
Índice General

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. La síntesis de Fischer-Tropsch: antecedentes.....	5
1.2. Marco de intereses actual	8
1.3. Fundamentos químicos de la síntesis de Fischer-Tropsch.....	14
1.3.1. Etapa de iniciación. Adsorción de H ₂ y CO	15
1.3.2. Etapa de propagación y terminación. Formación de hidrocarburos.....	17
1.4. Catalizadores de Fischer-Tropsch	19
1.4.1. Metales activos.....	19
1.1.1. Catalizadores de Cobalto.....	20
1.4.1.1. Actividad de los catalizadores de Co	23
1.4.1.2. Selectividad de los catalizadores de Co. Distribución de Anderson-Schulz-Flory	25
1.5. Limitaciones de los procesos de Fischer-Tropsch.....	29
Bibliografía.....	33
2 OBJETIVOS.....	39
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.1. Reactivos empleados	47
3.2. Preparación de materiales.....	50
3.2.1. Soportes convencionales	50
3.2.2. Materiales mesoporosos	50

3.2.2.1. Materiales tipo MCM-41	50
3.2.2.1.1. Características estructurales	50
3.2.2.1.2. Síntesis de MCM-41 pura sílice	51
3.2.2.1.3. Síntesis de materiales Me-MCM-41	52
3.2.2.2. Material MCM-48	53
3.2.2.2.1. Características estructurales	53
3.2.2.2.2. Síntesis de MCM-48 pura silice	54
3.2.2.3. Material SBA-15	54
3.2.2.3.1. Características estructurales	54
3.2.2.3.2. Síntesis de SBA-15 pura silice	56
3.2.2.3.3. Tratamiento post-síntesis de sililanización.....	56
3.2.2.3.4. Tratamiento post-síntesis de “grafting” de aluminio	56
3.2.3. Zeolitas deslaminadas	57
3.2.3.1. Zeolita ITQ-2	57
3.2.3.1.1. Características estructurales	57
3.2.3.1.2. Síntesis del material.....	58
3.2.3.2. Zeolita ITQ-6	58
3.2.3.2.1. Características estructurales	58
3.2.3.2.2. Síntesis del material.....	59
3.2.4. Materiales microporosos	59
3.2.4.1. Zeolita ZSM-5.....	59
3.2.4.1.1. ZSM-5 comercial	60
3.2.4.1.2. ZSM-5 nanocrystalina	61
3.2.4.2. Zeolita MCM-22	61
3.2.4.3. Zeolita ITQ-22	63
3.3. Preparación de Catalizadores.....	64
3.3.1. Catalizadores de cobalto	64
3.3.2. Preparación del catalizador de hierro (KFeCo).....	67
3.3.3. Catalizadores híbridos	68

3.4.	Caracterización de catalizadores	69
3.4.1.	Difracción de Rayos X (XRD)	69
3.4.2.	Reducción Termoprogramada (TPR).....	71
3.4.3.	Adsorción de N ₂	73
3.4.4.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	74
3.4.5.	Espectroscopía infrarroja (IR).....	76
3.4.5.1.	IR de CO adsorbido	76
3.4.5.2.	IR de piridina adsorbida.....	77
3.4.6.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).....	78
3.4.7.	Análisis Químico.....	79
3.4.7.1.	Absorción Atómica (AA).....	79
3.4.7.2.	Análisis Elemental (AE)	79
3.4.8.	Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD)	79
3.4.9.	Resonancia magnético nuclear con giro al ángulo mágico (MAS NMR).....	80
3.5.	Sistema de Reacción.....	81
3.6.	Descripción de los experimentos	84
3.6.1.	Carga del reactor	84
3.6.2.	Activación del catalizador.....	84
3.6.3.	Ensayo catalítico	85
3.6.4.	Ánalisis de productos por cromatografía de gases	86
3.6.5.	Descarga y acondicionamiento del reactor.....	89

