

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



**MATERIALES MESOPOROSOS Y ZEOLITAS
DESLAMINADAS COMO SOPORTES PARA
CATALIZADORES DE FISCHER-TROPSCH
BASADOS EN COBALTO**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

CARLOS LÓPEZ CRUZ

DIRIGIDA POR:

Dr. AGUSTÍN MARTÍNEZ FELIU

VALENCIA 2004

MATERIALES MESOPOROSOS Y ZEOLITAS
DESLAMINADAS COMO SOPORTES PARA
CATALIZADORES DE FISCHER-TROPSCH
BASADOS EN COBALTO

MEMORIA

Presentada por:

Carlos López Cruz

Dirigida por:

Dr. Agustín Martínez Feliu

Para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Valencia 2004

Quiero mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral. Al Prof. Avelino Corma por haberme dado la oportunidad de llevar a cabo mi tesis en el Instituto de Tecnología Química. Al Dr. Agustín Martínez, director de esta tesis, por su ayuda, sus consejos y sus ideas durante estos cuatro años y en la redacción de esta tesis. A todos los doctores del ITQ por sus explicaciones y sugerencias. A todos los del taller. A todos mis amigos y compañeros del día a día en “reacción”, “síntesis”, “caracterización” y “la primera planta”, que me han acompañado durante todos estos años y con los que he compartido muy buenos momentos. A Diana, Patri y Vicente por su amistad, su apoyo y su comprensión.

Y a mi familia, especialmente a mis padres.

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. | Etapas de iniciación. Adsorción de H ₂ y CO..... | 15 |
| 1.3.2. | Etapas de propagación y terminación. Formación de hidrocarburos..... | 17 |
| 1.4. | Catalizadores de Fischer-Tropsch | 19 |
| 1.4.1. | Metales activos..... | 19 |
| 1.4.1.1. | Catalizadores de Cobalto..... | 20 |
| 1.4.1.1.1. | Actividad de los catalizadores de Co | 23 |
| 1.4.1.1.2. | 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 sílice | 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 sílice | 56 |
| 3.2.2.3.3. Tratamiento post-síntesis de sililización | 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 nanocristalina | 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. | Análisis 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 distinta 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 |

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN

| | |
|---|----|
| 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 |
| 1.4.1.1. Catalizadores de Cobalto..... | 20 |
| 1.4.1.1.1. Actividad de los catalizadores de Co..... | 23 |
| 1.4.1.1.2. Selectividad de los catalizadores de Co. Distribución de Anderson-Schulz-Flory..... | 25 |
| 1.5. Limitaciones de los procesos de Fischer-Tropsch | 29 |
| Bibliografía..... | 33 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La síntesis de Fischer-Tropsch: antecedentes

Hoy en día los combustibles de automoción y las materias primas de la industria petroquímica y de polimerización, provienen de las diversas fracciones del petróleo. La implantación de éste como fuente de energía y de materias primas, lo ha convertido en un recurso natural estratégico, que ha motivado numerosos conflictos internacionales a lo largo de los últimos años. Esto, unido a la creciente concienciación medioambiental y a la limitación de las reservas de este recurso natural no renovable, ha motivado un interés creciente en la investigación de nuevas fuentes de energía y de materias primas (hidrocarburos) para la industria petroquímica. El gas natural (CH_4) y el carbón constituyen dos de las fuentes alternativas más prometedoras y la posibilidad de transformarlos en hidrocarburos de mayor valor añadido mediante procesos directos e indirectos ha sido objeto de estudio desde hace casi 8 décadas (1, 2). Actualmente, el gas natural es la opción más atractiva ya que durante los últimos años se han descubierto numerosos yacimientos que han aumentando notablemente el volumen de las reservas de este recurso. Además, la explotación del gas natural resulta medioambientalmente menos problemática con respecto a la de los yacimientos de carbón debido al contenido de azufre en éstos.

Las rutas de conversión del gas natural o CH_4 (su principal componente) se dividen en dos grandes grupos: conversión directa e indirecta. Para la ruta directa se han investigado diversos procesos como la oxidación parcial a metanol (3) o formaldehído (4, 5), la aromatización a benceno (6), el acoplamiento oxidativo de metano a etileno (7), la funcionalización con haluros o sulfatos (8), y la pirólisis a alta temperatura (9). No obstante, todos estos procesos comparten una misma característica: los rendimientos obtenidos son muy bajos. Por ello, desde el punto de vista industrial ninguna de estas vías de aprovechamiento del gas natural resulta viable. Las rutas de conversión indirecta del metano, vía gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), son mucho más eficientes y, de hecho, existen procesos industriales basados en éstas. Hoy en día, la producción de hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) y la producción de metanol, son las dos rutas indirectas más importantes. El desarrollo de nuevos catalizadores para la SFT ha sido el objeto de estudio de la presente tesis doctoral.

La síntesis de Fischer-Tropsch es una reacción catalítica de hidrogenación de CO fuertemente exotérmica, que tiene lugar en presencia de catalizadores sólidos. Partiendo de una mezcla gaseosa de CO e H₂ (denominada comúnmente gas de síntesis) se forman hidrocarburos lineales en un amplio rango de pesos moleculares como productos primarios, además de CO₂ y H₂O como subproductos. La mezcla de hidrocarburos formada se compone fundamentalmente n-parafinas, α-olefinas, y en mucha menor proporción, alcoholes terminales de cadena corta y otros compuestos oxigenados. En la Figura 1-1 se muestra de forma simplificada las reacciones y equilibrios más importantes que tienen lugar en la SFT.

La primera referencia bibliográfica acerca de la hidrogenación catalítica de CO es de Sabatier y Senderens (10) quienes transformaron una mezcla de CO e H₂ en CH₄, empleando un catalizador sólido de Ni. Sin embargo, el proceso que desde hace más de 80 años se conoce como síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) proviene de Alemania y recibe su nombre del químico alemán Franz Fischer y el ingeniero industrial Hans Tropsch (Ilustración 1-1). Ambos descubrieron en 1923 que era posible convertir una mezcla gaseosa de CO e H₂, en una mezcla líquida de hidrocarburos alifáticos (11, 12, 13) mediante catalizadores sólidos de Fe combinado con promotores alcalinos.

Reacciones principales

- | | |
|--------------|---|
| 1) Parafinas | $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2(n+1)} + nH_2O$ |
| 2) Olefinas | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ |
| 3) Alcoholes | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$ |

Reacciones laterales

- | | |
|--|---|
| 4) Reacción de desplazamiento de agua | $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ |
| 5) Readsorción de α-olefinas | $C_nH_{2n} \leftrightarrow C_mH_y, \quad m > n, \quad y = 2(m+1) \text{ o } 2m$ |
| 6) Oxidación/reducción del catalizador | a) $M_xO_y + yH_2 \leftrightarrow yH_2O + xM$ |
| | b) $M_xO_y + yCO \leftrightarrow yCO_2 + xM$ |
| 7) Formación de carburo metálico | $yC + xM \leftrightarrow M_xC_x$ |
| 8) Reacción de Boudouard | $2CO \rightarrow C + CO_2$ |

Figura 1-1. Principales reacciones y equilibrios de la síntesis de Fischer-Tropsch.

El contexto socio-económico alemán en el que se produjo el descubrimiento fue determinante para su lanzamiento y posterior desarrollo. Alemania acababa de perder la Primera Guerra Mundial y estaba sujeta a todo tipo de embargos y sanciones económicas. La necesidad de obtener una fuente de energía basada en combustibles fósiles a partir de recursos naturales propios, fue la principal fuerza que impulsó al gobierno alemán de aquella época, a incentivar diversas líneas de investigación para transformar y aprovechar sus abundantes reservas de carbón. En los siguientes años, tras el descubrimiento del Dr. Fischer y el ingeniero Tropsch, Alemania comenzaría a explotar sus reservas de carbón transformándolo en CO e H₂ (mediante procesos de gasificación a alta temperatura) y posteriormente en combustible líquido mediante la síntesis de Fischer-Tropsch. La primera planta de Fischer-Tropsch se construyó en 1936 en Ruhrchemie. Poco después, en 1943, comenzaría la Segunda Guerra Mundial y la necesidad de contar con combustible fósil para la maquinaria de guerra, conduciría a la construcción en Alemania de 9 nuevas plantas de Fischer-Tropsch, con una capacidad total de 16.000 bbl/día y una planta más en Japón con una capacidad de 1.500 bbl/día (14). Tras la Segunda Guerra Mundial, el descubrimiento de este proceso se conoció en todo el mundo y diversos países llevaron a cabo estudios para investigar las posibilidades de esta nueva vía de obtención de hidrocarburos. E.E.U.U. construyó una planta (proceso Hydrocol) en Bronsville (Tejas), en la que se utilizaba gas natural como fuente de gas de síntesis, con una capacidad productiva de 6.000 bbl/día (15). Sin embargo, un incremento súbito del precio del gas natural hizo el proceso económicamente inviable y la planta se cerró pocos años después de su puesta en funcionamiento. En los siguientes años, la elevada disponibilidad del petróleo (muy abundante y barato) hizo disminuir el interés en la síntesis de Fischer-Tropsch, que de ningún modo podía competir económicamente con la industria del petróleo y el refino.



Ilustración 1-1. De izquierda a derecha: Hans Fischer y Franz Tropsch.

En 1955 los E.E.U.U. sometieron a Sudáfrica a un embargo económico, que aisló el país de diversos mercados internacionales, entre ellos el del petróleo. Al igual que Alemania, Sudáfrica posee grandes reservas de carbón de excelente calidad. De nuevo, el contexto socio-económico impulsó en Sudáfrica un resurgimiento del interés en los

procesos basados en la SFT, para la obtención de combustibles y de materias primas para la industria petroquímica. Durante los siguientes años, se desarrolló una potente industria química (Sasol) entorno a la síntesis de Fischer-Tropsch que Hoy en día es pionera en este campo (16).

Tras estas primeras etapas de descubrimiento y desarrollo, el interés en el proceso de Fischer-Tropsch ha variado a lo largo del tiempo, siguiendo de cerca las fluctuaciones en el valor del precio del petróleo. En la Figura 1-2 se puede observar cómo la disponibilidad de petróleo ha influido en el número de publicaciones y patentes registradas desde el descubrimiento de esta reacción hasta la actualidad. Cabe destacar que la tendencia que indica el gráfico, sugiere que la SFT y los procesos derivados tienen un futuro muy importante a nivel científico e industrial, como se justificará a continuación.

