

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS SOBRE
ÓXIDO DE ZIRCONIO IMPREGNADOS CON COBALTO: APLICACIÓN AL
PROCESO GTL.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Alan Josue Barrios
Medina, para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, octubre 2017.

Yo Profesora Mireya Goldwasser, Investigadora del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Juan Álvarez Investigador del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, Trabajo Especial de Grado, titulado:

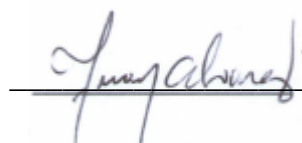
**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS SOBRE
ÓXIDO DE ZIRCONIO IMPREGNADOS CON COBALTO: APLICACIÓN AL
PROCESO GTL”**

Que presenta el Br. Alan J. Barrios M., para aspirar al título de Licenciado en Química, fue realizado en el Laboratorio de Química del C1 Centro de Catálisis y Petróleo de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos por la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Caracas, octubre de 2017



Dra. Mireya Goldwasser



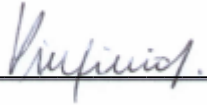
Dr. Juan Álvarez

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 Precursores Catalíticos sobre Óxido de Zirconio Impregnados con Cobalto: Aplicación al Proceso GTL". Presentado por el Br. Alan J. Barrios M., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. Daysi Rojas

(Jurado)



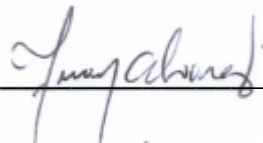
Dra. Virginia Sazo

(Jurado)



Dra. Mireya Goldwasser

(Tutor)



Dr. Juan Álvarez

(Tutor)

Dedicado a Mis Padres

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi familia, en especial a mis padres, Juan Barrios y Yoli Medina, por haberme educado e inculcarme sus valores y principios, por todos sus sacrificios y el gran esfuerzo realizado para permitirme alcanzar este logro tan importante en mi vida. Por eso y muchas cosas más siempre les estaré en deuda. Muchas gracias.

A mi tía Nena que me acogió en su casa durante todo este tiempo, me trató como su hijo y no dejó que me faltara nada. A mi hermana Alana, que a pesar de las peleas, siempre está conmigo cuando la necesito.

A María Gabriela, lo mejor que me ha pasado en la vida, quien siempre ha estado conmigo en las buenas y las malas. Ha celebrado y sufrido como si fuesen suyos mis éxitos y mis desilusiones. Siempre siendo mi consejera, mi amiga y Mi Amor. Te Amo inmensamente y cada día más, de eso siempre podrás estar segura.

A mis tutores Mireya Goldwasser y Juan Álvarez ejemplos de vocación para enseñar y siempre generosos de compartir sus conocimientos.

A Daniel De Abreu (quien es como un hermano), por su amistad incondicional y por su habilidad para hacer reír a todos con las cosas más pequeñas.

A todos los profesores que formaron parte de mi desarrollo dentro de esta magnífica casa de estudios.

A los amigos que han estado conmigo a lo largo de estos años: Solano, Luis (ventarrón), Marbelis (la negra), Michellina (Micky), Jhamal, Orlando, Marco, Mariana, los Eric, las amistades en FACES y demás que no recuerdo en este momento.

A todos los amigos realizados en laboratorio 152: Nelson, Roger, Manuel, Gabriel, el profesor Carmelo, por toda su ayuda y conocimiento compartido. También de manera

especial a Francisco quien me ayudó enormemente durante la realización de este trabajo y no sé cómo pagarle.

A la familia Marín Escalante, por permitirme ser parte de su familia y por toda la ayuda que me han dado a largo de estos años. En especial a la Sra. Edilia quien me ha tratado como a un hijo y a Emely que hace las mejores tortas que he comido jamás.

A mis jurados, la Dra. Virginia Sazo y la Dra. Daysi Rojas, por su disposición y consejos durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Neil Martínez quien me facilitó un reactivo crucial para la síntesis del soporte usado.

A la Dra. Omaira Delgado quien hizo posible el estudio del área BET de los catalizadores sintetizados.

Por último a la Universidad Central de Venezuela, por permitirme no solo haber pertenecido como estudiante a tan prestigiosa institución, sino también formarme para lo que viene en mi vida.

Resumen

El presente Trabajo Especial de Grado se enfocó en la síntesis, caracterización y ensayo de catalizadores de Co soportado sobre óxidos de zirconio y su comportamiento catalítico en la síntesis Fischer-Tropsch para la obtención de parafinas lineales mediante la hidrogenación catalítica de CO. Se prepararon un total de cinco sólidos con un contenido nominal de Co de 20 %(p/p). En uno de los catalizadores se utilizó SiO₂ el cual se usó como referencia y cuatro soportados sobre ZrO₂.

Se realizó el estudio del efecto del soporte, efecto de la promoción con el magnesio y el efecto de la adición de los metales nobles de Ru y Rh como promotores en la reacción de Fischer-Tropsch. La caracterización de los sólidos se realizó mediante el uso de técnicas fisicoquímicas tales como difracción de rayos X y análisis textural mediante el método BET.

Los resultados indican que la actividad inicial del sólido Co/SiO₂ presentó una mayor conversión que el sólido Co/ZrO₂, ambos presentaron una actividad igual en el tiempo. La incorporación del promotor magnesio trajo consigo una disminución importante en la selectividad hacia la formación de metano debido a un aumento en la basicidad de la superficie del catalizador.

La mayor actividad y estabilidad, después de 52 h de reacción, se obtuvo con el catalizador Ru-Mg-Co/ZrO₂, aun cuando este posee un área específica mucho menor que el catalizador Co/SiO₂, evidenciando una alta selectividad hacia la fracción de diesel. Además, este catalizador presentó la menor selectividad hacia la formación de CO₂ y la mayor conversión de los sólidos soportados sobre ZrO₂.

El catalizador Rh-Mg-Co/ZrO₂ presentó la menor selectividad hacia metano y la mayor selectividad hacia la fracción más pesada.

Se evidenció como la presencia de los metales nobles Ru y Rh como promotores, ejercen una influencia sobre la reducibilidad del Co, disminuyendo la temperatura necesaria para la reducción del mismo.

Palabras clave: Síntesis Fischer-Tropsch, catalizador de Co, promotor, caracterización, actividad y catalizador de Zr.

Índice de contenido

I. Introducción.....	1
II. Revisión bibliográfica.....	3
II.1. Síntesis Fischer-Tropsch.....	3
II.1.1. Condiciones de la Síntesis Fischer-Tropsch.....	6
II.1.2. Termodinámica de la Síntesis Fischer-Tropsch.....	6
II.1.3. Cinética de la Síntesis Fischer-Tropsch.....	8
II.1.4. Mecanismo de reacción de la Síntesis Fischer-tropsch.....	10
II.1.5. Catalizadores para la Síntesis Fischer-Tropsch.....	13
II.2. Catalizadores de cobalto en la Síntesis Fischer-Tropsch.....	14
II.2.1 Promotores en catalizadores de cobalto soportado.....	14
II.2.2. Métodos de síntesis de catalizadores de cobalto soportados.....	16
III. Antecedentes.....	17
IV. Objetivos.....	22
IV.1. Objetivo general.....	22
IV.2. Objetivos específicos.....	22
V. Metodología experimental.....	23
V.1. Síntesis del soporte mesoporoso de ZrO ₂ en condiciones suaves.....	23
V.2. Síntesis del soporte ZrO ₂ mediante otros métodos.....	23
V.1.1. Impregnaciones de los óxidos de zirconio con la sal precursora Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, mediante el método de exceso de solvente.....	24
V.1.2. Síntesis del sólido Mg-Co/ZrO ₂ en condiciones suaves.....	25
V.1.3. Síntesis de catalizadores promovidos con Ru y Rh.....	25
V.1.4. Síntesis del sólido de referencia Co/SiO ₂	25

V.1.5. Calcinación y activación de los catalizadores	25
V.3. Ensayos catalíticos	26
V.4. Caracterización de catalizadores	27
V.4.1. Área específica (BET)	28
V.4.2. Difracción de rayos X (DRX)	29
VI. Resultados y discusión	32
VI.1 Preparación de los sólidos.....	32
VI.1.1 Preparación del sólido ZrO_2 en condiciones suaves.....	32
VI.1.2 Preparación del sólido ZrO_2 mediante otros métodos.	33
VI.2 Caracterización de los sólidos.....	33
VI.2.1 Área específica (BET).	33
VI.2.2 Difracción de rayos X (DRX).	38
VI.3.1 Pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados	40
VII. Conclusiones	46
VIII. Recomendaciones	47
IX. Referencias bibliográficas	48
X. Apéndice.....	54
X.1 Cálculo de conversión	54
X.2 Cálculo de selectividad de productos	55
X.2.1 Gases permanentes	55
X.2.2 Fracción C2 - C4.....	56
X.2.3 Fracción C5+	56
X.3 Cálculo de distribución de productos en fracción C5+	57
X.4 Gráficas	58
X.4.1 Isotermas de adsorción y desorción.....	58

X.4.2 Distribución de tamaño de poro en los soportes.....	59
--	-----------

Índice de figuras

Figura 1: Comparación de ΔG^0 de reacción para los productos de la SFT.	7
Figura 2: Selectividad de hidrocarburos con la probabilidad de crecimiento de la cadena	9
Figura 3: Mecanismo de crecimiento de cadena por adición de especies CH_2 superficiales	11
Figura 4: Mecanismo de reacción propuesto por el IFP	12
Figura 5: Diagrama de flujo de proceso del montaje de la SFT a escala	27
Figura 6: Isotermas de adsorción/desorción para el Co/SiO ₂	34
Figura 7: Isotermas de adsorción/desorción para el Co/ZrO ₂	35
Figura 8: Distribución de poros del sólido Co/SiO ₂	36
Figura 9: Distribución de poros del sólido Co/ZrO ₂	36
Figura 10: DRX de los sólidos calcinados.	38
Figura 11: Conversión de CO en función del tiempo.....	40
Figura 12: Actividad en función del tiempo para los catalizadores evaluados.....	41
Figura 13: Distribución de los productos en la fracción líquida recolectada.	44
Figura 14: Isotermas de adsorción/desorción para el Mg-Co/ZrO ₂	58
Figura 15: Isotermas de adsorción/desorción para el Rh-Mg-Co/ZrO ₂	58
Figura 16: Isotermas de adsorción/desorción para el Ru-Mg-Co/ZrO ₂	59
Figura 17: Distribución de poros del sólido Mg-Co/ZrO ₂	59
Figura 18: Distribución de poros del sólido Rh-Mg-Co/ZrO ₂	60
Figura 19: Distribución de poros del sólido Ru-Mg-Co/ZrO ₂	60

Índice de tablas

Tabla 1. Reacciones de la SFT	4
Tabla 2. Procesos utilizados en el reformado del metano	5
Tabla 3: Ecuaciones cinéticas de catalizadores de la SFT	8
Tabla 4: Sólidos sintetizados, caracterizados y ensayados en la reacción FT.	32
Tabla 5: Resultados del análisis textural.	37
Tabla 6: Diámetro de partícula promedio de las especies de Co determinados por la ecuación de Scherrer.	39
Tabla 7: Conversión, actividad y distribución de productos en la fase gaseosa de los sólidos estudiados	43

I. Introducción.

En la actualidad la creciente atención en el cambio climático mundial y contaminación ambiental, han propiciado que la solución para el calentamiento global y la exploración de energías limpias se hayan convertido en los temas más importantes para las personas alrededor del mundo. [1]

Al día de hoy, el petróleo y el gas natural constituyen la fuente energética principal a nivel mundial. Asimismo, entre los problemas ocasionados, destaca que estos recursos no son renovables y especialmente para el caso del petróleo, este representa un gran impacto ambiental, ya que su tratamiento conlleva el desprendimiento de gases de efecto invernadero que contribuyen con el cambio climático, además, genera combustibles altamente contaminados con compuestos aromáticos, azufrados y partículas metálicas.

Debido a esto se han realizado importantes esfuerzos a lo largo de los años en cuanto al estudio y mejoramiento de diferentes tecnologías para obtener el máximo beneficio del gas natural, el cual es una fuente energética mucho más limpia que el petróleo, y de menor costo. Como consecuencia de esto, una de las tecnologías que ha tomado un gran auge para la producción de combustibles muy poco contaminantes, utilizando como materia prima el gas natural, el cual es reformado produciendo gas de síntesis, una mezcla de H_2 y CO , para su posterior uso en la Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) que permite obtener hidrocarburos “limpios” mediante el proceso Gas a Líquido (GTL).

Dado que Venezuela es uno de los principales países en el mundo en cuanto a reservas de gas probadas es de vital importancia, teniendo en cuenta los niveles de contaminación y el modelo económico actual, la inversión en dichas tecnologías para disminuir la dependencia de combustibles derivados del petróleo, generar productos de alto valor agregado con bajo impacto ambiental y abrir las puertas

hacia el desarrollo sustentable de la nación a la vez que se lograría satisfacer la demanda energética interna.

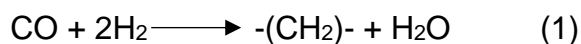
En tal sentido, se sintetizaron precursores catalíticos de óxido de zirconio impregnados con Co, realizando impregnaciones mediante el método de exceso de solvente, y se evaluó su actividad como catalizadores en el proceso GTL en la SFT.

II. Revisión bibliográfica.

II.1. Síntesis Fischer-Tropsch.

La denominada Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es una reacción de polimerización de los monómeros generados a partir del monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) la cual permite la producción de combustibles líquidos limpios. Sin embargo, la SFT genera una extensa variedad de productos tales como parafinas, olefinas y compuestos oxigenados, incluyendo alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Es por esto que la mayoría de las investigaciones están enfocadas en controlar la selectividad de la reacción [2] [3].

De acuerdo a la literatura científica [4], la SFT sigue la siguiente forma general:



$$\Delta H_r = -150 \text{ kJ/mol CO convertido}$$

En la práctica, más de una reacción es posible sobre la superficie del catalizador en un reactor de SFT [4, 5]. En su forma más simple, las reacciones principales y secundarias durante la SFT pueden ser representadas como se muestra en la Tabla 1.

En las reacciones principales de la SFT, el hidrógeno y el monóxido de carbono reaccionan en una relación de dos o cercana a dos y por ello generalmente, el gas de síntesis usado en la SFT es H₂/CO = 2. Entre estas reacciones, algunas conducen a productos no deseados tales como CO₂ y carbón, considerándose al último un agente inhibidor de las otras reacciones debido a que desactiva al catalizador depositándose sobre los sitios activos de este.