3.7. Presentación de resultados.....	90
3.7.1. Actividad catalítica.....	90
3.7.1.1. Conversión de CO	90
3.7.1.2. Actividad intrínseca	91
3.7.2. Cuantificación de productos formados.....	92
3.7.3. Selectividad y balance de materia real	94
3.7.4. Balance de materia simulado	95
Bibliografía	97
 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	105
4.1 Diseño del sistema de reacción.....	105
4.1.1 Requerimientos de diseño del reactor	105
4.1.2 Selección del modelo de reactor de Fischer-Tropsch	106
4.1.3 Diseño y desarrollo del prototipo P1.....	110
4.1.4 Diseño y desarrollo del prototipo P2.....	113
4.1.4.1 Estabilidad térmica.....	114
4.1.4.2 Transferencia de materia.....	116
4.1.4.2.1 Difusión externa	117
4.1.4.2.2 Difusión interna	118
4.1.5 Diseño del sistema de análisis de productos.....	120
4.1.6 Sistema de reacción.....	121
4.1.7 Reproducibilidad experimental	124
4.2 Catalizadores de cobalto soportado	125

4.2.1	Catalizadores de cobalto soportado en materiales mesoporosos pura sílice. Influencia del diámetro de poro y de la dimensionalidad de la estructura	126
4.2.1.1	Estructura y propiedades texturales de los soportes	126
4.2.1.2	Propiedades físico-químicas de los catalizadores	129
4.2.1.3	Resultados catalíticos.....	142
4.2.1.4	Conclusiones	150
4.2.2	Influencia de la incorporación de metales en el material MCM-41	152
4.2.2.1	Estructura y propiedades texturales de los soportes	152
4.2.2.2	Propiedades físico-químicas de los catalizadores	155
4.2.2.3	Resultados catalíticos.....	162
4.2.2.4	Conclusiones	168
4.2.3	Influencia del Pt en el catalizador Co/Al-M41	169
4.2.3.1	Propiedades físico-químicas del catalizador	170
4.2.3.2	Resultados catalíticos.....	173
4.2.3.3	Conclusiones	176
4.2.4	Catalizadores de cobalto soportado en SBA-15.....	177
4.2.4.1	Influencia del contenido de cobalto	177
4.2.4.1.1	Propiedades físico-químicas de los catalizadores.....	177
4.2.4.1.2	Resultados catalíticos	186
4.2.4.2	Influencia de la sal precursora de cobalto.....	192
4.2.4.2.1	Propiedades físico-químicas de los catalizadores.....	193
4.2.4.2.2	Resultados catalíticos	200
4.2.4.3	Influencia de la adición de Re y Mn	203
4.2.4.3.1	Propiedades físico-químicas de los catalizadores.....	203
4.2.4.3.2	Resultados catalíticos	212
4.2.4.4	Influencia de las propiedades físico-químicas superficiales del material mesoporoso SBA-15	217
4.2.4.4.1	Propiedades físico-químicas de los soportes	217
4.2.4.4.2	Propiedades físico-químicas de los catalizadores.....	221

4.2.4.4.3 Resultados catalíticos	226
4.2.5 Conclusiones	230
4.2.6 Catalizadores de cobalto soportado en zeolitas deslaminadas	232
4.2.6.1 Estructura y propiedades texturales de los soportes	232
4.2.6.2 Propiedades físico-químicas de los catalizadores	235
4.2.6.3 Resultados catalíticos.....	246
4.2.6.4 Conclusiones	250
4.3 Catalizadores híbridos	252
4.3.1 Catalizador KFeCo combinado con zeolitas de distintas estructura y porosidad	253
4.3.1.1 Caracterización de los materiales.....	254
4.3.1.2 Resultados catalíticos.....	256
4.3.2 Catalizador KFeCo combinado con zeolita ZSM-5	266
4.3.2.1 Caracterización de los materiales.....	267
4.3.2.2 Resultados catalíticos.....	270
4.3.2.2.1 Influencia de la acidez	270
4.3.2.2.2 Influencia de la adición de promotores: Pd y/o Ga	276
4.3.2.2.3 Influencia del tamaño de cristal.....	280
4.3.3 Conclusiones	283
Bibliografía	286
5 CONCLUSIONES	293
6 ANEXOS	299