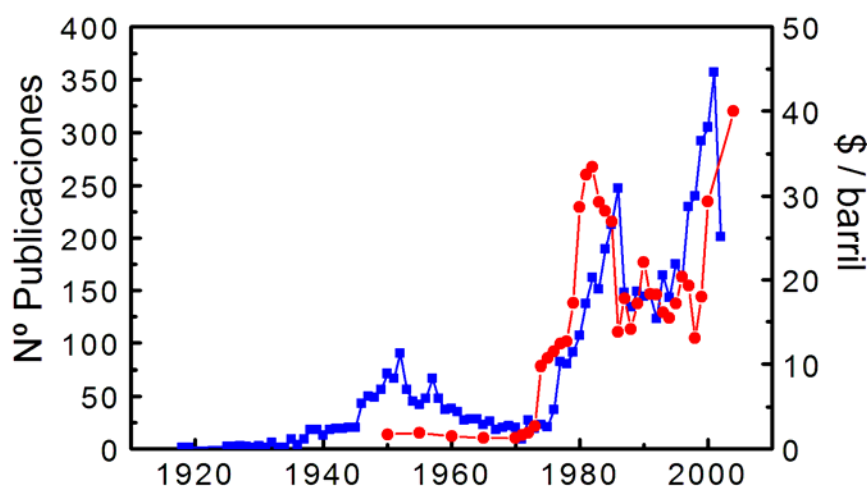


Figura 1-2. Evolución del número de publicaciones y patentes (■) en la síntesis de Fischer-Tropsch y del precio (\$/barril) del petróleo (●) en los últimos años.

1.2. Marco de intereses actual

Desde su comienzo, la principal fuerza impulsora de la investigación y del desarrollo industrial y tecnológico de la SFT, ha sido obtener a partir de un recurso poco explotado como es el carbón o el gas natural, combustible líquido (diesel, gasolina, gasoil) para el mercado de la automoción o la industria energética, ante la posible falta

de suministro de petróleo. Hoy en día, existen además otras razones que impulsan el desarrollo y la investigación en la SFT.

Probablemente, el factor impulsor más importante es la necesidad de obtener combustibles de automoción menos contaminantes (17, 18, 19). Los combustibles sintéticos (gasolina, queroseno y diesel) obtenidos mediante la SFT son medioambientalmente limpios puesto que su contenido de S, N y aromáticos es nulo o prácticamente nulo. Además, poseen excelentes propiedades comburentes, especialmente en el caso del diesel sintético. La elevada selectividad de la SFT hacia hidrocarburos lineales, le confiere al diesel sintético un elevado índice de cetano (20, 21, 22), sin necesidad de efectuar costosos tratamientos posteriores sobre el producto obtenido directamente del reactor de FT. De hecho, desde hace años el combustible sintético obtenido mediante procesos de FT, se ha utilizado como componente de mezcla de combustibles de baja calidad obtenido en refinerías.

Por otra parte, las buenas propiedades comburentes se reflejan en emisiones de gases de combustión menos contaminantes. En la Tabla 1-1 se comparan las propiedades del diesel sintético de FT y del diesel tradicional de refinería, así como el tipo de emisiones producidas a partir de cada uno de ellos.

Tabla 1-1. Principales características de un diesel convencional y sintético vía Fischer-Tropsch. Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org.

| Propiedad | Diesel FT | Diesel Refinería |
|-----------------------------------|-----------|------------------|
| Gravedad Específica | 0.77 | 0.85 |
| Azufre (ppm) | 0 | 350 |
| Aromáticos (% vol) | 0 | 31 |
| Índice de Cetano | 74 | 47 |
| Emisiones (g/bhp/hr) ¹ | | |
| Hidrocarburos | 0.07 | 0.12 |
| CO | 0.8 | 1.2 |
| NOx | 3.2 | 4 |
| PM ² | 0.06 | 0.1 |

¹ bhp: Caballos de fuerza. ² PM: Partículas de sólido.

Otro factor determinante en el desarrollo y establecimiento de esta industria, es el aumento de la competitividad de las plantas de FT frente a la industria del refino. La obtención de combustible de automoción por refino de petróleo ha sido desde siempre económicamente más rentable. No obstante, las nuevas normativas medioambientales para los combustibles de automoción, reducen los límites máximos en el contenido de azufre y compuestos aromáticos del diesel y la gasolina (Figura 1-3). Simultáneamente se está observando una disminución paulatina de la calidad del crudo (Figura 1-4). Así, para que los combustibles derivados del petróleo cumplan las especificaciones marcadas por la legislación, las refinerías deben adaptar sus procesos para aumentar su eficacia en la eliminación de azufre o compuestos aromáticos, lo que encarece el coste final. Esto, unido al creciente precio del petróleo (Figura 1-2), encarece aún más el precio de los productos derivados de éste y hace el proceso del refino menos competitivo.

Por otra parte, la continua mejora y optimización de la tecnología asociada a los procesos de Fischer-Tropsch, ha mejorado la rentabilidad de las plantas de FT. Los costes energéticos de los procesos de generación de gas de síntesis, por gasificación de carbón (23, 24) o por reformado de gas natural (1), se han reducido notablemente. Cabe destacar que a pesar de estas mejoras, Actualmente la generación del gas de síntesis representa entre el 60% y el 70% del coste energético total (25, 26) de una planta de FT. Asimismo, también se han desarrollado nuevos reactores de FT más eficientes y de mayor productividad (14, 27, 28).

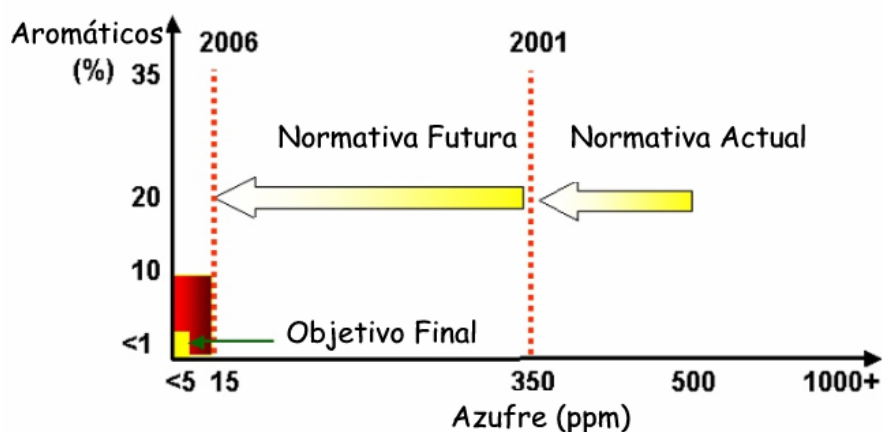


Figura 1-3. Normativa europea para el contenido de azufre y compuestos aromáticos en los combustibles fósiles de automoción.

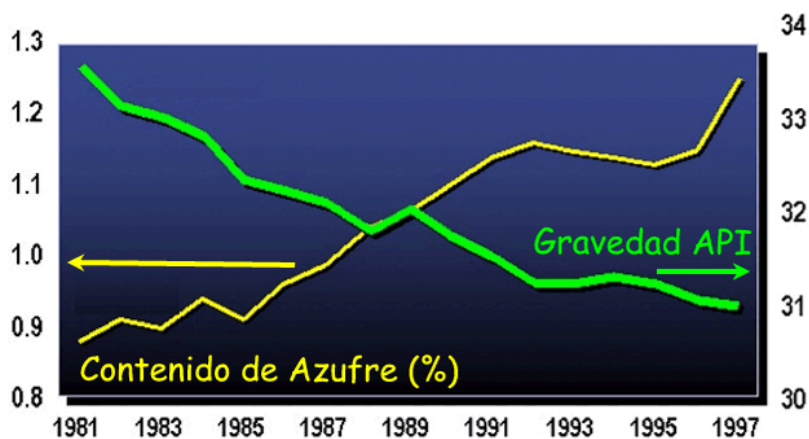


Figura 1-4. Calidad media del crudo en refinería. Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org. Gravedad API (“*American Petroleum Institute*”): función de la densidad relativa a 15,6 °C ($\rho_{15,6^{\circ}\text{C}}$) que se define como $\text{API}=(141,5/(\rho_{15,6^{\circ}\text{C}})-131,5$ según la norma ASTM D-1298.

Probablemente, la innovación tecnológica más importante a escala industrial durante los últimos años en el proceso de FT, ha sido la aplicación de reactores de lecho fluidizado. Este tipo de reactores se desarrolló por primera vez, a nivel de planta piloto, por el US Bureau of Mines. Posteriormente Kellogg Co. desarrolló un diseño que finalmente sería comercializado por Sasol en los años 50. En comparación con los reactores de lecho fijo, los reactores de lecho fluidizado son más eficientes en los procesos de intercambio de calor. Esto permite reducir las dimensiones de los reactores y mejorar la homogeneidad y el control de temperatura. Los diseños desarrollados recientemente, como por ejemplo el reactor multitubular del proceso SMDS (“*Shell Middle Distillates Synthesis*”) de Shell para la producción de destilados medios (29, 30) o el reactor SSBR (continuo de tanque agitado) de Sasol (31, 32, 33) permiten alcanzar productividades y eficiencias en los procesos de intercambio de calor aún mayores.

Otra de las principales razones que impulsan el desarrollo de las plantas de FT, es el aprovechamiento de recursos naturales alternativos al petróleo, como es el caso del gas natural o del carbón (ambos recursos abundantes y baratos). Actualmente, el gas de síntesis utilizado como materia prima en la SFT, se obtiene del reformado de CH_4 o gas natural. Por ello, la tecnología y la ciencia asociada a la SFT se engloba dentro del grupo de tecnologías GTL (gas a líquidos “*gas to liquids*”) (23). En los últimos años se están descubriendo una gran cantidad de yacimientos de gas natural localizados en zonas remotas.