Tabla 1. Reacciones de la SFT

Reacciones principales	
Parafinas:	$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H} + n\text{H}_2\text{O} \quad (2)$
Olefinas:	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O} \quad (3)$
Alcoholes:	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \quad (4)$
Reacciones secundarias	
Desplazamiento de gas-agua:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (5)$
Reacción de Boudard:	$2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad (6)$
Formación de carburos:	$y\text{C} + x\text{M} \longrightarrow \text{M}_x\text{C}_y \quad (7)$
Deposición de carbón:	$\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} \quad (8)$
Metanación:	$3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (9)$

Es bien conocido que las reacciones de la SFT son muy lentas, por lo tanto, necesitan la presencia de un catalizador. Existen cuatro metales de transición de los grupos 8, 9 y 10 que tienen una actividad lo suficientemente alta para permitir su aplicación como catalizador en la SFT: Fe, Co, Ni, Ru, sin embargo, estos no presentan el mismo sentido práctico. El Ru a pesar de ser el más activo, no se utiliza en aplicaciones comerciales, debido a su escasez y alto precio. El níquel también se suele descartar como una base de catalizador, ya que tiene una alta selectividad hacia la formación de metano, mientras que el rendimiento hacia los hidrocarburos de cadena larga deseados es baja. Por estas razones, el hierro y el cobalto son los metales más utilizados en procesos FT de interés comercial [4, 6].

Cuando el gas de síntesis es aplicado en la SFT, el proceso general es llamado usualmente XTL (alimentación a líquido), donde X depende de la fuente de carbón para el gas de síntesis. En este sentido tenemos: Biomasa a Líquidos (BTL), Carbón a líquidos y Gas a Líquidos (GTL). En la actualidad el proceso GTL es el más difundido y desarrollado. Todos estos procesos consisten inicialmente en la transformación de la materia prima a gas de síntesis para luego usar este en la SFT. Para los procesos BTL y CTL el gas de síntesis se obtiene de la gasificación de la biomasa y carbón respectivamente. En el proceso GTL se utiliza CH₄, principal componente del gas natural para la obtención del gas de síntesis por medio del reformado de metano. De manera general el proceso GTL comprende [7, 8]:

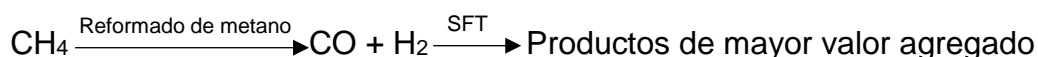


Tabla 2. Procesos utilizados en el reformado del metano

Reformación con		ΔH° (KJ/mol)	
Vapor de agua	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	(10)
Oxidación parcial	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38	(11)
Reformado seco	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	(12)
Reformado autotérmico	Oxidación parcial (1173-1373K) y reformado con vapor		
	$2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow 5\text{H}_2 + 2\text{CO}$		(13)
	(2 etapas en serie)		

II.1.1. Condiciones de la Síntesis Fischer-Tropsch

La SFT se lleva a cabo de manera convencional en dos modos conocidos como baja temperatura Fischer-Tropsch (LTFT) y alta temperatura Fischer-Tropsch (HTFT). En LTFT, la conversión de gas de síntesis es impulsado por catalizadores de Co soportados a temperaturas y presiones aproximadas de 463-523K y 20-40 atm, respectivamente, con el objetivo de obtener una mezcla de hidrocarburos con un número de carbonos superior a la producida en HTFT, que implica el uso de catalizadores de Fe soportado cuyas condiciones óptimas son 613K y 20 atm [9].

El comportamiento catalítico de los metales activos en la SFT se atribuye a:

- ✓ Tienen la facilidad de adsorber el monóxido de carbono disociativamente a temperaturas superiores a 523K.
- ✓ 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 uso de estos metales acompañados de promotores y soportes de acuerdo a las características de cada caso. El uso de soportes es explicado por la necesidad de que la superficie del metal esté altamente disponible. El Ru es empleado en estado puro. El Fe no soportado requiere promoción y para esto se combina con óxidos de Th, Mg, Al o Ca. El Co y el Ni son empleados soportados y promovidos [10].

II.1.2. Termodinámica de la Síntesis Fischer-Tropsch

La termodinámica, permite predecir la espontaneidad de una reacción determinada, basándose en el parámetro energía libre de Gibbs.

Ahora bien, desde el punto de vista termodinámico, las reacciones de la SFT se encuentran favorecidas, ya que presentan grandes cambios en la energía libre de Gibbs en un amplio intervalo de temperaturas, como puede observarse en la figura 1. La pendiente positiva de todas las curvas es consecuencia del carácter exotérmico de todas las reacciones, es decir, no existen limitaciones y es posible obtener productos oxigenados, y cualquier hidrocarburo (entre C1 y C30 e inclusive más pesados) [11].

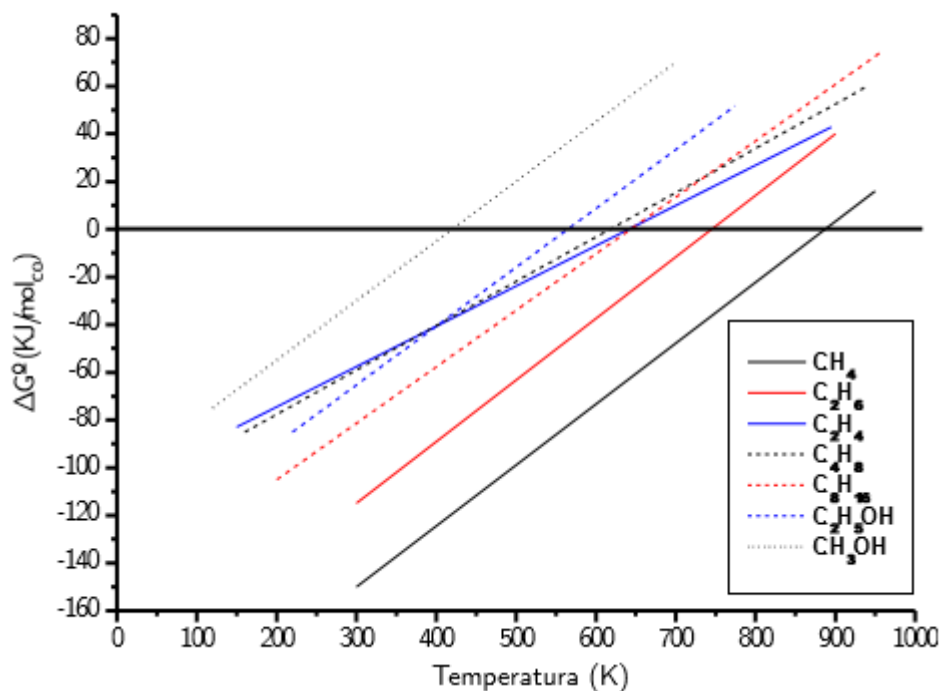


Figura 1: Comparación de ΔG^0 de reacción para los productos de la SFT [12].

A partir de la figura 1 se puede inferir las siguientes generalizaciones:

- ✓ El metano es el hidrocarburo más favorecido termodinámicamente ya que posee el ΔG^0 de formación más negativa.
- ✓ El orden de preferencia termodinámica en la formación de los productos de la SFT es en general: alcanos > alquenos > alcoholes.

- ✓ Para los productos olefínicos, el eteno es el menos favorecido termodinámicamente a temperaturas menores de 400K.

II.1.3. Cinética de la Síntesis Fischer-Tropsch

El mayor problema que presenta describir la cinética de la SFT, es la complejidad de su mecanismo y del gran número de especies que se forman, por lo que es difícil obtener una expresión cinética general que explique el comportamiento de la síntesis de hidrocarburos. [13]

Se han reportado ecuaciones cinéticas para diversas condiciones de reacción para cada uno de los cuatro principales catalizadores metálicos utilizados en la SFT, tal y como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3: Ecuaciones cinéticas de catalizadores de la SFT [14]

Metal	Ecuación Cinética
Níquel	$r = K P_{CO} P^{0.5} H_2$ $r = K P_{CO} / (1 + K P_{CO})^2$
Cobalto	$r = K$ $r = K P_{H_2}^2 / P_{CO}$
Hierro	$r = K P_{H_2} / (1 + a P_{H_2} O / P_{CO})$ $r = K P_{H_2}^{0.6} P_{CO}^{0.4} P_{H_2} O^{0.5}$
Rutenio	$r = K P_{H_2}^2$ $r = K P_{H_2}^{1.5} P_{CO}^{-0.6}$

Se observa en la Tabla 3 que para un mismo metal se obtienen expresiones cinéticas muy diferentes, cuya forma dependerá del modo de preparación del catalizador y de las condiciones de operación.

Actualmente, está ampliamente aceptado que la SFT sigue una cinética de polimerización y basado en esto muchos modelos matemáticos se han propuesto para explicar la distribución de productos de la SFT. El modelo más ampliamente aceptado y conocido es el desarrollado por Anderson, Schulz y Flory [12], el cual describe la distribución de productos con el uso de la siguiente ecuación:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 \quad (14)$$

Donde W_n es la fracción másica en peso en la mezcla de productos del hidrocarburo con n átomos de carbono, α es la probabilidad de crecimiento de la cadena y $1 - \alpha$ es la probabilidad de terminación de la cadena. Esta ecuación se representa gráficamente, donde se grafica la variación del porcentaje en peso de las distintas fracciones de hidrocarburos con la probabilidad de crecimiento de la cadena.

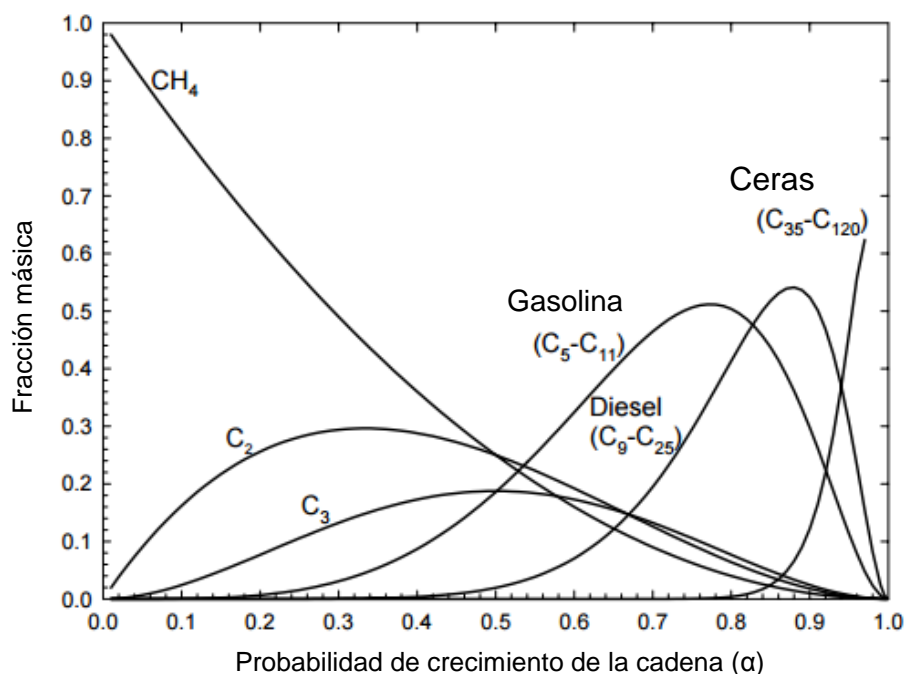


Figura 2: Selectividad de hidrocarburos con la probabilidad de crecimiento de la cadena [12]

La probabilidad de crecimiento de cadena α es determinada a partir de la pendiente de la gráfica de $\ln(W/n)$ vs n al graficar la expresión:

$$\ln\left(\frac{W}{n}\right) = n\ln\alpha + \ln[(1 - \alpha)^2/\alpha] \quad (15)$$

Este parámetro α determina la distribución total de productos en la SFT, a la vez que depende de las condiciones de reacción y del catalizador empleado. Los valores de α para los catalizadores sobre la base de de Ru, Co y Fe, varían entre 0,85-0,95; 0,70-0,80 y 0,5- 0,7 respectivamente.

II.1.4. Mecanismo de reacción de la Síntesis Fischer-tropsch

La Síntesis Fischer-Tropsch está fundamentada en una reacción de polimerización. Dado que, el mecanismo real de la formación de los hidrocarburos no está completamente entendido, se han propuesto una variedad de mecanismos que pueden ser encontrados en la literatura. Estos involucran la siguiente serie de pasos [15]:

- ✓ Adsorción de reactivos.
- ✓ Iniciación de la cadena.
- ✓ Crecimiento de la cadena.
- ✓ Terminación de la cadena.
- ✓ Desorción de productos.
- ✓ Readsorción y otras reacciones.

El mecanismo de crecimiento más importante para la formación de hidrocarburos sobre catalizadores de Co, Fe y Ru es el mecanismo de inserción de especies CH_2 superficiales. La Figura 3, muestra una representación esquemática de la iniciación, crecimiento y terminación de cadenas carbonadas. De acuerdo con este mecanismo se tiene que: En el inicio del mecanismo, paso 1 en la Figura 3, el CO y el H_2 se adsorben disociativamente. En un segundo paso, a partir de los reactivos disociados

se forma entre otras la especie CH_2 . El crecimiento de la cadena ocurre por inserciones sucesivas del monómero en la especie alquílica en crecimiento, paso 3. En el cuarto paso la terminación toma lugar con una α -eliminación para formar una α -olefina o con la adición de una especie CH_3^+ o H^+ para formar una parafina [16].

