E., Journal of Molecular Catalysis, 17, (1982), 133.

- [54] Chen L., TianX., y colaboradores, *Catalysis Communications*, 28 (0), (2012), 155-158.
- [55] Khodakov M.V., Chu W., y colaboradores, *Chemical Reviews*, 107 (5), (2007), 1692-1744.
- [56] Iglesias E., *Appl. Catal. A*, 161, (1997), 59-78. Citada por Qinghong Zhang et al, *ChemCatChem*, 2, (2010) 1030-1058.
- [57] Shulz H., *Appl. Catal. A*, 186, (1999), 3-12. Citada por Qinghong Zhang et al, *ChemCatChem*, 2, (2010) 1030-1058.
- [58] Davis B.H., *Top Catal.*, 32, (2005), 143-168. Citada por Qinghong Zhang et al, *ChemCatChem*, 2, (2010), 1030-1058.
- [59] Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland O., *Chem Rev.*, 107, (2007), 1692-1744. Citada por Qinghong Zhang et al, *ChemCatChem*, 2, (2010), 1030-1058.

## 10 Apéndice

---

### 10.1 Cálculo de conversión

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

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,e} - F_{CO,s}}{F_{CO,e}} \cdot 100 \% \quad (24)$$

Dónde:

$F_{CO, e}$ : 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 empleó el método de estándar interno usando  $N_2$  como estándar, al emplear este método la Ecuación N°24 queda expresada:

$$X_{CO} = 1 - \frac{y_{N_2,e} \cdot y_{CO,s}}{y_{N_2,s} \cdot y_{CO,e}} \quad (25)$$

Dónde:

$y_{N_2, e}$ : 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:

$$X_{CO} = 1 - \frac{A_{N_2,e} \cdot A_{CO,s}}{A_{N_2,s} \cdot A_{CO,e}} \quad (26)$$

Dónde:

$A_{N_2,e}$ : 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.

## 10.2 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:

$$S_i = n \cdot \left( \frac{y_{i,s}}{y_{CO,s}} \right) \left( \frac{1 - X_{CO}}{X_{CO}} \right) \quad (28)$$

Dónde:

$S_i$ : 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:

### 10.2.1 Gases permanentes

Detector TCD

$$S_i = n \cdot \left( \frac{A_{i,s}}{A_{CO,s}} \right) \cdot f_{i,CO} \cdot \left( \frac{M_{CO}}{M_i} \right) \cdot \frac{(1 - X_{CO})}{X_{CO}} \quad (29)$$

Dónde:

$A_{i,s}$ : 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.

### 10.2.2 Fracción C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>

Detector FID:

$$S_i = n \cdot \left( \frac{A_{i,s}}{A_{CH_4,s}} \right) \cdot f_{i,CH_4} \cdot \left( \frac{M_{CH_4}}{M_i} \right) \cdot S_{CH_4} \quad (30)$$

Dónde:

$S_i$ : Selectividad del compuesto i.

$S_{CH_4}$ : Selectividad del CH<sub>4</sub> determinada por la Ecuación N°29.

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

### 10.2.3 Fracción C<sub>5+</sub>

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

- CH<sub>4</sub>
- CO<sub>2</sub>
- Fracción C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>
- Fracción C<sub>5+</sub>

La selectividad de la fracción C5+ se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{\text{CH}_4} + S_{\text{CO}_2} + S_{\text{C}_2-\text{C}_4} + S_{\text{C}_5^+} = 100 \quad (31)$$

Rearreglando la Ecuación N°28:

$$S_{\text{C}_5^+} = 100 - S_{\text{CH}_4} - S_{\text{CO}_2} - S_{\text{C}_2-\text{C}_4} \quad (32)$$

### 10.3 Cálculo de distribución de productos en fracción C<sub>5+</sub>

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

$$\%W_i = \frac{A_i/f_i}{\sum_i A_n f_n} \times 100 \quad (33)$$

Dónde:

%W<sub>i</sub>: % en peso del hidrocarburo i.

A<sub>i</sub>: 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<sup>a</sup>:

$$f_i = \frac{(C_{aw} \cdot C_n) + (H_{aw} \cdot H_n)}{C_{aw} \cdot C_n} \times 0,83905 \quad (34)$$

Dónde:

$C_{aw}$ : 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.

<sup>a</sup> Ito, 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.