Mediante procesos de FT es posible explotar estos grandes yacimientos de gas natural de difícil acceso y sin un mercado próximo de explotación. En la Figura 1-5 se muestra la distribución de algunos yacimientos importantes, junto con los mercados demandantes de energía. La transformación del gas natural en hidrocarburos líquidos, fácilmente transportables, permite trasladar esta fuente de energía, limpia y barata, a los mercados demandantes. Por otra parte, el uso de CH₄ como fuente de gas de síntesis para su transformación en hidrocarburos, elimina la necesidad de quemar o verter a la atmósfera los grandes volúmenes de este gas que continuamente se genera en las refinerías y explotaciones petrolíferas, sin beneficio alguno y con el consecuente perjuicio medioambiental. En la actualidad, la SFT representa de entre todas las opciones GTL, una de las más rentables económicamente y de mayor aplicación industrial. De hecho, existen diversas plantas en funcionamiento por todo el mundo, grandes compañías multinacionales como Sasol, Exxon, Shell o Syntroleum, son pioneras en este campo (23) y están desarrollando numerosos proyectos para la construcción de nuevas plantas en Sudáfrica (Sasolburg, Secunda), Bolivia (Sudamérica), Rusia, Indonesia o Qatar.

Otro aspecto que resulta muy interesante de una planta de FT, es la flexibilidad que ofrece para adaptarse a las necesidades del mercado en cada momento.



Figura 1-5. Mercados demandantes de energía y yacimientos de gas natural más importantes descubiertos en los últimos años.

La Figura 1-6 muestra la distribución de productos de FT del proceso SMSD de Shell (29, 30), en función del parámetro α que está relacionado con la selectividad a hidrocarburos pesados de un catalizador, como se explicará más adelante.

Como ya se ha comentado anteriormente, la reacción de FT produce una mezcla de hidrocarburos libre de contaminantes como S o N. El rango de productos formados abarca desde CH_4 hasta ceras pesadas, de modo que con las unidades de procesado adecuadas, esta especie de crudo sintético resulta mucho más fácil (y barato) de transformar comparado con el crudo real, en el producto demandado por el mercado: combustible de automoción, ceras, lubricantes sintéticos o materias primas de mayor valor añadido para la industria petroquímica como olefinas, isómeros ramificados en la fracción $\text{C}_5\text{-C}_6$, aromáticos, alcoholes de cadena larga, etc...

Todos estos aspectos económicos y medioambientales sitúan a las industrias de Fischer-Tropsch, en una posición cada vez más competitiva frente a la industria del petróleo y del refino. Resumiendo, las principales razones que motivan el interés en Fischer-Tropsch son las siguientes:

1) Obtención de combustibles diesel y gasolina medioambientalmente limpios y con elevados índices de cetano y octano, respectivamente, a partir de gas natural o carbón.

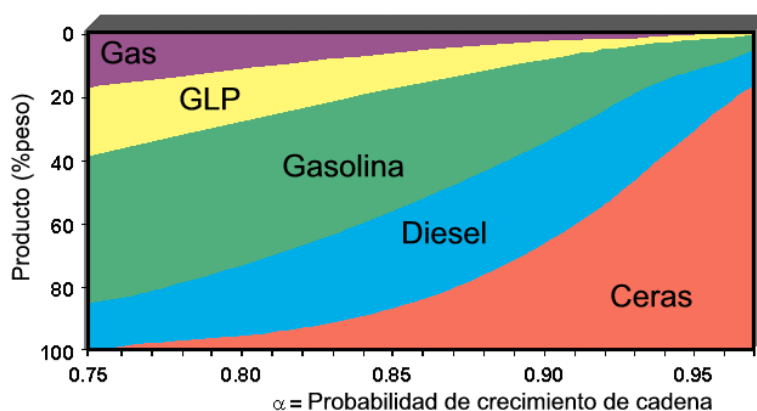


Figura 1-6. Distribución de productos típica de Fischer-Tropsch en función del parámetro α . Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org. Nota: GLP, Gases licuados del petróleo.

2) Mejora de la rentabilidad del proceso gracias a la optimización de las tecnologías de gasificación de carbón y reformado de gas natural para la obtención del gas de síntesis, a la mejora de los reactores de FT, al incremento del precio del petróleo y a la disminución de su calidad.

3) Recuperación y aprovechamiento de grandes y abundantes reservas de gas natural localizadas en zonas remotas, así como de los enormes volúmenes de CH_4 desperdiciados en las refinerías y explotaciones petrolíferas.

4) Flexibilidad de las plantas para adaptar su producción a las necesidades del mercado.

5) Diversificación de las fuentes de energía e hidrocarburos.

Por último, cabe comentar que existe un gran interés académico y científico en las reacciones químicas que involucran la formación de enlaces C-C.

1.3. Fundamentos químicos de la síntesis de Fischer-Tropsch.

No existe un modelo de reacción capaz de explicar completamente el mecanismo global de reacción. La naturaleza de las especies intermedias y su mecanismo de formación son, todavía hoy, objeto de controversia en la literatura (14, 53, 34, 35, 36, 37). En cualquier caso, la mayoría de los autores coincide en las siguientes tres etapas que describen, de forma general, el proceso de formación de hidrocarburos.

1) Iniciación: el H_2 y el CO se adsorben y disocian sobre los centros activos.

2) Propagación: en los centros activos se forman las primeras unidades monoméricas ($-\text{CH}_x-$) y éstas oligomerizan entre sí en un mecanismo de polimerización superficial por adición en cadena formando especies C_xH_y lineales.

3) Terminación: las cadenas en crecimiento se desorben del centro activo. Dependiendo del mecanismo de desorción se formarán parafinas, olefinas o productos oxigenados.

En los siguientes apartados se describen con mayor profundidad algunos aspectos relacionados con cada una de estas tres etapas.

1.3.1. Etapa de iniciación. Adsorción de H₂ y CO

La primera etapa de cualquier proceso catalítico en fase heterogénea en el que se emplea un catalizador sólido, es la adsorción de los reactantes sobre la superficie del sólido donde se encuentran los centros activos del catalizador. Esta etapa es fundamental en el estudio de los mecanismos de reacción ya que el modo en que se produce esta adsorción, determina la ruta a través de la que tiene lugar el proceso catalítico global. En la SFT, la adsorción de H₂ y CO constituye la primera etapa del proceso catalítico.

La mayor parte de los metales de transición son capaces de disociar el H₂ (38). No obstante, estos estudios se han realizado sobre metales puros, mientras que en la SFT los catalizadores incorporan distintos metales promotores que modifican la adsorción del H₂ sobre el metal de transición. La adición de K (K₂O) a un catalizador de Fe, favorece la transferencia de electrones a los átomos de Fe inhibiendo la adsorción de H₂ sobre éste (39). Uno de los aspectos más importantes relacionados con el H₂ en catálisis heterogénea, es su capacidad para difundir desde un centro metálico activo en el que se encuentra, hacia otra superficie en la que en las mismas condiciones el H₂ no se hubiera podido adsorber disociativamente (40). Este efecto, más comúnmente conocido como “*spillover*”, probablemente juega un papel importantísimo en la SFT puesto que los catalizadores consisten en metales soportados sobre óxidos metálicos, entre los que fácilmente se podría dar este fenómeno. Generalmente, el H₂ difunde desde los centros activos en la superficie de las partículas metálicas (donde se ha disociado) hacia el soporte. En esta línea, algunos autores han propuesto que el soporte de los catalizadores de FT podría actuar como una reserva de H atómico por medio de este mecanismo de “*spillover*” (40). En definitiva, en el transcurso de la SFT el H₂ reacciona molecularmente o adsorbido como una especie atómica dependiendo del catalizador (metal activo, promotores), las condiciones de reacción y la co-adsorción de otras especies.

Por otra parte, la molécula de CO posee gran capacidad para interactuar con los metales debido a su particular configuración electrónica (37, 41). En su estado más estable, esta configuración es: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$. En la Figura 1-7 se muestra un esquema de la configuración electrónica del CO. De acuerdo con Herman y col. (37, 42), las propiedades de las distintas funciones de onda de los orbitales de la molécula de CO, indican que son los orbitales 5σ y 1π los que forman el triple enlace de la molécula de

CO y los que interaccionan con los metales en el proceso de adsorción y activación del CO.

Existen diversos metales de transición capaces de adsorber CO disociativamente. Estos metales poseen una configuración electrónica con orbitales “d” semillenos en sus capas de valencia (37, 43). De acuerdo con los estudios de Broden y col (43), el Co, Ru y Re determinan la línea divisoria entre los metales de transición capaces de adsorber disociativamente el CO, a temperaturas relativamente bajas (<200 °C).

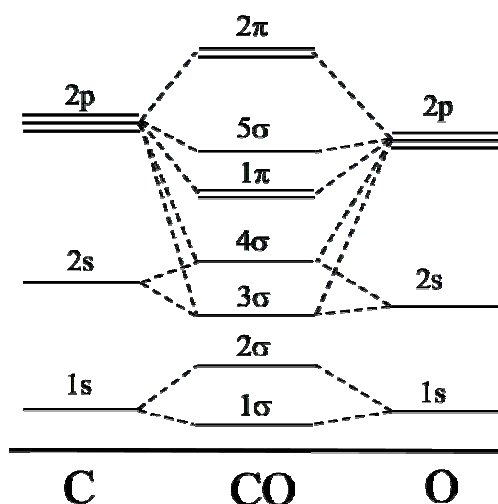


Figura 1-7. Diagrama de los orbitales moleculares del CO.

En la Figura 1-8 se muestra la interacción de una molécula de CO con los orbitales “d” de un átomo metálico sobre el que se adsorbe disociativamente. La adsorción disociativa ocurre en dos etapas. Primero, el CO se adsorbe sobre la superficie del metal y cede sus electrones del orbital 5σ que comparte con alguno de los orbitales “d” vacíos del metal. Posteriormente, uno de los orbitales “d” llenos del metal, retrodonan electrones al orbital antienlazante $2\pi^*$, lo que provoca la desestabilización del triple enlace de la molécula de CO y produce su disociación.

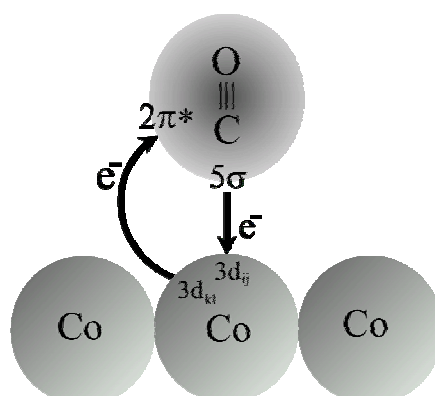


Figura 1-8. Interacción de los orbitales de un átomo metálico con los orbitales moleculares de CO.