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

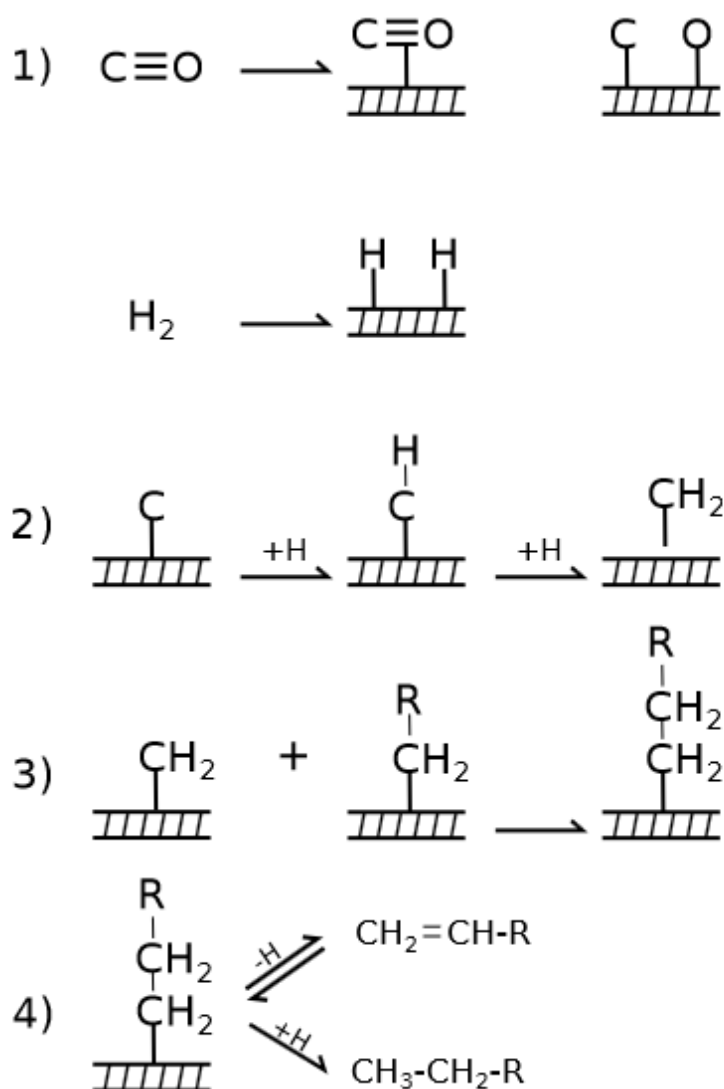


Figura 3: Mecanismo de crecimiento de cadena por adición de especies CH_2 superficiales [16]

Otro de los mecanismo 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 4.

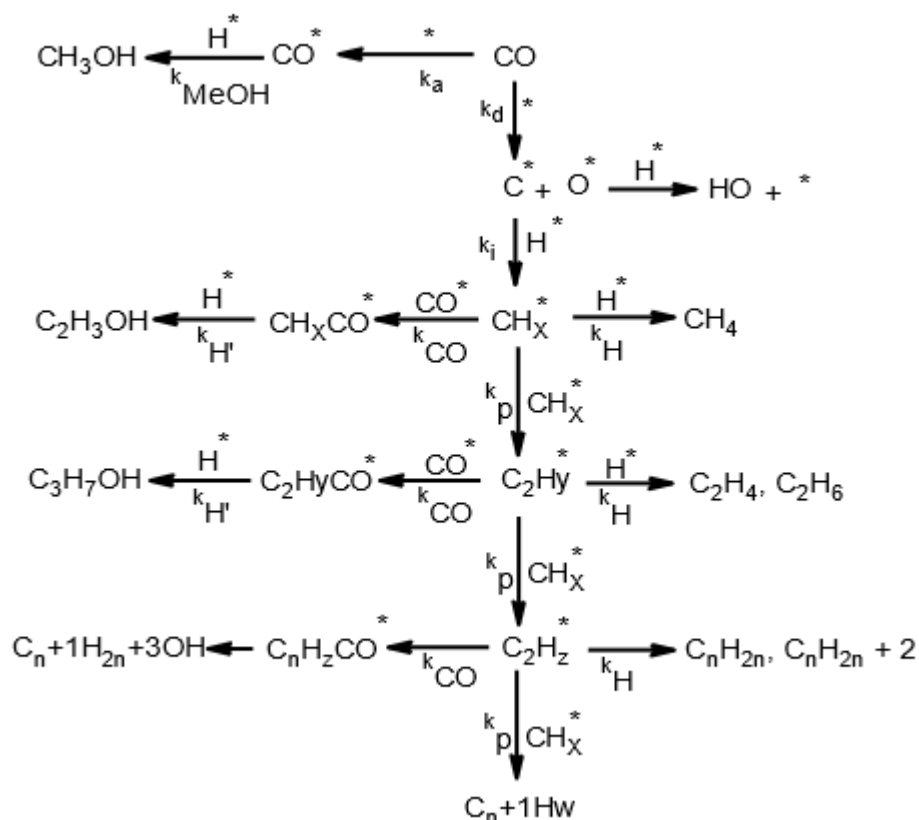


Figura 4: Mecanismo de reacción propuesto por el IFP [17]

El mecanismo de reacción presentado en la Figura 4, ilustra la producción tanto de alcoholes como de hidrocarburos vía gas de síntesis.

El mecanismo propone que el CO puede ser adsorbido en forma asociativa o en forma disociativa sobre la superficie del catalizador. Para explicar el crecimiento de cadena el C*, proveniente de un CO* adsorbido en forma disociativa se hidrogena por interacción de un hidrógeno H* adsorbido formando la especie CH* la cual puede hidrogenarse para formar metano o con otra especie CH* generando el inicio de

crecimiento de la cadena. Continúa así, la propagación de la cadena insertándose otro CH^* adsorbido formando un C_nH_y^* el cual se hidrogenará para formar las especies olefínicas y parafínicas correspondientes ó se insertará de nuevo un CO^* para formar el alcohol.

II.1.5. Catalizadores para la Síntesis Fischer-Tropsch

Los catalizadores más comunes de la SFT son los metales del grupo 8, 9 y 10 de la tabla periódica. La actividad de los metales del grupo 8 hacia la SFT se debe a que éstos presentan las siguientes características:

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

El hierro (Fe) ha sido el metal más ampliamente usado como catalizador por su bajo costo en comparación con otros metales activos (Co, Ni y Ru). Los catalizadores a base de Fe muestran una alta selectividad hacia oxigenados e hidrocarburos ramificados. Mientras que, los promovidos con metales alcalinos producen predominantemente gasolinas y α -olefinas, además de presentar gran estabilidad hidrotérmica cuando se convierte gas de síntesis con relaciones altas H_2/CO [18] [19].

Los catalizadores de Co son los que ofrecen mejores rendimientos y mayor estabilidad produciendo abundantemente hidrocarburos saturados lineales. Las desventajas de su uso son el alto precio y su alta sensibilidad al azufre, que podría fácilmente contaminarlo. Sin embargo, es viable la utilización de catalizadores de Co en procesos FT para la producción de productos destilables y de alto peso molecular debido a que su actividad catalítica no se ve inhibida por el agua que resulta de la conversión a nivel industrial del gas de síntesis. Para minimizar el costo del uso de Co, este se dispersa sobre un soporte poroso, tales como SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 [19].

Por otro lado, el Ru es un metal muy activo para la SFT, pero su alto costo frente a Co y Fe es una gran desventaja además de que no hay disponibilidad de Ru para un uso

industrial. Sin embargo, se utiliza en pequeñas cantidades como promotor para mejorar el desempeño de los catalizadores de Co o Fe.

II.2. Catalizadores de cobalto en la Síntesis Fischer-Tropsch

Los catalizadores de cobalto soportado son los preferidos para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a partir de gas de síntesis proveniente del gas natural debido a su alta actividad y selectividad, baja actividad a las reacciones de desplazamiento agua-gas y su resistencia a la desactivación [20].

El comportamiento catalítico de catalizadores FT depende marcadamente de los métodos de preparación del catalizador. La preparación de catalizadores de cobalto soportado implica varios pasos importantes [21]:

- ✓ La elección de soporte de catalizador adecuado.
- ✓ Elección del método de deposición de la fase activa.
- ✓ La promoción de catalizador.
- ✓ Tratamientos oxidativos/reductivos

A lo largo de los años se ha abordado la aplicación de nuevos materiales mesoporosos como soportes para catalizadores de cobalto FT. Estos catalizadores se han preparado principalmente mediante impregnación acuosa. El apoyo en materiales mesoporosos novedosos representa una herramienta eficaz para controlar los tamaños de partículas de cobalto soportado.

II.2.1 Promotores en catalizadores de cobalto soportado

La actividad/estabilidad de catalizadores para la SFT puede ser incrementada combinando el Co con otro metal u óxido metálico con el fin de aumentar el número de sitios de Co expuestos (promoción estructural) o modificando la velocidad de la SFT por partícula metálica de Co expuesta (promoción química). Un segundo metal en contacto íntimo con los átomos de Co puede incrementar el número de sitios

activos por la modificación de las fuerzas de interacción de las especies Co_xO_y -soporte o modificando la reducibilidad de estos óxidos [22].

Numerosos estudios han demostrado que la introducción de un metal noble (Ru, Rh, Pt y Pd) tiene un fuerte impacto en la estructura y la dispersión de las especies de cobalto, las velocidades de reacción FT y las selectividades. Esta introducción de metales nobles podría dar lugar a los siguientes fenómenos [21]:

- ✓ Una reducción mucho más fácil de las partículas de óxido de cobalto.
- ✓ Una mejora en la dispersión de Co.
- ✓ Inhibición de la desactivación del catalizador.
- ✓ Aparición de sitios adicionales de activación de hidrógeno.
- ✓ Aumento en la reactividad intrínseca de los sitios en la superficie.

Por otro lado, la promoción con óxidos ha sido uno de los métodos para mejorar la actividad y selectividad de catalizadores FT. Entre los promotores de óxido se encuentran: ZrO_2 , La_2O_3 , MnO , y CeO_2 . La adición de estos óxidos promotores podrían [21]:

- ✓ modificar la textura y la porosidad del catalizador.
- ✓ reducir la formación de especies difícilmente reducibles.
- ✓ aumentar la dispersión de Co y su reducibilidad.
- ✓ aumento de la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste de los catalizadores.
- ✓ mejorar la estabilidad química del soporte.

A lo largo de los años el efecto de los metales alcalinotérreos en la síntesis de Fischer-Tropsch ha sido muy estudiado para catalizadores FT basados en Fe, pero no tanto para los catalizadores basados en Co. Los estudios previos de catalizadores FT basados en Co han demostrado que la adición de elementos de alcalinotérreos a catalizadores de Co soportados generó una fuerte disminución de la actividad

catalítica y un aumento en la selectividad hacia los hidrocarburos más pesados. Mientras que la relación olefina/parafina y la selectividad de CO₂ también aumenta después de la adición del metal alcalinotérreo [20].

II.2.2. Métodos de síntesis de catalizadores de cobalto soportados

Los catalizadores de cobalto soportado para la SFT son a menudo preparados por impregnación. Esta consiste en la deposición de Co sobre el soporte poroso seco mediante el contacto con una solución que contiene precursores de cobalto disueltos generalmente en agua [10]. Entre los métodos de impregnación de Co en soportes, el más común es el método de impregnación por humedad incipiente, el cual consiste en la adición del precursor del agente activo (una sal o complejo del metal) disuelta en un volumen tal, que debe ser igual o aproximadamente igual al volumen necesario para llenar los poros [23].

Otro método de impregnación usado es por exceso de solvente. En este método se coloca la cantidad de agente activo deseado en un exceso de solución, esta luego se le agrega al soporte y se seca el solvente lentamente con agitación o movimiento continuo. Este método proporciona una distribución homogénea del agente activo en el soporte, adicionalmente dependiendo del montaje, el proceso de evaporación del solvente contribuye a secar el soporte recién impregnado [24, 25].

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

III. Antecedentes.

A Continuación se presentan diferentes trabajos relacionadas con la siguiente investigación:

Josefina Pérez y col. [26], Estudiaron los efectos de los precursores y composición de los soportes en la estructura y comportamiento de catalizadores basados en paladio para la síntesis de metanol y compuestos oxigenados más grandes. En este sentido, los soportes usados para el estudio de la hidrogenación del monóxido de carbono fueron ZnO, Zr(OH)₄ y ZrO₂ usando PdCl₂ y Pd(NO₃)₂ como sales precursoras. Se determinó que la actividad y selectividad depende en gran medida de la sal precursora y de las propiedades ácido-base del soporte. Además, se obtuvo que el orden de acidez fue: Zr(OH)₄ > ZrO₂ > ZnO sin importar la sal precursora usada

Por otro lado, se consiguió que el catalizador Pd/ZnO mostró la mayor selectividad hacia metanol. Sin embargo, los catalizadores Pd/ZrO₂ fueron más activos que los catalizadores Pd/Zr(OH)₄ y Pd/ZnO.

Yachun Liu y col. [27], Determinaron que la reducibilidad y la actuación de los catalizadores de cobalto en la SFT estaban estrechamente relacionados con los tamaños de poro de los soportes de óxido de zirconio, obteniendo que a mayor tamaño de poro estas propiedades mejoraban apreciablemente. Estos investigadores prepararon soportes de ZrO₂ con tamaños de poro entre 2,9 y 12,6 nm resultando que el catalizador de cobalto soportado sobre la estructura con el tamaño de poro de 12,6 nm, mostró la menor selectividad hacia metano a la vez que presentó la mayor actividad y selectividad hacia la fracción C₁₂-C₁₈. Estos resultados se atribuyeron a la combinación de la mejora de la capacidad de reducción del catalizador de cobalto y el control de re-adsorción de α -alqueno y crecimiento de cadena derivado del tamaño de poro grande y distribución de tamaño de poro estrecha del soporte con la alta actividad catalítica en SFT y selectividad a C₅⁺ de los catalizadores de cobalto con ZrO₂ como el soporte.

J. C. Chen y Y. H. Sun [28], prepararon catalizadores Co/ZrO₂ por el método de coprecipitación variando la cantidad de cobalto presente, encontrando que para los catalizadores con bajo contenido de Co, este existe como una especie altamente dispersa, lo que ocasiona una baja capacidad de reducción y favorece la formación de metano. Por otra parte, se comprobó que para aquellos catalizadores con alto contenido de Co, el grado de reducción llegó a 100%, la conversión de CO aumentó monótonamente con el incremento, la selectividad hacia metano bajo rápidamente cuando el contenido de Co paso de 20% a 50% y más lentamente cuando se aumentó la carga de Co hasta 80%, determinando con estos resultados que el rendimiento está estrechamente relacionado con la capacidad de reducción de los catalizadores.

Jifan Li y col. [29], Estudiaron los efectos de los metales alcalinotérreos (magnesio, calcio, estroncio y bario) sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de los catalizadores precipitados Fe/SiO₂ en la Síntesis Fischer-Tropsch. Sus investigaciones indicaron que los metales alcalino-térreos fortalecieron los enlaces de Fe-O generando como consecuencia la inhibición de la reducción de los catalizadores bajo atmósfera de H₂. A su vez encontraron que el Mg y Ca suprimen la carbonización de catalizadores mientras Sr y Ba mejoran la carbonización.

Por otro lado, se determinó que en la SFT, los metales alcalinotérreos no tuvieron ninguna influencia aparente sobre la conversión de CO con respecto a catalizadores sin promover. Sin embargo, los metales alcalinotérreos resultaron eficaces para inhibir la formación de metano y productos gaseosos, y mejorar la selectividad hacia hidrocarburos pesados y olefinas. Los datos obtenidos indicaron que el efecto de promoción de los metales alcalinotérreos sobre la distribución del producto incrementó con el aumento del número atómico de los mismos.

Mónica Bartolini [10], realizó un estudio de catalizadores de cobalto soportados sobre sílices tipo SBA-15 con diferentes diámetros de poro, métodos de preparación y contenido metálico. Se pudo determinar que el diámetro de poro no solo afectó el tamaño y la reducibilidad de las partículas de cobalto sino que influyó en forma

significativa sobre la distribución de productos líquidos. Mientras mayor fue el tamaño del poro, mayor fue la fracción de hidrocarburos con alto peso molecular.

Aunado a esto, se consiguió que una buena reducción del precursor catalítico permite garantizar una mayor concentración de cobalto metálico superficial, mientras que, disminuye la concentración de especies Co^{+2} y Co^{+3} las cuales pueden catalizar la reacción de desplazamiento del gas de agua y promover una mayor selectividad hacia el metano.

Por otra parte, se obtuvo que el efecto de la concentración de la solución impregnante sobre el tamaño y reducibilidad de las partículas de cobalto, influye considerablemente sobre el tamaño de partículas de las especies de cobalto. Los catalizadores obtenidos por impregnación por exceso de solución favorecieron la formación de partículas de menor tamaño, permitiendo obtener una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte, aun para cargas altas de cobalto. Además, los catalizadores obtenidos por esta vía presentaron una mayor selectividad hacia la fracción de hidrocarburos pesados (C19-C38), en comparación con el correspondiente catalizador obtenido vía humedad incipiente.

Yongwu Lu y col. [30], realizaron un estudio sobre la influencia del porcentaje de Co (10-30%p/p Co) y el tamaño de poro del soporte SBA-15 en las propiedades fisicoquímicas y la actuación catalítica de catalizadores Co/SBA-15 para la SFT. Los investigadores determinaron un máximo de conversión de CO para la muestra que contenía 20% Co. Por otra parte, se observó una alta selectividad hacia metano e hidrocarburos menores a C_5^+ cuando el contenido de Co fue de 10%.

Adicionalmente, los catalizadores 20Co/SBA-15 con tamaño de poro más grande condujeron a un mayor tamaño en los cristales de cobalto, una dispersión menor de este y a una capacidad de reducibilidad mayor, así como a una conversión de CO que se veía favorecida con el aumento del tamaño de poro en el rango estudiado (4,9 a 9,7nm). Los investigadores también determinaron que aquellos catalizadores

20Co/SBA-15 con un mayor tamaño de cristales de cobalto presentaron una mayor selectividad hacia C_5^+ en la SFT.

Por último, se consiguió que para una carga de Co comparable en los catalizadores Co/SBA-15 y Co/SiO₂, la conversión de CO fue alrededor de dos veces mayor con el catalizador Co/SBA-15, con solo una pequeña diferencia en la selectividad de productos.

Jiebo Chen y col. [31], sintetizaron estructuras ordenadas sólidas de CaO-ZrO₂ con alta área específica, gran volumen de poro y tamaños de poro uniforme, por un simple procedimiento de evaporación inducida en presencia de nitrato de zirconio, nitrato de calcio y Pluronic P123 sin necesidad de rigurosas condiciones de humedad. Su investigación también mostró que el contenido de Ca²⁺ puede afectar el ordenamiento de la estructura de las muestras y que el rango ideal para el dopaje con Ca²⁺ es de 15% a 25%. Mientras tanto, se encontró que el añadido excesivo de nitrato al sistema podría influir o incluso dañar la formación de marco mesoporoso en el proceso sol-gel.

Aunado a esto, esta investigación estudió algunos otros precursores de zirconio, tales como oxiclورو de zirconio, alcóxidos de zirconio y nitrato de óxido de zirconio, pero no se obtuvieron mesoestructuras con ellos. Concluyendo así, que la selección de nitrato de zirconio es la clave para el éxito en la obtención de mesoestructuras ordenadas.

Anthony Guillén [13], estudió óxidos precursores tipo hidrotalcita sobre la base de MgCoAl para la obtención de parafinas lineales mediante la hidrogenación catalítica de CO, sustituyendo el Mg por Co en diferentes proporciones, para determinar el efecto de estas modificaciones sobre la actividad y estabilidad catalítica de los precursores.

Sus investigaciones mostraron que el catalizador 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. Además, este catalizador fue promovido con 1% de Ru, para evaluar el efecto del promotor y compararlo con sólidos de referencia de cobalto sobre alúmina y sobre óxido de magnesio.

Con esta investigación se consiguió que el sólido promovido con Ru presento una conversión de CO mayor a la del sólido sin promover, con una alta estabilidad y actividad catalítica durante 150 horas de reacción, evidenciando una mayor selectividad hacia la fracción de hidrocarburos pesados. Sin embargo, La presencia de Ru no modificó las propiedades texturales del sólido.

Por otro lado, el sólido de referencia Co/Al₂O₃ presentó un comportamiento catalítico similar a la del sólido promovido con Ru, pero con una conversión y estabilidad menor. Mientras que, el sólido de referencia Co/MgO no mostró actividad catalítica en la SFT.

IV. Objetivos.

IV.1. Objetivo general

- ✓ Sintetizar y caracterizar precursores catalíticos de óxido de zirconio impregnados con Co, preparados por el método de exceso de solvente, y evaluar su actividad como catalizadores en el proceso GTL en la SFT.

IV.2. Objetivos específicos

- ✓ Estudiar el efecto del uso de un metal alcalino térreo (Mg) en la estructura del óxido de zirconio.
- ✓ Determinar la influencia de la adición de los metales nobles Ru y Rh al soporte promovido con Mg.
- ✓ Evaluar el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados en la reacción de síntesis Fischer-Tropsch.
- ✓ Caracterizar los sólidos sintetizados mediante las técnicas fisicoquímicas:
 - ◆ Área específica.
 - ◆ Difracción de rayos X (DRX).

V. Metodología experimental.

V.1. Síntesis del soporte mesoporoso de ZrO_2 en condiciones suaves

Se realizó la preparación del soporte mesoporoso de ZrO_2 mediante el método presentado por J. Chen y col. [31], el cual se realizó como sigue:

Se disolvieron 2 g de Pluronic P123 ($M_{av}=5800$, EO20PO70EO20, Aldrich) en 40 mL de etanol absoluto con agitación continua. Luego de la disolución completa del Pluronic P123, se agregaron a la solución 20×10^{-3} moles de Zr en forma de $Zr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ con agitación constante a temperatura ambiente. Después de agitar hasta la disolución total del sólido, se procedió a evaporar el solvente a 313 K. Posterior a la evaporación de este, se dejó envejecer el gel formado por 48 h y luego se secó en la estufa a 373 K por 24 h. El producto obtenido se calcinó en una mufla a 773 K con una rampa de 10 K/min, un flujo de aire de 50 mL/min y por un tiempo de 3 h.

V.2. Síntesis del soporte ZrO_2 mediante otros métodos

1. Se realizó la síntesis del sólido mesoporoso mediante un procedimiento similar al utilizado para el sólido SBA-15. Para esto, se disolvieron aproximadamente 1,6 g de pluronic P123 en 25 mL de agua a una temperatura de 313 K y se llevó el pH de la mezcla a 3 con HCl 6 M dejando la solución bajo agitación durante un día. Luego se agregó gota a gota aproximadamente 4,3 g de nitrato de zirconio tetrahidratado disueltos en 20 mL de agua. Luego el producto se secó en la estufa a 373 K por 24 h. Por último se calcinó en una mufla a 773 K con una rampa de 10 K/min, un flujo de aire de 50 mL/min y por un tiempo de 3 h.
2. Se realizó la síntesis del sólido mesoporoso siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente, pero esta vez se utilizó dietilenglicol el cual tiene efecto estabilizante según lo reportado por Yachun Liu y col. [27].

Se disolvieron 12 g de pluronic P123 en 158 mL de agua, se agregaron 12 mL de dietilenglicol y se llevó el pH de la mezcla a 3 con HCl 6 M dejando la solución bajo agitación durante un día (solución A). Por otro lado, se disolvieron aproximadamente 16 g de $Zr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 80 mL de agua y se agregó esta solución gota a gota a la solución A. Posteriormente, el producto se secó en la estufa a 373 K por 24 h. Por último se calcinó en una mufla a 773 K con una rampa de 10 K/min, un flujo de aire de 50 mL/min y por un tiempo de 3 h.

3. Este método se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Yachun Liu y col. [32] como sigue: se preparó una primera solución (solución A) pesando 8 g de pluronic P123, disolviéndolos en 200 mL de etanol, agregando 43 mL de agua y llevando el pH de esta solución a 3 con ácido nítrico concentrado y agitándola a temperatura ambiente. A su vez, se preparó una segunda solución (solución B) la cual contenía 35 mL de propóxido de zirconio, 15 mL de dietilenglicol y 200 mL de etanol seco. Posteriormente, la solución B fue lentamente agregada a la solución A, esta solución final fue agitada a temperatura ambiente por una hora y la solución resultante fue gelificada en un contenedor cerrado por 24 h, seguido de un reflujo en hidróxido de amonio a pH 10 por 48 h. La composición molar de la mezcla final fue 1 Zr: 1 dietilenglicol: 0.017 P123: 30 H₂O: 90 etanol. Finalmente, el producto obtenido fue filtrado y luego secado a 373 K y por último se calcinó a 873 K por 4h.

V.1.1. Impregnaciones de los óxidos de zirconio con la sal precursora $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, mediante el método de exceso de solvente

Este método consistió en disolver la cantidad necesaria de la sal precursora en exceso de solvente, 50 mL por cada gramo de soporte, se dejó el soporte en contacto con la solución por 30 min, para luego ser rotaevaporado a 333K, y posteriormente ser secados en una estufa a 383 K para finalmente ser calcinado en una mufla a 623 K con una rampa de temperatura de 2 k/min donde se mantuvo por 5 h.

V.1.2. Síntesis del sólido Mg-Co/ZrO₂ en condiciones suaves

El sólido Mg-Co/ZrO₂ fue sintetizado por el mismo procedimiento antes expuesto, con un porcentaje de Mg de 20% p/p con respecto al soporte, utilizando la sal Mg(NO₃)₂·6H₂O (Riedel-de Haën). Impregnando en primer lugar el magnesio y posteriormente el cobalto. Sometiéndolos entre cada impregnación a un tratamiento similar al descrito para el catalizador Co/ZrO₂.

V.1.3. Síntesis de catalizadores promovidos con Ru y Rh.

El procedimiento de obtención de estos catalizadores corresponde al anteriormente explicado para el sólido Mg-Co/ZrO₂, con 1% p/p de contenido del metal noble con respecto al soporte usando como sales precursoras RuCl₃ y RhCl₃. Impregnado en primer lugar el metal noble, luego el magnesio y por último el cobalto.

V.1.4. Síntesis del sólido de referencia Co/SiO₂

Se usó como soporte la SiO₂ Davison. La impregnación del cobalto (20% p/p) se llevó a cabo mediante el método de exceso de solvente explicado anteriormente.

V.1.5. Calcinación y activación de los catalizadores

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

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

V.3. Ensayos catalíticos

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

Como se puede ver en el diagrama de flujo de proceso (DFP, Figura 5), éste consta de una entrada de hidrógeno y otra de gas de síntesis. El hidrógeno es usado para la reducción/ activación "in-situ" del catalizador, previo al inicio de la reacción. La activación se llevó a cabo bajo un flujo de H_2 de 50mL/min con una temperatura de 673 K por 12h.

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

El gas de síntesis posee un contenido de 5% de N_2 usado como estándar interno para el cálculo de la conversión del 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).

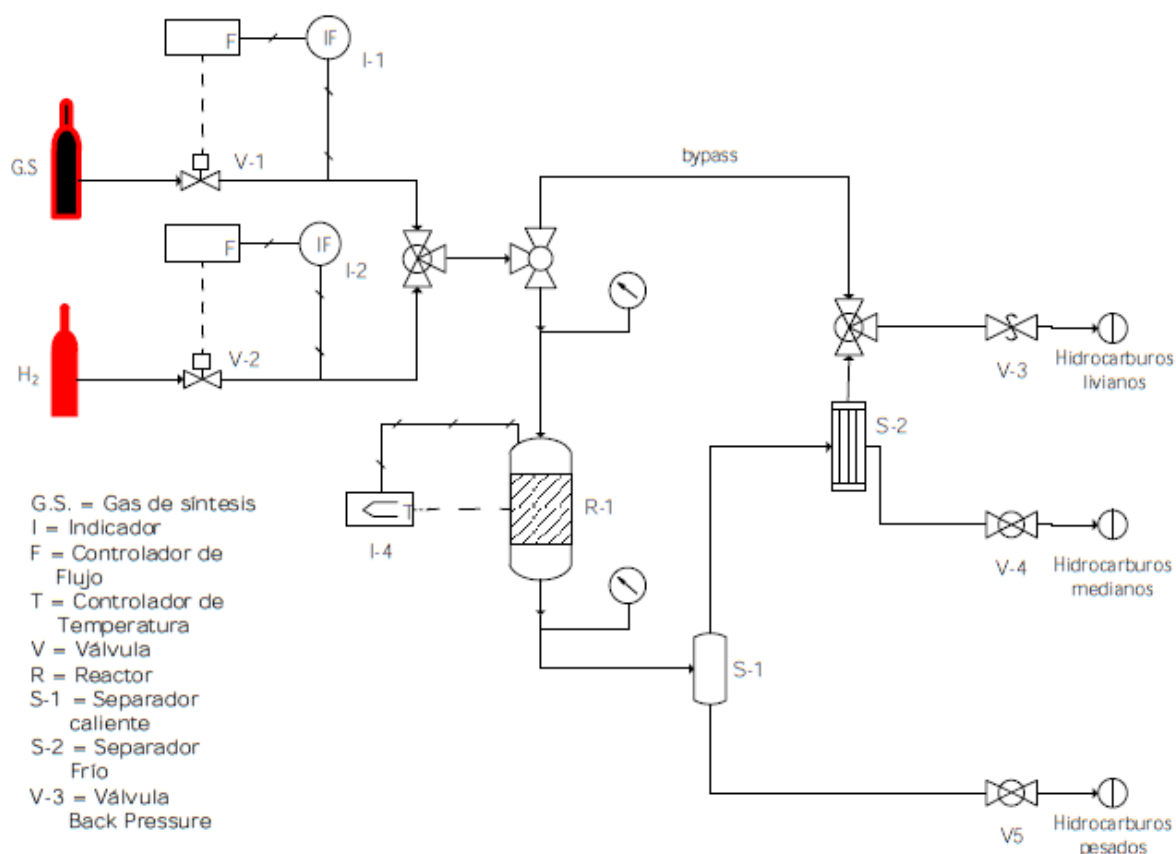


Figura 5: Diagrama de flujo de proceso del montaje de la SFT a escala

V.4. Caracterización de catalizadores

Para la caracterización de cada uno de los sólidos sintetizados se utilizaron las siguientes técnicas:

V.4.1. Área específica (BET)

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

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

Donde:

P = Presión de equilibrio de adsorción.