1.3.2. Etapa de propagación y terminación. Formación de hidrocarburos

Como se ha comentado, se han propuesto diversos modelos teóricos para explicar el mecanismo de reacción por el que se forman los distintos hidrocarburos a partir del CO e H₂ absorbidos sobre los centros activos. Probablemente, el de mayor aceptación es el modelo de carburo superficial por inserción de especies metilénicas CH₂ (36, 44, 45). Éste modelo asume que el CO y el H₂ se adsorben disociativamente, y forman especies CH, CH₂, CH₃ quimisorbidas sobre los centros activos y metano, que rápidamente se desorbe como producto de reacción.

La formación de cadenas de hidrocarburos ocurre por combinación de dos unidades CH₂, a la que posteriormente se insertan consecutivamente más unidades CH₂, en un mecanismo análogo al de la polimerización por adición en cadena, como se indica en la Figura 1-9. Estas especies de hidrocarburos adsorbidas sobre los centros activos se denominan cadenas en crecimiento.

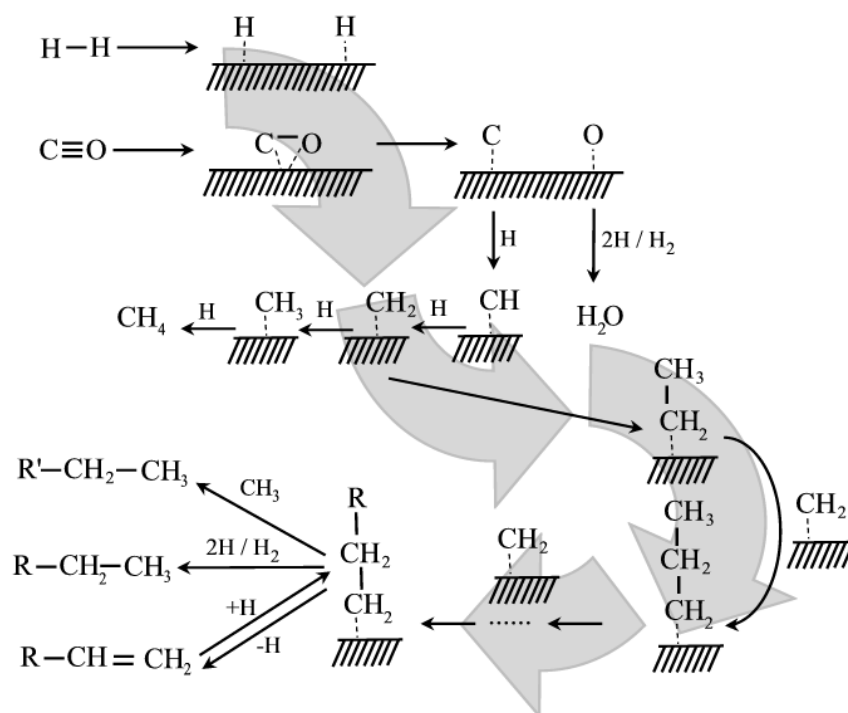


Figura 1-9. Modelo de formación de hidrocarburos por inserción de unidades monoméricas CH₂.

El modelo de formación de hidrocarburos por inserción de unidades CH_2 explica la elevada selectividad a hidrocarburos lineales de la SFT.

La etapa de terminación de este proceso de polimerización puede ocurrir por inserción de H o de una unidad CH_3 , dando lugar a la formación de una parafina (lineal), o por abstracción de hidrógeno, dando lugar a la formación de una α -olefina, como se muestra en la Figura 1-9. Cabe destacar que la presencia de especies metilénicas durante la SFT se ha observado mediante técnicas de marcado isotópico en una gran variedad de catalizadores (46, 47, 48), lo que respalda este modelo.

Vanice y col. han postulado la formación de este tipo de especies por disociación de CO asistida por H (49). En este mecanismo se forma una especie enólica que posteriormente se disocia en agua y una especie metilénica, a partir de la cual se formarían los hidrocarburos como se ha descrito anteriormente. Por otra parte, la formación de alcoholes se ha atribuido a la inserción de moléculas de CO adsorbidas asociativamente y posterior hidrogenación (45).

También se han propuesto una serie de reacciones secundarias de las α -olefinas que ocurre por readsorción de éstas sobre un centro activo (50). Estas reacciones incluyen la hidrogenación para formar n-parafinas, la isomerización de enlace para formar olefinas lineales internas, la inserción en una cadena en crecimiento (como si se tratase de una unidad monomérica), el craqueo e hidrogenólisis, y la formación de una nueva cadena en crecimiento. Cabe comentar que la readsorción de α -olefinas para formar nuevas cadenas en crecimiento es de gran importancia en la selectividad a hidrocarburos pesados, como se verá en los siguientes apartados.

Ninguno de los modelos descritos en la literatura puede explicar la compleja mezcla de productos formados en la SFT. Probablemente, durante la SFT coexisten simultáneamente varios tipos de especies intermedias y mecanismos de formación de hidrocarburos (25, 51). Este hecho dificulta enormemente el estudio cinético del proceso catalítico por lo que generalmente se ha recurrido a expresiones cinéticas de tipo potencial. También se han aplicado las ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y de Eley-Rideal. En la mayoría de los estudios utilizados se ha propuesto que la etapa limitante del complejo proceso catalítico es la formación de las especies monoméricas por hidrogenación del carburo metálico (52).

1.4. Catalizadores de Fischer-Tropsch

1.4.1. Metales activos

Existen diversos metales capaces de catalizar la reacción de hidrogenación de CO. Los más activos son el Ni, Fe, Co y Ru (53, 54), como se indica en la Figura 1-10. De estos metales, únicamente el Co y el Fe tienen aplicación industrial. Los catalizadores basados en Ni forman CH₄ como principal producto de reacción, mientras que el Ru es tan caro, debido a su escasa disponibilidad, que resulta inviable para cualquier tipo de aplicación industrial.

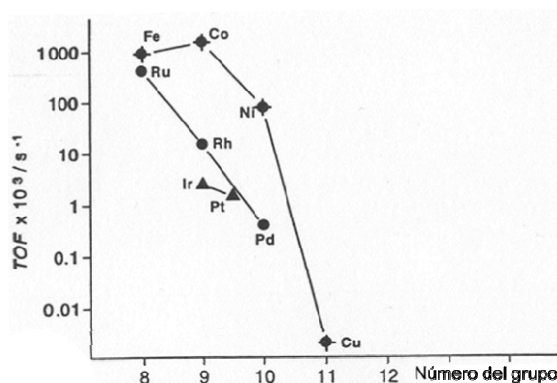


Figura 1-10. Actividad catalítica en la hidrogenación de CO de diversos metales. Adaptado de (54). TOF: Actividad intrínseca (“turnover frequency”).

En la Tabla 1-2 se muestra las principales características de los catalizadores de Fischer-Tropsch basados en Co, Fe o Ru.

Tabla 1-2. Principales características de los metales activos en la síntesis de FT.

| Metal | Precio relativo al Fe | Condiciones de reacción | Principales características. |
|-------|-----------------------|--------------------------|--|
| Fe | 1 | 290-320°C, 5-15 bar. | Bajo coste. Alto rendimiento a CO ₂ y baja resistencia a la desactivación por H ₂ O. Producción de α-olefinas o ceras. |
| Co | 230 | 200-240°C, 20-40 bar. | Mejor rendimiento a hidrocarburos pesados. Producción de n-parafinas. Bajo rendimiento a CO ₂ y alta resistencia a la desactivación por H ₂ O. Mayor actividad por mol de metal. |
| Ru | 31000 | 200°C, > 40 bar. | Mayor rendimiento a hidrocarburos pesados. Poca disponibilidad. |

Los catalizadores de Fe se utilizan generalmente en forma másica con promotores alcalinos. Estos catalizadores se suelen utilizar en procesos de FT en los que el gas de síntesis se obtiene de la gasificación del carbón, ya que requieren una relación H_2/CO de aproximadamente 1. Esto es debido al elevado rendimiento de la reacción de desplazamiento de agua cuyos productos de reacción son CO_2 e H_2 . Generalmente los catalizadores de Fe se preparan mediante técnicas de precipitación, y su tratamiento de activación consta de tres etapas: reducción con H_2 , carburización con CO e inducción con una mezcla de CO e H_2 (52). La actividad en estos catalizadores se debe a la formación de distintas fases de carburo de Fe. Mediante técnicas de caracterización in-situ se ha identificado Fe metálico (α -Fe), óxidos de hierro (hematita, α - Fe_2O_3 , magnetita y Fe_xO) y hasta 5 formas diferentes de carburo de hierro (52, 55, 56, 57). La contribución de cada una de estas especies de Fe a la actividad y selectividad en la SFT es aún objeto de controversia (58, 57). Según el tipo de promotores utilizados, los catalizadores de Fe resultan selectivos a olefinas o a ceras. Los promotores alcalinos mejoran la estabilidad, aunque su contenido debe optimizarse puesto que también favorece la carburización del Fe y en cantidades excesivas aumenta la velocidad de desactivación del catalizador (59, 60). Se han llevado a cabo numerosos estudios con promotores alcalinos como Na, K, Li, Cs o Rb (61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68).

Convencionalmente, los catalizadores de hierro se han empleado mayoritariamente debido a su menor precio con respecto al cobalto. En la actualidad, sin embargo, existe cierta tendencia a emplear catalizadores de Co para la obtención de hidrocarburos saturados de elevado peso molecular, en procesos orientados a la obtención de combustible diesel. Comparado con el Fe, el Co tiene un periodo de vida útil mayor, es más resistente frente a la desactivación con el agua, presenta una menor actividad a la reacción competitiva de desplazamiento de agua, las condiciones de temperatura a las que es activo son menos drásticas y posee unos rendimientos a hidrocarburos saturados de elevado peso molecular superiores (25, 69). Por estos motivos, la presente tesis se ha centrado principalmente en los catalizadores de Co.

1.1.1. Catalizadores de Cobalto

Debido al elevado precio de este metal (Tabla 1-2), los catalizadores de cobalto se emplean generalmente en forma soportada para incrementar la dispersión metálica.