P₀ = Presión de saturación de N₂ en condiciones experimentales.

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

V_m = Volumen de gas necesario para formar monocapa y

C = Constante de adsorción.

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

Al graficar P/[V_{ads}(P₀ - P)] en función de P/P₀ se obtiene una línea recta cuya pendiente es (C - 1)/(V_mC). 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:

$$Ae = \frac{V_m N_A a_m}{22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \quad (17)$$

Donde:

A_e = Área específica m^2/g

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

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

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

Los tamaños promedio de poros se calcularán usando la ecuación:

$$D = \frac{4V_e}{A_e} \quad (18)$$

Donde:

D = Diámetro de poro.

V_e = Volumen específico.

A_e = Área específica.

V.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

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

onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

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

$$\eta\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (19)$$

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

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 [33].

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

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

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (20)$$

Donde:

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

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

λ = Longitud de onda del Rayos X.

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

θ = Ángulo de Bragg.

VI Resultados y discusión

Los sólidos sintetizados se prepararon con una concentración nominal de 20% en masa de cobalto, los sólidos promovidos contienen 20% p/p de magnesio y 1% p/p de metal noble. En total se prepararon 5 sólidos, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4: Sólidos sintetizados, caracterizados y ensayados en la reacción FT.

Sólido	Método de preparación	Efecto
Co/SiO ₂	Exceso de solvente	Referencia
Co/ZrO ₂		Soporte de ZrO ₂
Mg-Co/ZrO ₂		Promoción con Mg
Ru-Mg-Co/ZrO ₂		Promoción con Ru
Rh-Mg-Co/ZrO ₂		Promoción con Rh

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

VI.1 Preparación de los sólidos.

VI.1.1 Preparación del sólido ZrO₂ en condiciones suaves.

Este método se llevó a cabo como se presentó en la sección V.1. sin embargo, se obtuvo un sólido con un área específica de apenas 3 m²/g y su isoterma de adsorción/desorción no presentó ninguna característica atribuible a un sólido mesoporoso. Esto pudo deberse a que en este método no se da un tiempo para el arreglo de las mezclas generadas en el proceso sol-gel lo que causa la formación de una estructura amorfa.

VI.1.2 Preparación del sólido ZrO₂ mediante otros métodos.

Al realizar los métodos 1 y 2 descritos en la sección V.2 no se logró obtener sólidos que presentaran características atribuibles a estructuras mesoporosas. Estos sólidos presentaron áreas de 3 y 6 m²/g respectivamente. Por otro lado la difracción de rayos X para el sólido sintetizado por el método dos mostró la formación de una fase Zr₃O.

Por otro lado, el sólido sintetizado por el método número 3 de la sección V.2 permitió obtener un sólido con un área de 30 m²/g y sus isothermas de adsorción/desorción mostraron características de un sólido mesoporoso por lo cual se decidió utilizar este sólido como soporte en el estudio de la reacción SFT. La adición del dietilenglicol en este proceso funciona como un estabilizador que podría disminuir efectivamente las velocidades de hidrólisis/condensación de la fuente de zirconio y, por tanto, restringir la fuerte tendencia a precipitar y lograr aprovechar el proceso de autoensamblaje.

VI.2 Caracterización de los sólidos.

VI.2.1 Área específica (BET).

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas a partir del análisis BET para los sólidos Co/SiO₂ y Co/ZrO₂ se muestran en la figura 6 y Figura 7 respectivamente. Según la clasificación adoptada por la IUPAC, la forma de las isothermas de adsorción de N₂ en estos sólidos se pueden asignar a la isoterma tipo IV.

Las isothermas 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 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.

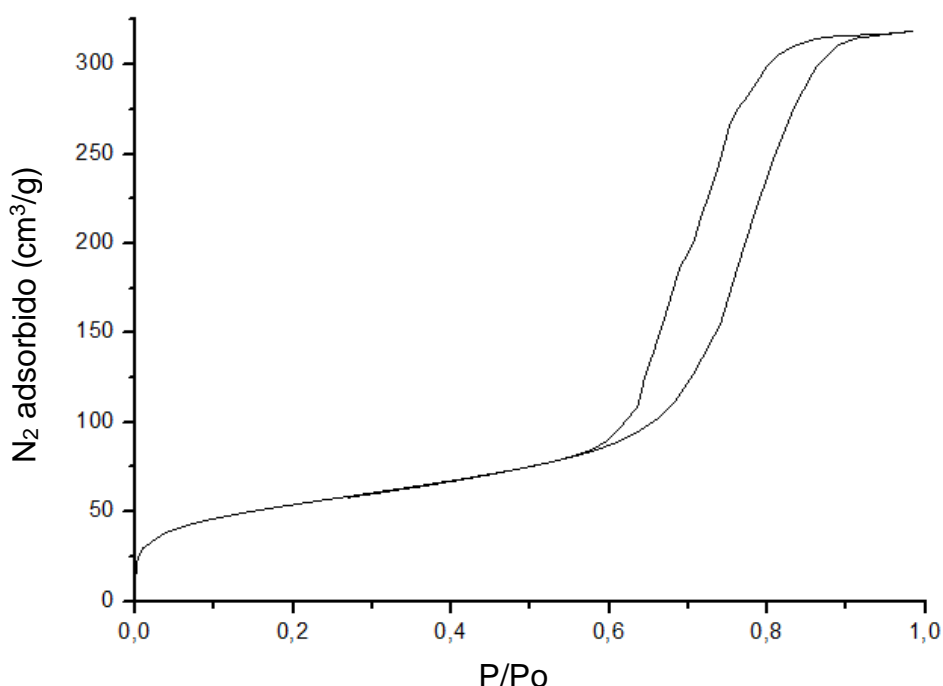


Figura 6: Isotermas de adsorción/desorción para el Co/SiO₂.

La diferencia de las histéresis entre ambas se debe a diferencias en las formas y tamaños de los poros. La isoterma del sólido Co/SiO₂ muestra una histéresis tipo H2, típicamente atribuida a poros de cuello cerrado. Por otro lado, la isoterma del sólido Co/ZrO₂ muestra una histéresis tipo H2 y H3. Los resultados obtenidos coinciden con los presentados por Xiaohong y colaboradores [34] que han reportado que la histéresis H2 en el rango de P/P₀ de 0,3-0,85 indica la presencia de poros tipo “cuello de botella” (al igual que para el Co/SiO₂) en la muestra. Aunado a esto, han concluido que la histéresis H3, a relaciones de P/P₀ más grandes, indican la presencia de mesoporos relativamente uniformes y más grandes formados por nanopartículas

aproximadamente uniformes compactas. Similarmente, Gregg y Sing [35] atribuyen la histéresis H3 ya sea a la condensación capilar en poros relativamente grandes o en los intersticios entre las partículas del sólido. 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 [36] [37].

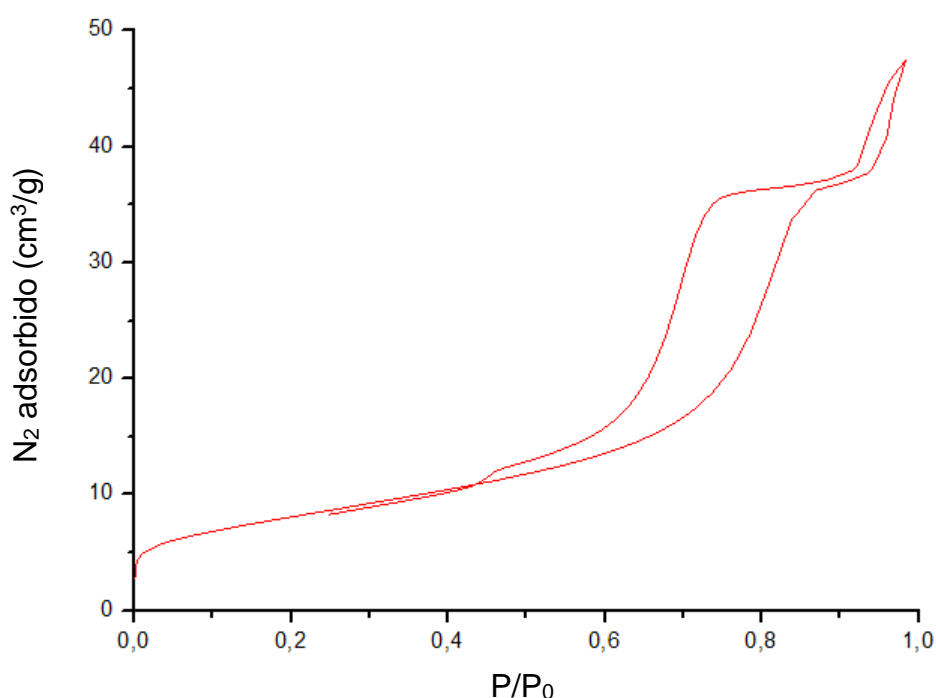


Figura 7: Isotermas de adsorción/desorción para el Co/ZrO₂.

Estos resultados se reafirman cuando se observa la distribución de tamaño de poros obtenida para el Co/SiO₂ y el Co/ZrO₂ mostrados en la Figura 8 y Figura 9 respectivamente.

Se observa que el sólido de referencia muestra una distribución unimodal de poros, mientras que el sólido Co/ZrO₂ presenta una gran mayoría de poros con el mismo tamaño (alrededor de 100Å) pero hay una pequeña cantidad de poros que presentan un tamaño de poros mayor, lo cual puede explicar la histéresis tipo H3 observada.

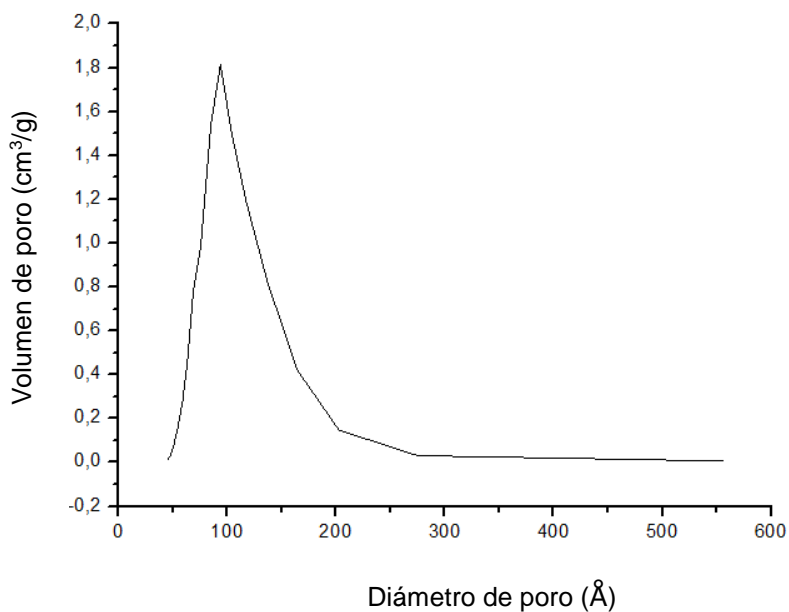


Figura 8: Distribución de poros del sólido Co/SiO₂.

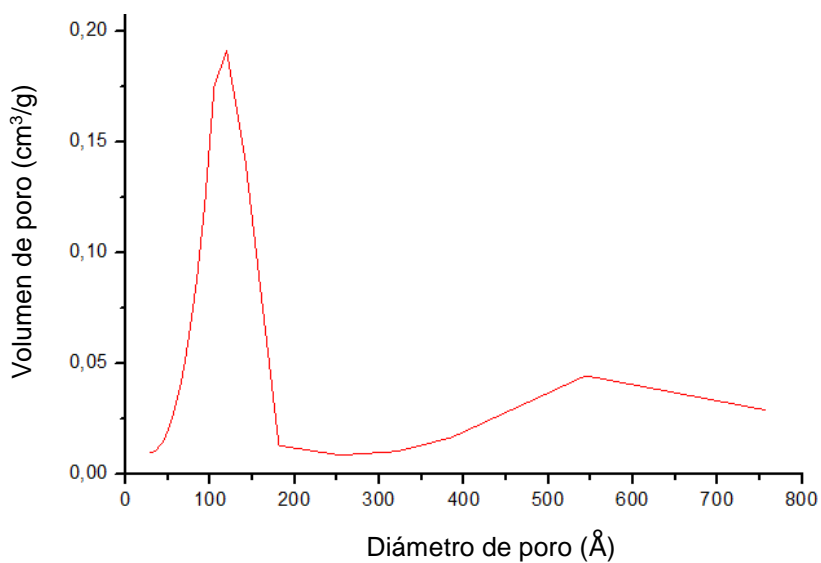


Figura 9: Distribución de poros del sólido Co/ZrO₂.

Todos los sólidos soportados sobre ZrO₂ mostraron isotermas y distribución de poros similares (**sección X.4**).

En la tabla 5, se presenta el análisis textural de los sólidos calcinados, se muestran las áreas específicas determinadas por el método BET, volumen de poro específico

determinado por el método de un solo punto y diámetro de poro promedio calculado por método BET.

Tabla 5: Resultados del análisis textural.

Sólido	Área específica (m²/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm³/g)
SiO ₂ ^a	298	9,21	0,69
ZrO ₂	30	10,22	0,23
Co/SiO ₂	193	10,24	0,49
Co/ZrO ₂	29	10,14	0,18
Mg-Co/ZrO ₂	31	9,59	0,12
Rh-Mg-Co/ZrO ₂	37	9,06	0,09
Ru-Mg-Co/ZrO ₂	68	10,15	0,11

En relación a los soportes, se observa que el soporte de referencia SiO₂ posee un área específica mayor que el ZrO₂ estudiado. El sólido de referencia Co/SiO₂ posee un área específica menor que el soporte SiO₂ sin impregnar, esto producto de la incorporación de Co, sugiriendo que gran parte del Co₃O₄ se localiza en los poros del soporte y los bloquea parcialmente. La incorporación de cobalto en el sólido ZrO₂ no tiene un efecto importante como en el caso antes explicado.

La adición combinada del Mg y los promotores metálicos produce un incremento del área específica de los catalizadores siendo mayor para el caso del sólido promovido con Ru (tabla 5). Yang y col. [38] han encontrado que la incorporación del magnesio como promotor mejora significativamente el área BET en catalizadores frescos. Por otra parte, Gallegos y col. [39] han reportado que la incorporación de metales alcalinotérreos incrementan la dispersión del metal. Por lo tanto el aumento del área puede ser atribuido a la mejor dispersión del óxido de cobalto en presencia de los promotores.

^a Leon M., Síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Co soportados sobre β-SiC. Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2013.

VI.2.2 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.

Los patrones de DRX se presentan en la Figura 10. En todos los casos estudiados se observa la presencia de la fase espinela Co_3O_4 ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$) con picos de difracción en valores de ángulos 2θ de: 36,9; 44,8; 59,4 y 65,3 (ficha JPDS N°801-534). La presencia de esta fase es común en los precursores como ha sido previamente reportado por Xie y col. [42].

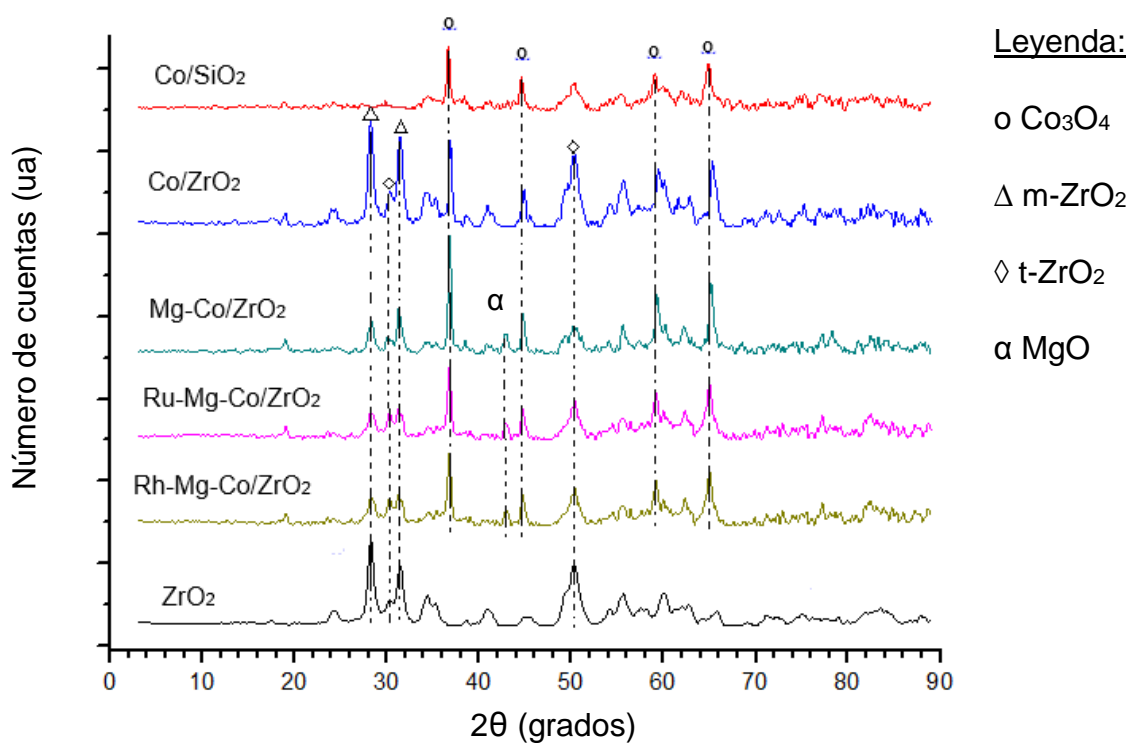


Figura 10: DRX de los sólidos calcinados.

Se observa que las zirconias muestran los picos de difracción característicos de la fase monoclinica (m- ZrO_2 ficha JPDS N° 070-343) y los picos característicos de la fase tetragonal (t- ZrO_2 ficha JPDS N° 170-923) localizados en ángulos 2θ de $30,5^\circ$ y $50,3^\circ$ según ha reportado Pérez y col. [26].

Los tres sólidos a los cuales se les incorporó magnesio presentan una banda en el ángulo 2θ alrededor de $43,8^\circ$ atribuida a la formación de la fase de MgO (ficha JPDS N°431-022).

En los sólidos promovidos Ru-Mg-Co/ZrO₂ y Rh-Mg-Co/ZrO₂ no se observa ninguna fase correspondiente a Ru y Rh, probablemente debido a la baja concentración de promotores en los sólidos y/o a que el tamaño de partícula en ambos casos es muy pequeño para generar un patrón de difracción.

En la Tabla 6 se reportan los tamaños de partículas promedio de las especies de Co, determinados por DRX usando la ecuación de Scherrer (ecuación 20).

Tabla 6: Diámetro de partícula promedio de las especies de Co determinados por la ecuación de Scherrer.

Sólido	Diámetro de partícula (nm)
Co/SiO ₂	17
Co/ZrO ₂	22
Mg-Co/ZrO ₂	26
Rh-Mg-Co/ZrO ₂	24
Ru-Mg-Co/ZrO ₂	22

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

Como es de esperar, el sólido Co/SiO₂ posee un tamaño de partícula menor al resto de los sólidos preparados, debido que posee un área específica aproximadamente 6 veces más grande (Tabla 5) que el área específica del ZrO₂ sintetizado y por lo tanto, el cobalto puede dispersarse mejor. Sin embargo, el diámetro de partícula obtenido para los otros sólidos es bastante pequeño.

Los sólidos promovidos con metales nobles no mostraron gran diferencia con respecto al tamaño de partícula de los no promovidos a pesar que el Ru y el Rh mejoran ligeramente la dispersión en sólidos soportados sobre SiO₂ [41], no fue el caso en el sólido preparado, esto es debido a que el soporte posee baja área específica (30 m²/g), este hecho impide que se logre una mayor dispersión y que no se logre diferenciar de manera notable el efecto que los promotores ejercen sobre esta.

VI.3.1 Pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados

En la Figura 11 se muestra la conversión con el tiempo de reacción para los sólidos sintetizados, estudiados en la reacción de la Síntesis Fischer–Tropsch en el proceso GTL.

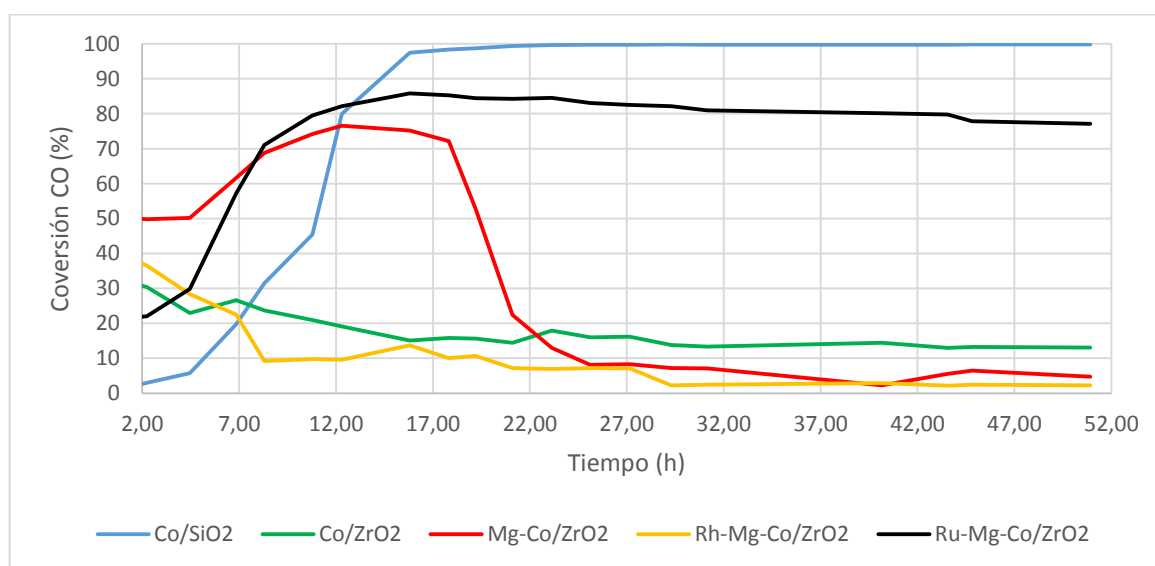


Figura 11: Conversión de CO en función del tiempo a 230 °C y 300 psi, con una relación H₂ /CO = 2.

Se puede observar que para los sólidos Co/ZrO₂ y Rh-Mg-Co/ZrO₂ la reacción se inicia con un porcentaje de conversión de aproximadamente 31% y 37% respectivamente seguida de una desactivación gradual de los mismos con el tiempo de reacción (ver

Figura 12) más marcada para el sólido Rh-Mg-Co/ZrO₂. Esta desactivación puede deberse a diferentes factores como [42]:

- Sinterización de las partículas del metal.
- Reoxidación causada por el agua generada y las altas temperaturas durante el proceso de reacción.
- Existencia de efectos difusionales debido a la condensación de productos que provocan el llenado progresivo de los poros del catalizador con los hidrocarburos formados durante la reacción.
- Formación de coque que cubre la superficie de los sólidos, lo que pudo haber afectado el rendimiento de la reacción por dicha deposición sobre las especies metálicas de cobalto.

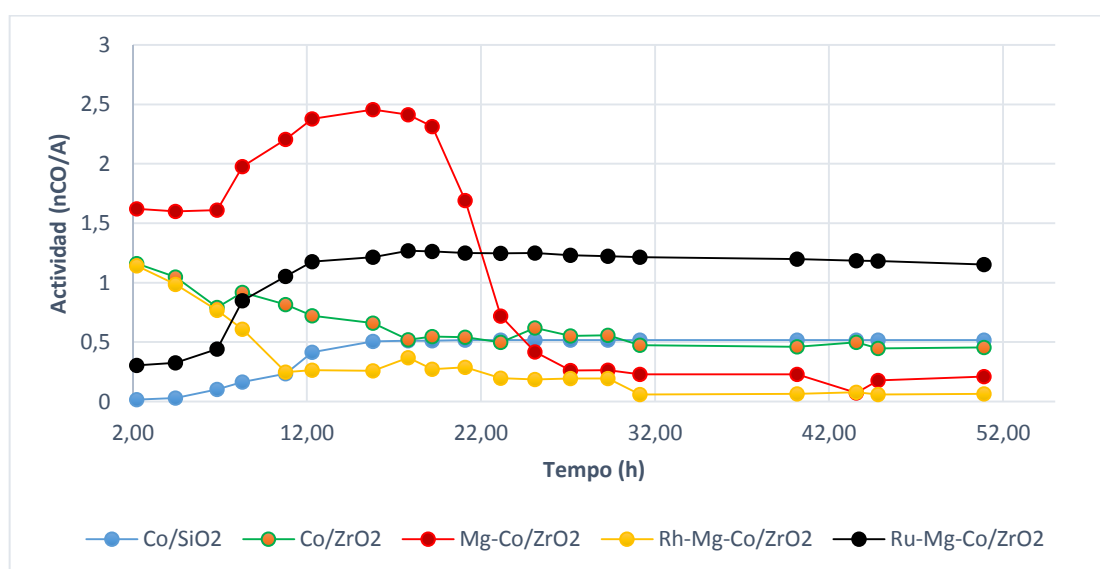


Figura 12: Actividad en función del tiempo para los catalizadores evaluados.

Debido al pequeño tamaño de poro obtenido para los catalizadores soportados sobre óxido de zirconio, es posible que una de las causas mayoritarias en la desactivación de los catalizadores sea el llenado de los poros lo cual no permite de la difusión de los reactivos al seno del catalizador. Otro factor mayoritario de desactivación puede ser la presencia de “puntos calientes” en el catalizador debido a que la reacción es

altamente exotérmica lo cual puede generar un sinterización de las partículas del metal.

Por otro lado, los catalizadores Co/SiO₂, Mg-Co/ZrO₂ y Ru-Mg-Co/ZrO₂ presentaron una conversión de CO que fue incrementando hasta alcanzar su punto máximo en aproximadamente 22h, 12h y 16h de reacción respectivamente. Este comportamiento se atribuye al hecho de que es posible que no todo el cobalto estuviese reducido al momento de iniciar la reacción y dado que el ambiente de reacción (CO+H₂) es reductor, parte de la conversión observada se debe a su utilización para reducir el Co. Asimismo, para el catalizador Ru-Mg-Co/ZrO₂ es posible que la baja conversión inicial fuera causa del cloruro residual proveniente del precursor, el cual envenena los sitios activos metálicos [43]. Aunado a esto, Iyagba y col. [44] han reportado que el cloruro puede ser removido por el vapor de agua producido bajo las condiciones de hidrogenación de CO. Sin embargo, en nuestro caso en el cual se utilizó RuCl₃ y RhCl₃ como precursores catalíticos este efecto puede ser atribuido en el caso del Ru pero no del Rh. Esto nos lleva a pensar que el efecto mayor es el causado por el aumento de la reducibilidad.

La desactivación de estos catalizadores al igual que los previamente mencionados (Mg-Co/ZrO₂ y Rh-Mg-Co/ZrO₂) ocurren debido a la sinterización de las partículas metálicas, reoxidación del metal, 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 e H₂) al seno del catalizador [13].

En la Figura 12 y la Tabla 7 podemos observar que el catalizador que presenta una actividad mayor y que es más estable en el tiempo es el sólido Ru-Mg-Co/ZrO₂. Nuestros resultados coinciden con trabajos reportados por Iglesia y col. [45] y Li y col. [29] quienes reportan que la presencia de rutenio en catalizadores de cobalto soportado inhibe la deposición de carbón durante la SFT. Asimismo, es ampliamente conocido que al agregar una pequeña cantidad de Ru como promotor, la reducibilidad de la fase de óxido de cobalto mejora, teniendo un impacto directo en la actividad del

catalizador, al mantener al Co en su forma reducida, haciéndolo resistente a la oxidación por efecto del agua. Sin embargo, estos investigadores [29] también han reportado que el magnesio suprime la carbonización. Sin embargo, estos investigadores también han encontrado que la selectividad hacia CO₂ incrementa cuando se incorpora un metal alcalinotérreo, indicando que este favorece la reacción de desplazamiento gas-agua (WGS) lo cual, para el caso estudiado, podría ser la causa de la pérdida en la actividad del catalizador Mg-Co/ZrO₂ observada en la Figura 12.