Los soportes más ampliamente utilizados son óxidos inorgánicos refractarios como SiO_2 , Al_2O_3 o TiO_2 (70, 71). La incorporación del cobalto (típicamente entre el 15 y el 25% en peso) se efectúa por impregnación del soporte con una disolución de una sal precursora de cobalto. Posteriormente, el sólido impregnado se seca y se calcina para descomponer la sal y finalmente se activa mediante reducción en presencia de H_2 , puesto que la fase activa en la SFT es el cobalto en su estado metálico.

La naturaleza del soporte utilizado, el tipo de sal precursora empleada, el método de impregnación, la presencia de promotores y el método de activación tienen una gran influencia sobre las propiedades físico-químicas de las partículas de cobalto soportadas y sobre su actividad y selectividad en la reacción de Fischer-Tropsch (69, 70, 71, 72). Reuel y col. (73) observaron que en catalizadores con un 10% de cobalto en peso preparados a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, la actividad catalítica aumenta, dependiendo de la naturaleza del soporte, en el orden: $\text{Co}/\text{MgO} < \text{Co}/\text{C} < \text{Co}/\text{SiO}_2 < \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\text{TiO}_2$.

Por otra parte, Sun y col. (74) han observado que el uso de sales orgánicas de cobalto para impregnar SiO_2 provoca una fuerte interacción Co-soporte que favorece la formación de partículas de Co_3O_4 de menor tamaño, aunque éstas resultan poco reducibles. Niemelä y col. (75) han estudiado también la influencia de la naturaleza de la sal precursora ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) en catalizadores Co/SiO_2 . De acuerdo con estos autores, para la obtención de catalizadores Co/SiO_2 activos y selectivos a hidrocarburos pesados, el precursor de cobalto más adecuado es el nitrato de cobalto.

Riva y col. (76) han estudiado la influencia del tratamiento de calcinación de catalizadores Co/SiO_2 , encontrando que el aumento de la temperatura de calcinación favorece la aglomeración de las partículas de Co_3O_4 soportadas y la formación de especies de tipo silicato de cobalto. Niemelä y col. (77) han estudiado el efecto de la temperatura de reducción (300 °C - 450 °C) también en catalizadores Co/SiO_2 mediante quimisorción de H_2 y de CO . Los resultados obtenidos indican que la cantidad de cobalto metálico superficial aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 400 °C. A temperaturas de reducción superiores, las partículas de cobalto metálico se aglomeran formando partículas de mayor tamaño. De acuerdo con los autores, las condiciones idóneas para activar el catalizador son 400 °C y rampas de reducción tan lentas como sea posible, puesto que de este modo es posible alcanzar grados de

reducción elevados minimizando la aglomeración de las partículas de cobalto soportadas.

En los últimos 10 años, la mayor parte de las patentes de catalizadores de cobalto pertenecen a Exxon, Gulf/Chevron, Shell, Sasol y Statoil (78-88). Todos estos catalizadores se componen del metal activo en la SFT (cobalto), un segundo metal (Ru, Re u otro metal noble), un óxido promotor (ZrO_2 , La_2O_3 ,...) y un óxido refractario como soporte.

Exxon ha investigado principalmente catalizadores de cobalto soportado en TiO_2 . La mayor parte de las patentes asignadas a Exxon describen catalizadores soportados en TiO_2 con un contenido de cobalto entre el 11% y 12% en peso, combinado con distintos aditivos que actúan como promotores estructurales o mejoran la actividad catalítica. Para contenidos mayores de cobalto, el TiO_2 no resulta tan interesante como soporte debido a que su baja área superficial (11-15 m^2/gr) y volumen de poro (0.1-0.2 cm^3/gr) no permite dispersar eficazmente el cobalto incorporado. También se ha observado la formación de titanatos de cobalto ($CoTiO_3$) durante los tratamientos de regeneración y calcinación de los catalizadores Co/TiO_2 . Estas especie de cobalto son muy estables e inactivas en la SFT (78). Para mejorar el área del TiO_2 , Exxon ha propuesto la incorporación de otros óxidos refractarios (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) en concentraciones del 4% al 6% (79). No obstante, el uso de este tipo de catalizadores solo es adecuado para reactores de lecho fijo debido a su baja resistencia a la atrición. Por otra parte, para mejorar la estabilidad del TiO_2 y evitar la formación de titanatos de cobalto se ha descrito el uso de diversos óxidos (Re, Hf, Ce, Zr...) (80), si bien se ha observado que su incorporación en el TiO_2 disminuye su área superficial. También se ha utilizado rutenio para favorecer la reducción de los residuos carbonosos sobre las partículas de cobalto (81) durante los procesos de regeneración de los catalizadores. Esto permite emplear condiciones menos drásticas y, por lo tanto, disminuye la formación de las especies $CoTiO_3$.

Gulf/Chevron, Sasol y Statoil han centrado sus esfuerzos en el desarrollo de catalizadores soportados en Al_2O_3 . Las patentes de Gulf/Chevron describen métodos de impregnación a partir de disoluciones orgánicas de los metales precursores. Los catalizadores desarrollados combinan el cobalto con renio y algún óxido de tierras raras, especialmente lantano (82). También se han descrito métodos de activación especiales mediante tratamientos cíclicos de oxidación y reducción que mejoran notablemente la actividad de los catalizadores (83). Por otra parte, Statoil combina en sus catalizadores el

cobalto con renio, óxidos de tierras raras y potasio (84). El método de preparación utilizado describe diversas técnicas de impregnación mediante disoluciones acuosas de los distintos precursores metálicos. Los catalizadores desarrollados por Sasol combinan el cobalto con Pt o Pd para mejorar la reducibilidad de las partículas de Co soportadas (85). Sasol también ha desarrollado y patentado nuevos métodos de preparación mediante técnicas a vacío (86) y tratamientos post-síntesis de recubrimiento del soporte con carbón (87) que modifica la interacción Co-Al₂O₃ y, de acuerdo con los autores, mejora la actividad y selectividad del catalizador.

Una gran variedad de catalizadores de cobalto soportado sobre SiO₂ han sido patentados por Shell. La mayoría de estos catalizadores se han diseñado para su uso en reactores de lecho fijo, como el reactor multitubular del proceso SMDS para la producción de destilados medios. La mayoría de los catalizadores desarrollados por Shell utilizan óxidos de Zr, Ti o Cr como promotores. En particular, se ha observado que el Zr mejora significativamente el funcionamiento de los catalizadores Co/SiO₂. Las patentes describen el método de preparación por impregnación secuencial de ambos metales, siendo el cobalto incorporado en último lugar mediante una disolución acuosa del nitrato del metal (88). Estudios recientes indican que la presencia de Zr mejora la dispersión y la reducibilidad de las partículas de cobalto (89, 90).

En los últimos años, otros grupos han desarrollado y patentado nuevos catalizadores (91, 92, 93, 94, 95). Estas patentes describen nuevos métodos de preparación, mientras que la composición de los catalizadores no difiere significativamente con respecto a los catalizadores desarrollados anteriormente.

1.4.1.1. Actividad de los catalizadores de Co

En los catalizadores de cobalto, la reacción de FT tiene lugar sobre los átomos de Co metálico superficial (Co⁰_s) de las partículas soportadas. El Co⁰ puede presentar dos tipos de estructuras cristalinas: hexagonal compacta (hc) y cúbica centrada en las caras (ccc). La coordinación de los átomos de cobalto en los distintos planos influye en su capacidad para retrodonar electrones, por lo que en principio cabría esperar que la exposición de unos planos cristalográficos u otros afectara a la actividad catalítica. Sin embargo, de acuerdo con la literatura no ocurre así en la mayoría de catalizadores estudiados, y en general se acepta que la reacción de FT es insensible a la estructura de

las partículas de cobalto. Geerlings y col. (96) llevaron a cabo estudios de reactividad sobre monocristales de cobalto con distintos planos cristalográficos expuestos ([0 0 0 1], [1 0 1 2] y [1 1 2 0]), y observaron que la energía de activación en la reacción de hidrogenación de CO es similar (70 kJ/mol^{-1}) en todos ellos. En esta línea, Iglesia y col. (69, 97) han obtenido valores de actividad intrínseca (o TOF, siglas en inglés de “*turnover frequency*”) constantes para una gran variedad de catalizadores soportados sobre distintos óxidos metálicos de estructura amorfa (Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/TiO₂). No obstante, cabe destacar que los resultados obtenidos por Iglesia no son del todo extrapolables a cualquier tipo de catalizador de cobalto, ya que el rango de dispersiones metálicas que abarca el conjunto de catalizadores ensayados por estos autores es del 0.5% al 9%, por lo que para dispersiones mayores, es decir para tamaños de partícula de cobalto menores, no se puede descartar que se produzcan variaciones de TOF. Por otra parte, es preciso tener en cuenta que los ensayos catalíticos se efectuaron en unas condiciones de reacción (temperatura y presión) específicas, de modo que al no realizar, por ejemplo, un barrido de temperaturas, no puede descartarse que en condiciones de reacción distintas sí existan (y puedan apreciarse) diferencias en el TOF de los distintos catalizadores. De hecho, Enache y col. (98) han observado una mayor actividad intrínseca en catalizadores Zr-Co/SiO₂ con respecto catalizador Co/SiO₂ (sin metal promotor). De acuerdo con los autores, este efecto es debido a que la presencia de Zr favorece la formación de la fase hexagonal del cobalto metálico, cuya actividad es mayor a la de la fase cúbica, que se forma mayoritariamente en los catalizadores Co/SiO₂ sin metal promotor.

En cualquier caso, aceptando la hipótesis de que la SFT es una reacción insensible a la estructura de las partículas de cobalto, la actividad de un catalizador de cobalto dependería únicamente del número de especies Co⁰_s. Éste viene determinado por la dispersión y la reducibilidad de las partículas de óxido de cobalto soportadas, mientras que ambos parámetros, dispersión y reducibilidad, dependen a su vez del tipo de interacción entre el cobalto y el soporte (69). Una interacción Co-soporte fuerte, como en el caso de los catalizadores Co/Al₂O₃ o Co/TiO₂, evita la aglomeración de las partículas de óxido de cobalto formadas durante la calcinación de los catalizadores y favorece su dispersión. Sin embargo, las partículas resultantes son menos reducibles, por lo que el número de centros activos en estos catalizadores está limitado por la baja reducibilidad de las partículas de óxido de cobalto. Además, en los catalizadores

Co/Al₂O₃ y Co/TiO₂ se ha observado la formación de especies tipo aluminato y titanato de cobalto (inactivas en la SFT), respectivamente, durante la calcinación y activación de los catalizadores (76, 99, 100). En la literatura la formación de estas especies se adscribe al denominado efecto SMSI (interacción metal-soporte fuerte, “*Strong Metal Support Interaction*”) (69, 76). Cuando la interacción Co-soporte es débil, como es el caso de los catalizadores Co/SiO₂, la reducibilidad de las partículas de óxido es muy elevada pero su dispersión es muy baja. Por tanto, en este tipo de catalizadores el número de centros activos está limitado por la escasa dispersión metálica.