La distribución de productos gaseosos la (Tabla 7) muestra una disminución considerable en la selectividad hacia metano y un aumento en la fracción C₅₊ cuando se incorpora Mg al sólido Co/ZrO₂ indicando que la adición de promotores alcalinos mejora la basicidad de la superficie del catalizador, lo cual resulta en la restricción de la habilidad de hidrogenación, suprimiendo la formación de metano y mejorando las selectividades hacia hidrocarburos más pesados [46].

Tabla 7: Conversión, actividad y distribución de productos en la fase gaseosa de los sólidos estudiados.

Sólido	Actividad (n_{CO} conv/m ² cat.)	XCO (%)	SCO ₂ (%)	SCH ₄ (%)	S C ₂ -C ₄ (%)	S C ₅₊ (%)	α
Co/SiO ₂	0,52	98	3	40	18	41	0,844
Co/ZrO ₂	0,53	15	10	39	21	30	0,815
Mg-Co/ZrO ₂	0,21	8	12	31	22	35	0,853
Rh-Mg-Co/ZrO ₂	0,12	3	18	22	36	24	0,833
Ru-Mg-Co/ZrO ₂	1,22	85	2	33	26	39	0,879

Para el caso del sólido Ru-Mg-Co/ZrO₂ se observa un aumento importante en la conversión de CO y la selectividad hacia la fracción C₅₊ además de una baja selectividad hacia CO₂ (valores similares al sólido de referencia). 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 (como ya se mencionó), así como incrementar la dispersión del Co metálico (Co⁰) [19, 21]. Así, un aumento en la densidad de sitios

de Co sobre la superficie del catalizador incrementa la conversión del CO en la SFT. Tsubaki y col. [41] reportaron que la adición de Ru a catalizadores de cobalto soportado no tiene un impacto importante en la selectividad hacia metano, resultado que concuerda con lo obtenido.

Se determinó que la probabilidad de crecimiento de cadena (Tabla 7) es de $\sim 0,8$ en todos los casos, lo que concuerda con el valor establecido para catalizadores de Co en la SFT. Los valores de se calcularon a partir de gráficas de la ecuación de Anderson-Shultz-Flory (ecuación 14) donde n es el número de átomos de carbono y W_n la fracción másica de la parafina correspondiente a n .

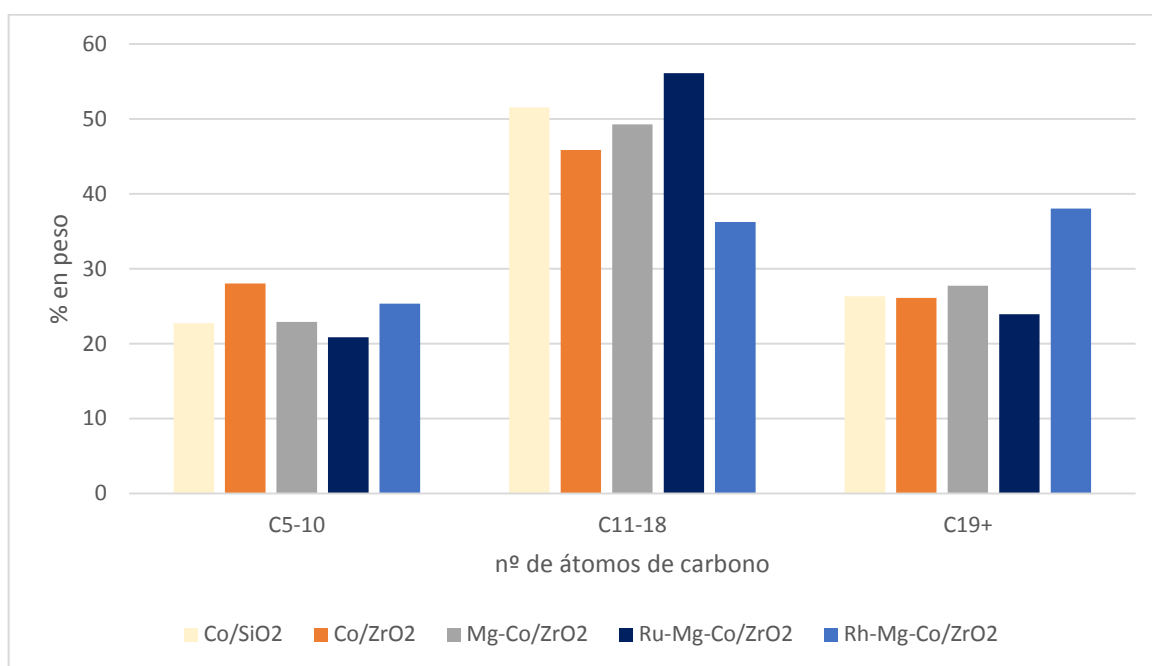


Figura 13: Distribución de los productos en la fracción líquida recolectada.

En la figura 13 se muestra la distribución de las parafinas líquidas y obtenidas en cada reacción. Podemos observar de manera general que la fracción hacia la cual se presenta una menor selectividad es la fracción C_5-C_{10} (gasolinas). Por otro lado, es posible que la fracción de hidrocarburos pesados no se vea tan favorecida, a pesar de los promotores, debido al pequeño tamaño de los poros que presentan los sólidos

estudiados lo cual hace que la cadena no pueda crecer debido a impedimentos estéricos. Aunado a esto, la selectividad hacia la fracción de interés C₁₁-C₁₈ (diesel) aumenta con la incorporación de Mg y Ru, superando este último al sólido de referencia. El efecto producido por el magnesio ya ha sido explicado anteriormente. Por otro lado, en el catalizador promovido con Ru aparte de lo antes mencionado, es posible la existencia de un efecto sinérgico entre el Ru y el Co hacia la mejora de la actividad y la selectividad hacia parafinas medias y pesadas [22]. Iglesia y col. [45] encontraron que la presencia de Ru lleva a una mayor densidad de sitios de cobalto durante la reacción lo cual favorece la readsorción de α -olefinas. Incrementando la producción de un producto parafínico más pesado que los catalizadores de Co monometálicos.

VII. Conclusiones

- La fuente de zirconio usada en la preparación del soporte es vital en la obtención de un sólido mesoporoso.
- El efecto sobre la actividad de los catalizadores de cobalto soportado sin promover es independiente del soporte usado.
- El sólido ZrO_2 sintetizado y analizado por DRX presentó un difractograma en el cual se evidenció la presencia de una mezcla de fases monoclinica y tetragonal.
- En general, para los catalizadores estudiados, las selectividades en la fracción líquida sigue el orden: diésel > ceras > gasolinas.
- La incorporación de los metales Mg y Rh disminuye de manera importante la selectividad hacia metano e incrementa la selectividad hacia la fracción C_{19+} .
- La incorporación de Mg y Ru como promotores en el catalizador de Co incrementa tanto la conversión del CO como la producción de parafinas hacia la fracción de interés $C_{11}-C_{18}$ (diesel).

VIII. Recomendaciones

- Sintetizar ZrO_2 con mayor área específica para aumentar la dispersión de los metales.
- Impregnar otros metales alcalinotérreos como promotores de catalizadores de cobalto soportado sobre ZrO_2 .
- Realizar un estudio de desactivación de los catalizadores sintetizados para determinar la causa de mayor influencia en este proceso.
- Realizar análisis termogravimétrico para evaluar el proceso de descomposición o calcinación de los sólidos soportados sobre ZrO_2 sintetizados.
- Determinar la dispersión de Co por medio de quimisorción por pulso de H_2 .
- 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)

IX. Referencias bibliográficas

- [1] Ge Q. Synthesis and characterization of mesoporous zirconia nanocomposite using self-assembled block copolymer template. [Internet]. Iowa. 2013. [citado 27 sep 2016]. Disponible en: <http://lib.dr.iastate.edu/etd/12616/>.
- [2] Rausch A., Schubert L., Henkel R., Steen E., Claeys M., Roessner F., Enhanced olefin production in Fischer-Tropsch using ammonia containing synthesis gas feeds. *Catalysis Today*. 2016; 275: 94-99.
- [3] Lqbal S., Davies E., Morgan D., Karim K., Hayward J., Bartley J., Taylor S., Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts. *Catalysis Today*. 2016; 275: 35-39.
- [4] Selvatico D., Lanzini A., Santarelli M., Low Temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations. *Fuel*. 2016; 186: 554-560.
- [5] Clayton D., Spath P., 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, technical report Colorado, 2003.
- [6] Leckel D., Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts. *Energy & Fuels*. 2009; 23: 2342-2358.
- [7] Mantripragada H., Rubina E., Performance, cost and emissions of coal-to-liquids (CTLs) plants using low-quality coals under carbon constraint. *Fuel*. 2013; 103: 805-813.

- [8] Kuznetsov B., Catalytic methods in coal processing to syn-gas, carboneous and liquid fuels contributing to sustainable development. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34: 7057-7063.
- [9] Delparish A., Avci A., Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas. *Fuel Processing Technology*. 2016; 151: 72-100.
- [10] Bartolini M., Nuevos Sistemas Catalíticos en base a Cobalto para la Síntesis Fischer-Tropsch: Sistemas Nano y Meso Estructurados en Polvo y Soportados en Estructuras Metálicas. Tesis doctoral, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2013.
- [11] Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Canadá. Academic Press INC, 1984.
- [12] Hindermann J., Hutchings G., Kiennemann A., Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation. *Catalysis Reviews*. 1993; 35: 1-127.
- [13] Guillén A., Síntesis y caracterización de óxidos precursores tipo hidrotalcitas MgCoAl aplicado al proceso GTL. Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2016.
- [14] Chen W., Wang Y., Yu H., Tseng L., Liao H., Carbon Dioxide Reforming of Methane Reaction Catalyzed by Stable Nickel Copper Catalysts. *Catalysis Today*. 2004; 97: 173-180.
- [15] Adesina A., Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. *Applied Catalysis A: General*. 1996; 138: 345-367.

- [16] Van der Laan G., Beenackers C., Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews*. 1999; 41: 255-318.
- [17] Rodríguez H., Preparación, caracterización y actividad catalítica de sólidos mesoporosos A1HMS. Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2003.
- [18] Kolbel H., Rales M., The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. *Catalysis Reviews*. 1980; 21: 225-274.
- [19] Iglesia E., Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1997; 161: 59-78.
- [20] Helland A., Patanou E., Yang J., Blekkan A., Holmen A., The effect of alkali and alkaline earth elements on cobalt based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*. 2013; 215: 60-66.
- [21] Khodakov A., Chu W., Fongarland P., Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chemical Reviews*. 2007; 107: 1692-1744.
- [22] Leon M., Síntesis Fischer-Tropsch con catalizadores de Co soportados sobre β -SiC. Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2013.
- [23] Perego C., Villa P., Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 1997; 34: 281-305.
- [24] Lira E., López M., Oropeza F., Barolini M., Álvarez J., Goldwasser M., Perez J., HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis:

Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008; 281: 146-153.

- [25] Lamonier J., Wyrwalskia F., Perez J., Sifferta S., Aboukaïs A. Influence of the Ethylenediamine Addition on the Activity, Dispersion and Reducibility of Cobalt Oxide Catalysts Supported over ZrO₂ for Complete VOC Oxidation. *Catalysis Letters*. 2006; 108: 87-95.
- [26] Pérez M., Cifarelli M., Cubeiro L., Álvarez J., Goldwasser M., Pietri E. García L., Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols. *Journal of molecular Catalysis A Chemical*. 2003; 206: 339-351.
- [27] Liu Y, Chen J., Fang K., Sun Y., Mesoporous zirconia with different pore size for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2007: 671-674.
- [28] Chen J., Sun H., The structure and reactivity of coprecipitated Co-ZrO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. 7th Natural Gas Conversion Symposium. 2012; 147: 277-282.
- [29] Li J., Zhang C., Cheng X., Qing M., Xu J., Wu B., Effects of alkaline-earth metals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013; 465: 10-19.
- [30] Lu Y., Zhou P., Han J., Yu F., Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. *Royal Society of Chemistry*. 2015; 73: 59792-59803.
- [31] Chen J., Cai Z., Chen X., Zheng X., Zheng Y., Facile synthesis of ordered mesoporous CaO-ZrO₂ composite with mild conditions. *Material Letters*. 2016; 168: 214-217.

- [32] Liu Y, Chen J., Fang K., Sun Y., Wang Y., A large pore-size mesoporous zirconia supported cobalt catalyst with good performance in Fischer- Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2006: 945-949.
- [33] Caraballo J., «Reformación de Metano con CO₂ sobre Catalizadores Nanoestructurados de Níquel Obtenidos a partir de Óxidos tipo Perovskita y de Complejos Organometálicos. Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, 2010.
- [34] Xiaohong Z., Haiquan S., Xuzhuang Y., Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012; 360: 16-25.
- [35] Gregg S. y Sing K. *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. Tercera impresión. Nueva York. Academic Press INC. 1978.
- [36] 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*. 1985; 57.
- [37] 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*. 2008, 24: 77-86.
- [38] Yang J., Yuchuan S., Yu T., Ying L., Hulin W., Lei T., Hong W., Zhixin Z., Hongwei X., Yongwang L., Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. 245: 26-36.

- [39] Gallegos N., Alvarez A., Cagnoli A., Bengoa J., Marchetti S., Mercader R., Yeramian A., Selectivity to Olefins of Fe/SiO₂-MgO Catalysts in the Fischer-Tropsch Reaction, *Journal of Catalysis*. 1996. 12: 132-142.
- [40] Xie R., Li D., Hou B., Wang J., Jia L., Sun Y., Silylated Co₃O₄-m-SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Communications* 2011; 12: 589-592.
- [41] Tsubaki N., Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis* 2001, 199: 236-246.
- [42] Tsakoumisa N., Rønninga M., Borgb O., Ryttera E., Holmen A., Deactivation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts: A Review, *Catalysis Today*. 2010. 154: 162-182.
- [43] Yana Z., Bukurb D., Goodman D., Silica-supported Rhodium-cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Catalysis Today*. 2011. 160: 39-43.
- [44] Iyagba T., Hoost T., Nwalor J., Goodwin J., The Effect of Chlorine Modification of Silica-Supported Ru on Its CO Hydrogenation Properties, *Journal of Catalysis*. 1990. 123: 1-11.
- [45] Iglesia E., Stuart L., Fiato R., Grayson H., Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts, *Journal of Catalysis*. 1993. 143: 345-368.
- [46] Pour A., Shahri S., Bozorgzadeh H., Zamani Y., Tavasoli A., Ahmadi M., Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*. 2008. 348: 201-208.