1.4.1.2. Selectividad de los catalizadores de Co. Distribución de Anderson-Schulz-Flory

Como ya se ha comentado anteriormente, la síntesis de Fischer-Tropsch produce a partir de una mezcla de CO e H₂ una mezcla n-parafinas, α -olefinas y alcoholes (lineales) en un amplio rango de pesos moleculares. Cada uno de estos productos se forma a partir de un intermedio de reacción común, de modo que es la etapa de terminación la que determina que tipo de hidrocarburo se va a formar sobre la superficie del catalizador. En la Figura 1-11 se muestra esquemáticamente las distintas reacciones que puede seguir una especie intermedia de reacción. En la mezcla de productos de reacción, la selectividad a metano es máxima y para el resto de hidrocarburos desciende paulatinamente cuanto mayor es su peso molecular, aunque en el rango C₂ a C₅ se observa en algunos casos un máximo local.

Junto con las características físico-químicas de los catalizadores, existen otros factores que influyen en la selectividad a los distintos productos, como por ejemplo la temperatura de reacción, la relación H₂/CO o la presencia de promotores. No obstante, independientemente de las condiciones

de operación o del catalizador utilizado, la distribución de productos sigue siempre un

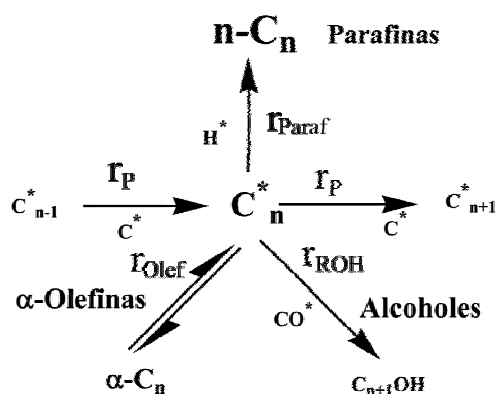


Figura 1-11. Esquema de los mecanismos de terminación y propagación de la SFT en los centros activos.

comportamiento similar que se ajusta al modelo de Anderson-Schulz-Flory o más comúnmente conocido como modelo ASF. Éste se basa en el parámetro ‘ α ’, denominado probabilidad de crecimiento de cadena, que se define como el cociente entre la probabilidad de que una cadena en crecimiento permanezca en el sitio activo e incorpore una nueva unidad monomérica ($-\text{CH}_2-$) y la probabilidad de que esta cadena en crecimiento se desorba siguiendo alguna de las posibles etapas de terminación, como se muestra la Figura 1-11. El valor de α oscila entre 0 y 1. Este modelo asume que la probabilidad de crecimiento de cadena, α , es independiente del número de carbonos del hidrocarburo, y su expresión matemática se indica en la ecuación (1-1):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} = \frac{r_p}{r_p + r_{\text{Paraf}} + r_{\text{Olef}} + r_{\text{ROH}}} \quad (1-1)$$

donde r_p , r_{Paraf} , r_{Olef} y r_{ROH} son las velocidades de propagación de cadena y de terminación de parafinas, olefinas y alcoholes, respectivamente (ver Figura 1-11).

La ecuación (1-2) muestra la expresión matemática desarrollada para el modelo ASF, donde C_n es la concentración (en tanto por uno) del hidrocarburo con ‘n’ átomos de carbono, y ‘ α ’ es la probabilidad de crecimiento de cadena.

$$C_n = n \cdot (\alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2) \quad (1-2)$$

A partir de la ecuación (1-2), aplicando logaritmos, se llega a una expresión del tipo $Y=m \cdot X+C$ de la que se puede calcular el valor de ‘ α ’ mediante un sencillo ajuste lineal. La representación gráfica del modelo ASF, permite determinar fácilmente la probabilidad de crecimiento de cadena (α) a partir de la pendiente de la representación de la distribución, como se muestra en la Figura 1-12.

No obstante, cabe destacar que las distribuciones de productos obtenidas a partir de datos experimentales muestran de forma sistemática algunas desviaciones con respecto al modelo ASF (71, 101).

- 1) La selectividad a metano es mayor a la que cabría esperar.

2) La selectividad a etileno y etano (C_2) es inferior de acuerdo con la tendencia general que marca la distribución teórica.

3) Para hidrocarburos de 9 a 12 átomos de carbono se observa un aumento de la probabilidad de crecimiento de cadena (aumento de la pendiente m_2 en la Figura 1-12).

Aun teniendo en cuenta estas desviaciones, el parámetro ' α ' resulta útil para comparar la selectividad a hidrocarburos pesados de distintos catalizadores de Fischer-Tropsch y su uso está muy extendido en la literatura.

Por otra parte, para obtener una elevada selectividad a hidrocarburos pesados, es necesario preparar catalizadores con un elevado grado de reducción (72, 102, 103, 104, 105, 106) y un tamaño de partícula superior a un tamaño crítico (72, 107). El porqué de este comportamiento varía según autores. Ernst y col. (72) sugieren que la presencia de óxidos de cobalto en las partículas (parcialmente) reducidas favorece la selectividad a hidrocarburos ligeros. Lapidus y col. (106) proponen la existencia de centros activos selectivos a CH_4 (e hidrocarburos ligeros) y centros activos selectivos al resto de hidrocarburos de mayor peso molecular. La proporción entre ambos tipos de centros varía, según los autores, con el grado de reducción de los catalizadores.

Algunos autores han estudiado el mecanismo de reacción de FT llevando a cabo experimentos de co-adición de olefinas (108, 109). Estos estudios confirman la readsorción de olefinas sobre los centros de Co_s^0 y ponen de relevancia la importancia de esta reacción secundaria en la selectividad de los catalizadores de FT. De acuerdo con los autores, las olefinas reabsorbidas pueden formar nuevas cadenas en crecimiento que tras incorporar más unidades monoméricas ($-CH_2-$), se desorben de nuevo como un hidrocarburo (n-parafina, α -olefina o alcohol) de mayor peso molecular.

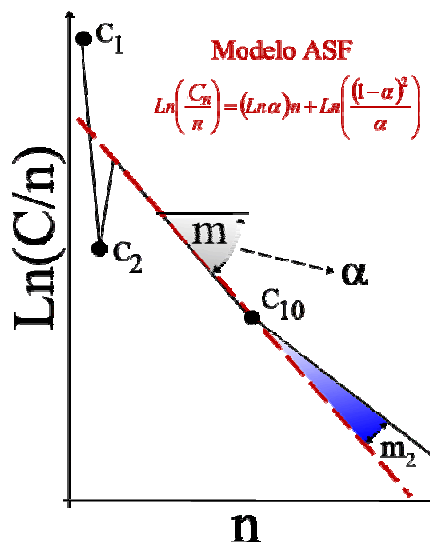


Figura 1-12. Distribución de productos de Anderson-Schulz-Flory (—) real y (— —) teórica.

En esta línea, Iglesia y col. (69, 97) han propuesto que las diferencias de selectividad a hidrocarburos entre distintos catalizadores, se deben a una compleja interrelación entre la difusión intraparticular y la readsorción de α -olefinas. Teniendo en cuenta ambos efectos, estos autores han desarrollado un modelo basado en un parámetro adimensional denominado ' χ ', que depende de la densidad de centros activos y los parámetros estructurales del catalizador (diámetro de poro, fracción de volumen vacío, tamaño de partícula de catalizador). En la Figura 1-14 se representa la selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos de la serie de catalizadores estudiados por estos autores (Co/SiO_2 , Co/Al_2O_3 , Co/TiO_2), en función del parámetro ' χ '. Los catalizadores utilizados en este estudio no presentan grandes diferencias en cuanto a la densidad de centros activos. Por lo tanto, la variación del valor del parámetro ' χ ' refleja fundamentalmente sus diferencias estructurales (diámetro de poro, tortuosidad,...). Como muestra la Figura 1-14, la selectividad a hidrocarburos pesados aumenta con ' χ ' hasta alcanzar un máximo. A partir de éste, la selectividad a C_{5+} desciende hasta alcanzar un valor constante para valores elevados de ' χ '. Este comportamiento refleja que los soportes con propiedades estructurales que facilitan la difusión de α -olefinas (valores de ' χ ' en torno a 10)

presentan una baja selectividad a C_{5+} . Al aumentar las restricciones difusionales del soporte del catalizador ($10 > \chi > 100$), aumenta el tiempo medio de residencia de las α -olefinas, se favorece su readsorción y en consecuencia aumenta la selectividad a hidrocarburos pesados.

Sin embargo, cuando las propiedades estructurales del soporte comienzan a influir en la velocidad de difusión intraparticular del CO ($\chi > 200$),

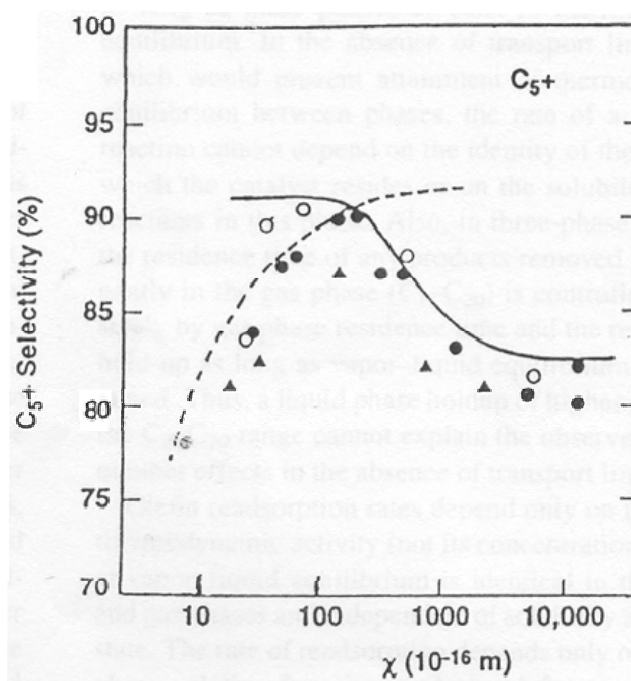


Figura 1-13. Selectividad a la fracción C_{5+} hidrocarburos en función del parámetro adimensional ' χ '. Adaptado de (97).

se favorece la selectividad a hidrocarburos saturados y se inhibe la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas, lo que produce un descenso de la selectividad a hidrocarburos pesados.