X. Apéndice

X.1 Cálculo de conversión

La conversión porcentual se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,e} - F_{CO,s}}{F_{CO,e}} \cdot 100\% \quad (21)$$

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:

$$X_{CO} = 1 - \frac{Y_{N_2,e} \cdot Y_{CO,s}}{Y_{N_2,s} \cdot Y_{CO,e}} \quad (22)$$

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:

$$X_{CO} = 1 - \frac{A_{N_2,e} \cdot A_{CO,s}}{A_{N_2,s} \cdot A_{CO,e}} \quad (23)$$

Dónde:

AN₂, e: Área de N₂ de la entrada en el cromatograma.

AN₂, s: Área de N₂ de la salida en el cromatograma.

ACO, e: Área de CO de la entrada en el cromatograma.

ACO, s: Área de CO de la salida en el cromatograma.

X.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:

$$S_i = n \cdot \left(\frac{y_{i,s}}{y_{CO,s}} \right) \left(\frac{1 - X_{CO}}{X_{CO}} \right) \quad (24)$$

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:

X.2.1 Gases permanentes

Detector TCD:

$$S_i = n \cdot \left(\frac{A_{i,s}}{A_{CO,s}} \right) \cdot f_{i,CO} \cdot \left(\frac{M_{CO}}{M_i} \right) \cdot \frac{(1 - X_{CO})}{X_{CO}} \quad (25)$$

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.

X.2.2 Fracción C2 - C4

Detector FID:

$$S_i = n \cdot \left(\frac{A_{i,S}}{A_{CH_4,S}} \right) \cdot f_{i,CH_4} \cdot \left(\frac{M_{CH_4}}{M_i} \right) \cdot S_{CH_4} \quad (26)$$

Dónde:

S_i : Selectividad del compuesto i.

S_{CH_4} : Selectividad del CH_4 determinada por la Ecuación N°25.

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

X.2.3 Fracción C5+

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

- CH_4
- CO_2
- Fracción C2-C5
- Fracción C5+

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

$$S_{CH_4} + S_{CO_2} + S_{C_2-C_4} + S_{C_5+} = 100 \quad (27)$$

Rearreglando la ecuación:

$$S_{C_5+} = 100 - S_{CH_4} - S_{CO_2} - S_{C_2-C_4} \quad (28)$$

X.3 Cálculo de distribución de productos en fracción C5+

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

$$\%W_i = \frac{A_i/f_i}{\sum_i^n A_n f_n} \times 100 \quad (29)$$

Dónde:

%W_i: % en peso del hidrocarburo i.

A_i: Área en el cromatograma del hidrocarburo i.

f_i: Factor de respuesta del hidrocarburo i.

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

$$f_i = \frac{(C_{aw} \cdot C_n) + (H_{aw} \cdot H_n)}{C_{aw} \cdot C_n} \times 0,83905 \quad (30)$$

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.

^b 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.

X.4 Gráficas

X.4.1 Isotermas de adsorción y desorción

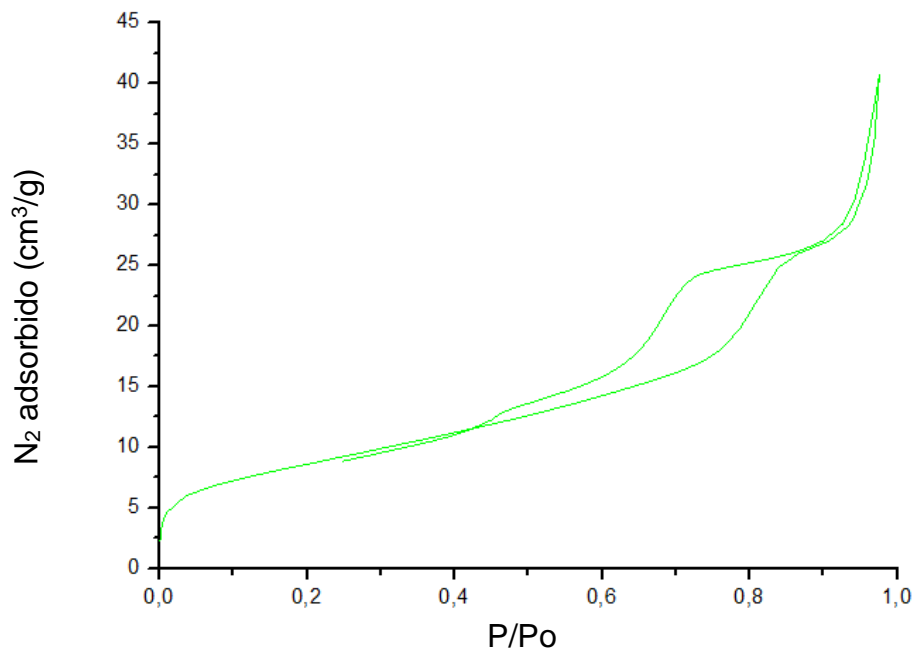


Figura 14: Isotermas de adsorción/desorción para el Mg-Co/ZrO₂.

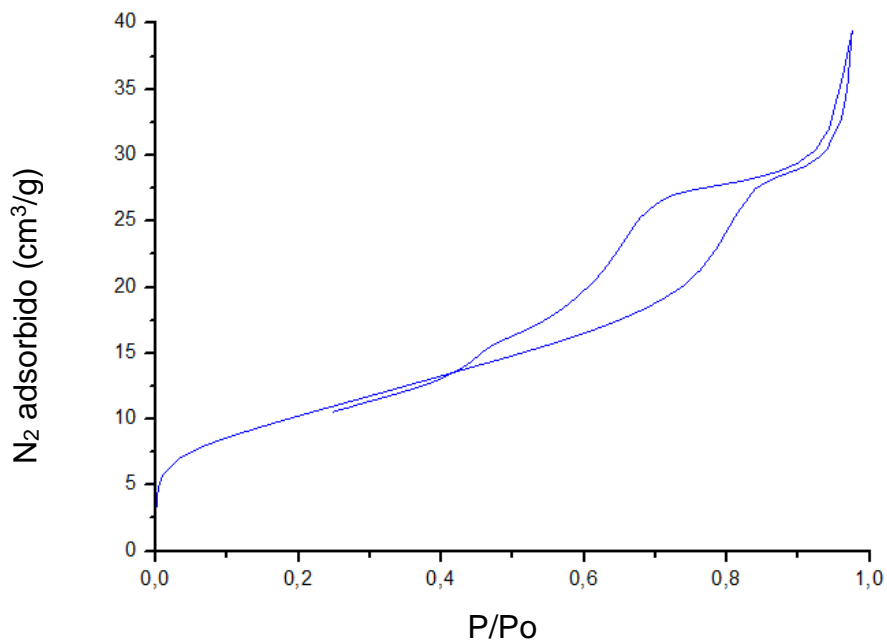


Figura 15: Isotermas de adsorción/desorción para el Rh-Mg-Co/ZrO₂.

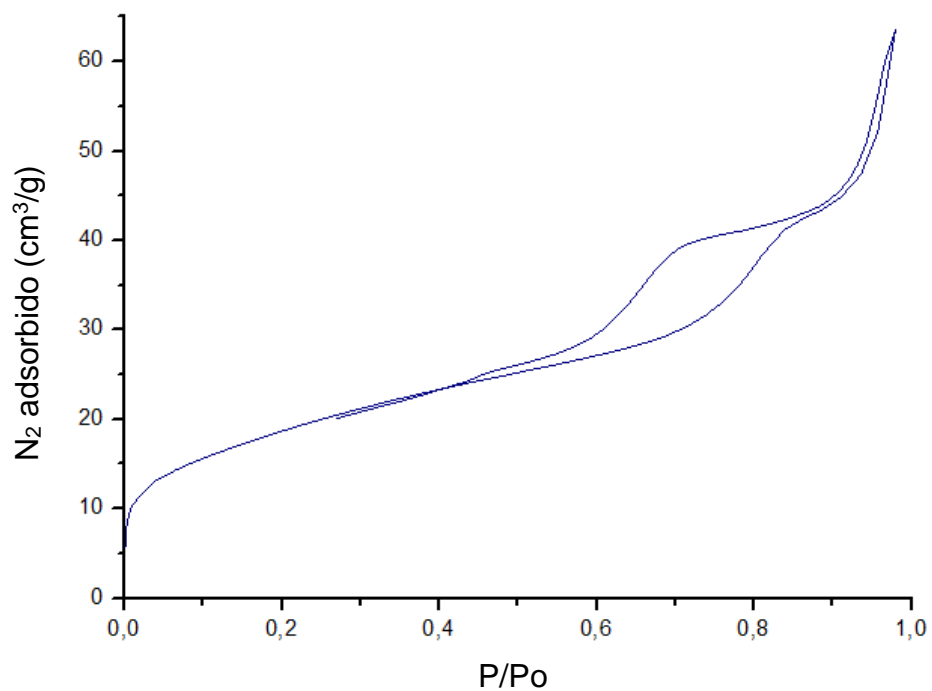


Figura 16: Isothermas de adsorción/desorción para el Ru-Mg-Co/ZrO₂.

X.4.2 Distribución de tamaño de poro en los soportes

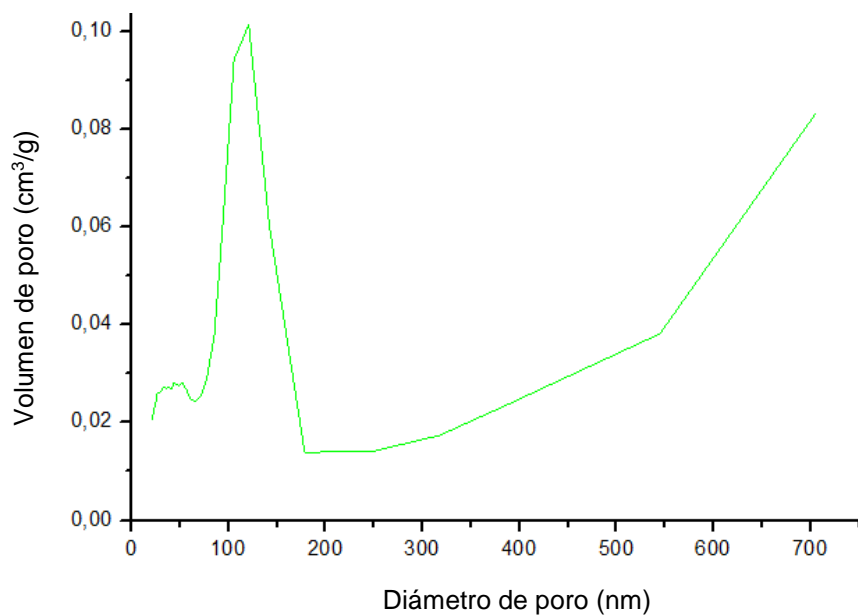


Figura 17: Distribución de poros del sólido Mg-Co/ZrO₂.

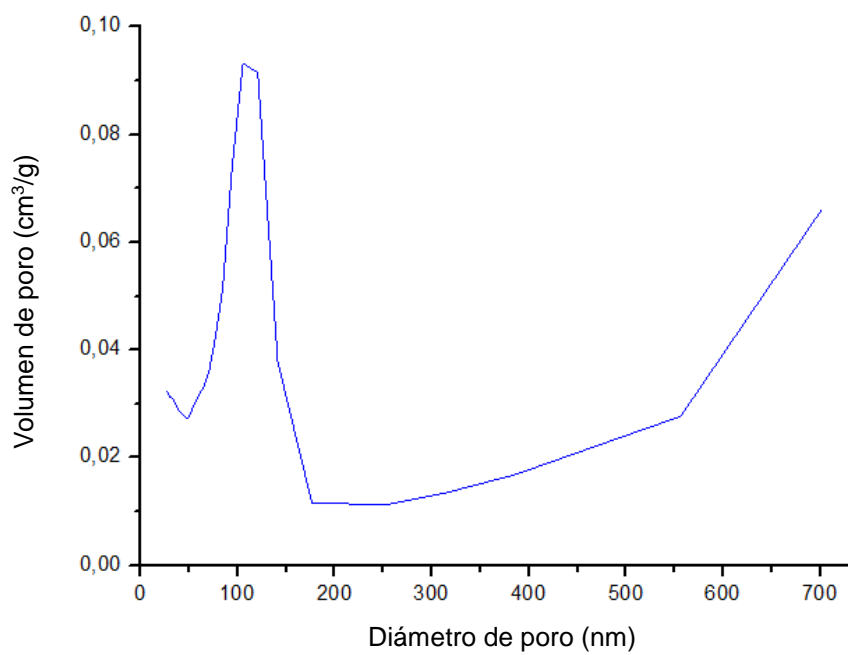


Figura 18: Distribución de poros del sólido Rh-Mg-Co/ZrO₂.

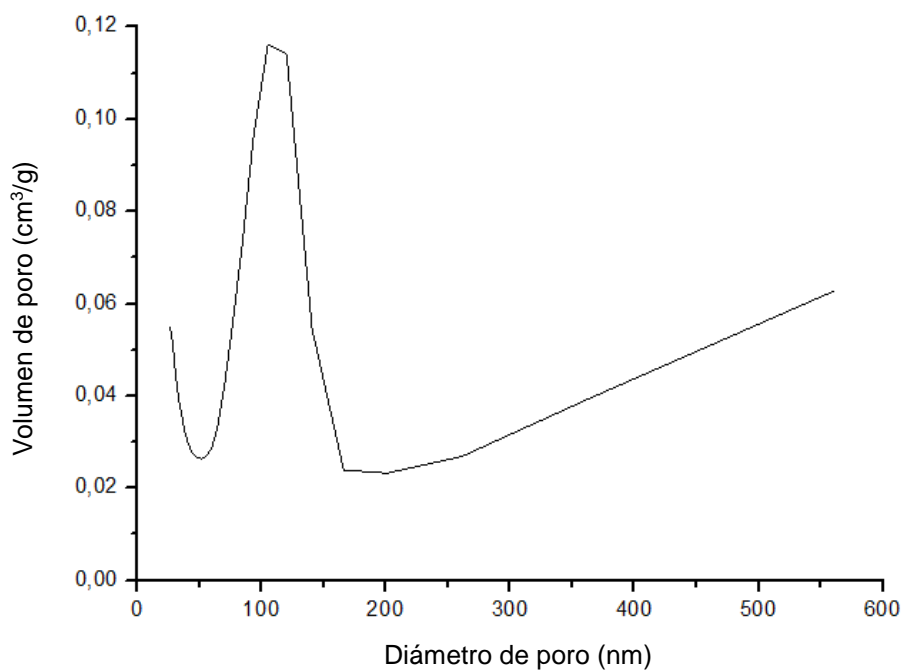


Figura 19: Distribución de poros del sólido Ru-Mg-Co/ZrO₂.