Por otra parte, cabe destacar que la presencia de promotores no afecta de forma directa a la selectividad a hidrocarburos de los catalizadores de FT (25, 70). Los cambios observados en la distribución de productos se pueden explicar en base a la mejora de la reducibilidad y/o de dispersión de las partículas de cobalto soportadas (110).

Por todo lo anteriormente expuesto, para obtener catalizadores con una máxima productividad a hidrocarburos pesados, en principio sería necesario obtener un tamaño de partícula de cobalto adecuado y un grado de reducción tan alto como sea posible, combinado con las propiedades texturales adecuadas para favorecer el mecanismo de readsorción de α -olefinas. En este sentido, los catalizadores de cobalto soportados en SiO_2 son los más interesantes puesto que como hemos visto la baja interacción Co-soporte favorece la formación de partículas fácilmente reducibles. De hecho, como se ha comentado anteriormente, Shell ha desarrollado para el proceso SMDS catalizadores de tipo Co/SiO_2 modificados con promotores para mejorar la dispersión metálica y aumentar el rendimiento a hidrocarburos pesados. Ali y col. (89) han investigado el efecto del Zr en catalizadores Co/SiO_2 con un contenido del 20% en peso de cobalto (similar al utilizado en la industria). Los resultados obtenidos muestran que la dispersión del cobalto sin metal promotor (4,8%) aumenta con la incorporación del zirconio hasta un 8.8%. Sería de gran interés mejorar la dispersión metálica de estos catalizadores para aumentar la eficiencia en la producción de hidrocarburos pesados.

1.5. Limitaciones de los procesos de Fischer-Tropsch

Como se ha comentado, los catalizadores Co/SiO_2 son muy interesantes en los procesos de FT orientados a la producción de combustible sintético. No obstante, existen dos importantes limitaciones relacionadas con el catalizador y la naturaleza de los mecanismos de la propia reacción de Fischer-Tropsch:

- 1) La dispersión metálica del cobalto en catalizadores Co/SiO_2 es baja debido a la baja interacción Co-soporte, por lo que no se aprovecha eficazmente el cobalto incorporado en el soporte. Para obtener un catalizador muy activo, sería interesante

disponer de un soporte en el que el cobalto pudiese dispersarse eficazmente manteniendo al mismo tiempo valores de reducibilidad elevados.

2) La naturaleza polimérica de la reacción superficial de formación de hidrocarburos sobre las partículas de cobalto, limita la selectividad a las fracciones de hidrocarburos en el rango de la gasolina (C_5-C_{12}) y el diesel ($C_{13}-C_{19}$). En la Figura 1-14 se representa la selectividad a distintas fracciones de hidrocarburos, de acuerdo con el modelo ASF, en función del parámetro α (probabilidad de crecimiento de cadena). Como se puede ver, la selectividad a la fracción diesel o gasolina es como máximo del 25% y 49%, respectivamente.

En los procesos industriales de FT para la producción de combustible sintético, la corriente de productos se somete posteriormente a diferentes procesos para reconvertir las fracciones más pesadas en hidrocarburos de la fracción de diesel o de gasolina y aumentar así el rendimiento hacia estos productos. Combinando el proceso de FT selectivo a hidrocarburos pesados (catalizadores con un valor de α elevado) con un proceso de hidrocrqueo posterior, es posible obtener una selectividad a la fracción diesel de hasta el 80% (111). La compañía Shell, por ejemplo, ha desarrollado el proceso SMDS en el que se lleva a cabo la reacción de FT favoreciendo la selectividad a ceras (C_{20+}), para después obtener hidrocarburos en la fracción diesel o gasolina por hidrocrqueo-isomerización de esta fracción (29, 30).

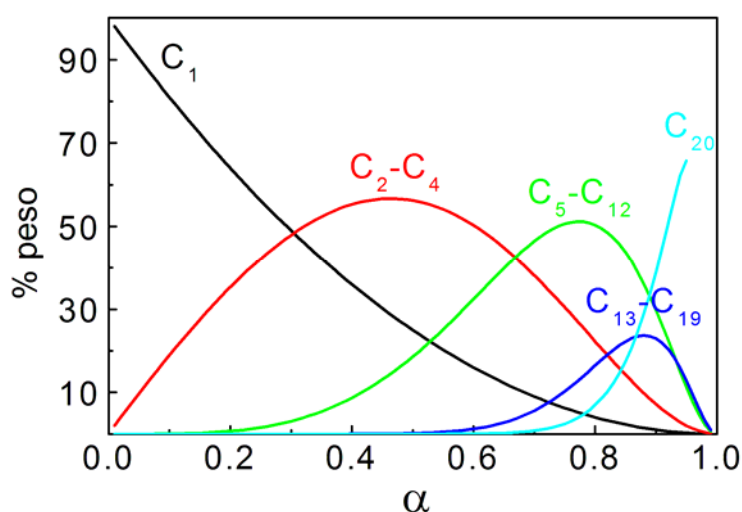


Figura 1-14. Composición de la mezcla de hidrocarburos de FT agrupada en fracciones en función del parámetro α .

Por otra parte, cabe destacar que la obtención de gasolina (C_5 - C_{12}) sintética resulta más compleja y costosa que la del diesel sintético, ya que los hidrocarburos de esta fracción (n-parafinas y α -olefinas), poseen un bajo índice de octano. Para mejorar la calidad de la gasolina obtenida mediante FT es preciso llevar a cabo procesos de reformado, isomerización, etc. para aumentar el contenido de hidrocarburos con un alto índice de octano (20), de modo que las propiedades comburentes de la mezcla de hidrocarburos (C_5 - C_{12}) resultante sea adecuada. Por lo tanto, para la obtención de gasolina sintética de alta calidad, es necesario efectuar post-tratamientos sobre la corriente de productos de FT para aumentar el rendimiento a esta fracción y también para modificar su composición.

Cabe comentar que para la obtención de gasolina sintética se utilizan catalizadores de hierro, ya que, además de su menor coste, su selectividad a hidrocarburos en la fracción de la gasolina y su selectividad a compuestos ramificados (aun siendo muy baja), son mayores a la de los catalizadores de cobalto.

Estas dos limitaciones han dado lugar al desarrollo de las dos líneas de investigación de la presente tesis doctoral:

1) Teniendo en cuenta la limitación en cuanto al número de centros activos y la necesidad de disponer de catalizadores fácilmente reducibles, se ha planteado el uso de soportes pura sílice de elevada área específica (900-1300 m^2/gr): materiales mesoporosos (MCM-41, MCM-48 y SBA-15) y zeolitas deslaminadas (ITQ-2 e ITQ-6). Al tratarse siempre de materiales pura sílice, la reducibilidad de las partículas debería ser elevada como se ha venido observando para catalizadores Co/SiO_2 en un gran número de publicaciones. Pero además, en el caso de los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos, la estructura de canales ordenada y la elevada área específica podrían resultar útiles para mejorar la dispersión metálica e incluso controlar de algún modo el tamaño de las partículas de cobalto. En el caso de las zeolitas deslaminadas, su elevada área específica y su accesibilidad, podrían mejorar también la dispersión del cobalto con respecto a los catalizadores Co/SiO_2 convencionales. Además su elevada estabilidad hidrotérmica podría resultar ventajosa frente a los materiales mesoporosos, puesto que la estructura de éstos es sensible al H_2O , que es uno de los principales subproductos de reacción de FT. De este modo, utilizando estos materiales como soporte para catalizadores de cobalto, se podría aumentar el número de centros activos para un mismo contenido de cobalto con respecto a los catalizadores convencionales Co/SiO_2 .

2) Por otra parte, una alternativa económicamente atractiva a los post-tratamientos sobre la corriente de productos de FT, para la producción de gasolina sintética, sería llevar a cabo la transformación in-situ de los productos primarios de FT. Para ello, se han utilizado catalizadores híbridos de dos componentes (catalizador de FT más un co-catalizador ácido) que permitirían alterar la distribución de ASF y la composición de las fracciones de hidrocarburos resultantes. De este modo se mejoraría el rendimiento a la fracción gasolina (C₅-C₁₂) y su octanaje. Además, también se podrían obtener mediante un proceso en una sola etapa, otro tipo de productos de mayor valor añadido como xilenos o alquilaromáticos de gran interés para la industria petroquímica.

Bibliografía

- 1 K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P.S. Christensen, C.S. Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen, *Appl. Catal. A:Gen.* 221 (2001) 379.
- 2 G.J. Stiegel, R.C. Maxwell, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 79.
- 3 S.I. Galanov, L.N. Karina, A.I. Galanov, V.N. Belovsova, A.A. Davydov, *Catal. Today* 24(3) (1995) 293.
- 4 D.A. Goetsch, L. Schmidt, *Science*, 271 (1996) 1560.
- 5 A. Martínez, H.H. López, C. López, V. Fornés, *Appl. Catal.* 249 (2003) 345.
- 6 D. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *Topics in Catal.* 3 (1996) 289.
- 7 J.M. Fox III, *Catal.Rev.Sci.Eng.* 35 (1993) 169.
- 8 J.R. Anderson, *Appl. Catal.* 47 (1989) 177.
- 9 T.V. Choudhary, E. Aksoylu, D.W. Goodman, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 45 (2003) 151.
- 10 P. Sabatier, J.B. Senders, C.R. Hebb, *Seances Acad. Sci. Catal.* 134 (1902) 514
- 11 F. Fischer, H. Tropsch, *Patente alemana* 411.216 (1922)
- 12 F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst Chem.* 4 (1923) 276.
- 13 F. Fischer, H. Tropsch, *WO* 484337 (1925)
- 14 H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 3.
- 15 M.E. Dry, J.C. Hoogendoorn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 23 (1981) 265.
- 16 D.J. Duvenhage, T. Shingles, *Catal. Today* 71 (2002) 301.
- 17 T.H. Fleisch, R.A. Sills, M.D. Briscoe, *J. Nat. Gas. Chem.* 11 (2002) 1.
- 18 B. Lutz, *Hydrocarbon engineering*, 6 (2001) 23.
- 19 A.M. Thayer, *Chem. Eng. News*, March 13, 20 (2000).
- 20 J.H. Gregor, *Catal. Lett.* 7 (1990) 317
- 21 M.A. Vannice, *J. Catal.* 50 (1977) 228.
- 22 M.E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 77.
- 23 M.J. Corke, *J. Oil & Gas Sept.* 21 1998.
- 24 G.J. Stiegle, R.C. Maxwell, *J Fuel & Proces. Technol.* 71 (2001) 79.
- 25 M.E. Dry, *Catal. Today* 6 (1990) 183.
- 26 A.C. Vosloo, *Fuel Processing Technol.* 71 (2001) 149.
- 27 B. Jager, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 219.
- 28 P.J. van Berge, S. Barradas, J. van de Loodsrecht, J.L. Visagie,
- 29 J. Eilers, S.A. Posthuma, S.T. Sie, *Catal. Lett.* 7(1-4) (1990) 253
- 30 S.T. Sie, M.M.G. Senden, H.M.H. Van Wechem, *Catal. Today* 8(3) (1991) 371

-
- 31 D. J. Duvenhage, T. Shingles, *Catal. Today* 71 (2002) 301.
- 32 R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 13.
- 33 A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 41.
- 34 H. Schulz, E. van Oteen, M. Claeys, *Topics in Catal.* 2 (1995) 223.
- 35 P.M. Maitlis, R. Quyoum, H.C. Long, M.L. Turner, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 363.
- 36 B.H. Davis, *Fuel Processing Technol.* 71 (2001) 157.
- 37 J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal.Rev.-Sci. Eng.* 35 (1993) 1.
- 38 M.A. Vanice, *J. Catal.* 37 (1975) 462.
- 39 M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.* 15 (1969) 190.
- 40 W.Curtis Conner Jr., J.L. Falconer, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 759.
- 41 S. Ishi, Y. Ohno, B. Viswanatha, *Surf. Sci.* 161 (1985) 349.
- 42 K. Herman, P.S. Bagus, C.R. Brundle, D. Menzel, *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 7025.
- 43 G. Broden, T.N. Rhodin, C.F. Bruckner, R. Benbow, Z. Hurych, *Surf. Sci.* 59 (1976) 593.
- 44 P.M. Maitlis, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1747.
- 45 M.E. Dry, *Catal. Process., Proc. S. African Catal. Soc. Meeting*, Octubre 1993.
- 46 P. Biolen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 58 (1979) 95, 97, 98, 99.
- 47 D. Bianchi, L.M. Tau, S. Borcar, C.O. Bennet, *J. Catal.* 84 (1983) 358.
- 48 P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van der Berg, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 81 (1983) 450.
- 49 M.A. Vanice, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 14 (1976) 153.
- 50 S. Novak, R.J. Madon, H. Schulz, *J. Catal.* 77 (1982) 141.
- 51 P. Biloen and W.M.H. Sachtler, *Adv. Catal.* 30 (1986) 165.
- 52 G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 255.
- 53 P.J. van Berge *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 107 (1997) 207.
- 54 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol.4 Energy related catalyst pag.1877, Wiley-VCH (1997).
- 55 E.S. Lox, G.B. Marin, E. De Graeve, P. Bussiere, *Appl. Catal. A: Gen.* 40 (1988) 197.
- 56 H.B. Zhang, G.L. Schrader, *J. Catal.* 95 (1985) 325.
- 57 M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Köhler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1995) 185.
- 58 D.B. Bulkur, L. Nowick, S.A. Patel, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 399 .
- 59 H. Arakawa, A.T. Bell, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 22 (1983) 97.
-

-
- 60 H. Arakawa, A.T. Bell, Pan-Pac. Synfuels Conf. 1 (1982) 176.
- 61 T.C. Bromfield, N.J. Coville, Appl. Catal. A: Gen. 186 (1999) 297.
- 62 M.E. Dry, T. Singles, C.V.v.H. Botha, J. Catal. 17 (1970) 341 .
- 63 N.B. Jackson, L. Evans, A. Dayte. Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 137.
- 64 D.L. King, J.B. Peri, J. Catal. 79 (1983) 164.
- 65 D.J. Dwyer, J.H. Hardenburgh, Prep. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 31 (1986) 215 .
- 66 S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, Stud. Surf. Aci. Catal. 68 (1991) 211.
- 67 H.W. Peline, J.M. Stencil, M.F. Zarochak, S.S. Pollak, R.R. Anderson, Prep. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 30 (1985) 310.
- 68 W.-J. Shen, S.-S. Chen, Y.-L. Zhao, J.-L. Zhou, B.-J. Zhang, J. Nat. Gas Chem. 4, (1995) 374.
- 69 E. Iglesia, Appl. Catal. A: Gen. 161 (1997) 59.
- 70 R. Oukaci, A.H. Singleton, J.G. Goodwin Jr., Appl. Catal. A: Gen 186 (1999) 129.
- 71 G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Catal. Rev.-Sci. Eng. 41 (1999) 255.
- 72 B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann, Appl. Catal. A: Gen. 186 (1999) 145.
- 73 R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, J. Catal 85 (1984) 78.
- 74 S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto Appl. Catal. A: Gen. 202 (2000) 121.
- 75 M.K. Niemelä, A.O.I Krause, T. Vaara, J. Lahtinen, Topics in Catal. 2 (1995) 45.
- 76 R.Riva, H. Miessner, R. Vitali, G. Del Piero, Appl. Catal. A: Gen. 196 (2000) 111.
- 77 M.K. Niemela, L. Backman, A.O.I. Krause, T. Vaara, Appl. Catal. A: Gen. 156 (2) (1997) 319.
- 78 S.L. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, G.B. Ansell, Patente U.S.A. 5.397.806 (1995).
- 79 C.H. Maulding, K.L. Riley, Patente U.S.A. 4.992.406 (1991).
- 80 C.H. Maulding, S.M. Davis, K.B. Arcuri, Patente U.S.A. 4.738.948 (1988).
- 81 W.N. Mitchel, Patente U.S.A. 5.283.216 (1994).
- 82 H. Beuther, C.L. Kivi, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell, patente U.S.A. 4.493.905 (1985).
- 83 T.P. Kobylinski, C.L. Kivi, R.B. Pannell, E.L. Hedi, Patente U.S.A. 4.605.680 (1986).
- 84 S. Eri, J.G. Goodwinm G. Marcelin, T. Riis, Patente U.S.A. 4.801.573 (1989).
- 85 P.J. Van Berge, J. Van De Loosdrecht, J.L. Visiage, Patente mundial 0139882 (2001).
- 86 R.L. Espinoza, J.L. Visagle, P.J. van Berge, F.H. Bolder, Patente Europea Apl. 0 736 326 A1.
- 87 P.J. Van Berge, J. Van De Loosdrecht, J.L. Visiage, Patente mundial 0196015 (2001).

-
- 88 J.K. Minderhour, M.F.M., Patente Europea apli. 0 127 220 A2 (1984).
- 89 S. Ali, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., J. Catal. 157 (1995) 35.
- 90 G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, A. Kiennemann, Catal. Comm. 4 (2003) 27.
- 91 J.N. Clark, R.J. Koveal, Patente Mundial WO03068396 (2003).
- 92 R.L. Espinoza, D.J. Duvenhage, Patente U.S.A US6653357 (2003)
- 93 L.F. Burns, C.H. Mauldin, Patente Mundial WO2004091775 (2004).
- 94 R.L. Espinoza, Patente U.S.A. US2004132834 (2004).
- 95 K.A. Jurievna, A.L.V. Lapidus, Patente U.S.A. US6716886 (2004).
- 96 J.J.C. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. de Groot, Surf. Sci. 241 (1991) 302.
- 97 E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, J. Catal. 137 (1992) 212.
- 98 D. I. Enache, B. Rebours, M. Roy-Aunerger, R. Revel, J. Catal 205 (2002) 346.
- 99 A. Lapidus, A. Krylova, J. Rathouský, A. Zukal, M.A. Jancalkova, Appl. Catal. A:Gen.
- 100 J. van de Loosdrecht, M. van der Haar, A.M. van der Kraan, A.J. van Pillen, J.W. Geus, Appl. Catal. A:Gen. 150 (1997) 365.
- 101 I. Puskas, R.S. Hurlbut, Catal. Today 84 (2003) 99.
- 102 A. Barbier, A. Fuel, I. Arcon, A. Kodre, G. A. Martin, J. Catal. 200 (2001) 106.
- 103 S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, Appl. Catal. A: Gen. 202 (2000) 121.
- 104 A.M. Saib, M. Claeys, E. van Oteen, Catal. Today 71 (2002) 395.
- 105 N. Tsubaki, Y. Zhang, S. Sun, H. Mori, Y. Yoneyama, X. Li, K. Fujimoto, Catal. Comm. 2 (2001) 311.
- 106 A. Lapidus, A. Kryolova, Appl. Catal. A: Gen. 80 (1992) 1.
- 107 A. Barbier, A. Fuel, I. Arcon, A. Kodre, G. A. Martin, J. Catal. 200 (2001) 106.
- 108 B. Shi, B.H. Davis, Catal. Today 58 (2000) 255.
- 109 R. Quyoum,, V. Berdini, M.L. Turner, H.C. Long, P.M. Maitlis, J. Catal. 171 (1998) 355.
- 110 S. Sun, K. Fujimoto, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Fuel 81 (2002) 1583.
- 111 B. Einsenberg, R.A. Fiato, C.H. Mauldin, G.R. Say, R.L. Soled, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1999) 13.

CAPÍTULO

2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

De acuerdo con todo lo expuesto en el capítulo de Introducción, los objetivos planteados para el desarrollo de esta Tesis son dos.

El primer objetivo será desarrollar catalizadores de cobalto soportado sobre materiales pura sílice de elevada área superficial, que mejoren la dispersión metálica con respecto a los catalizadores soportados sobre SiO₂ convencional. Para ello, se investigarán las posibilidades de los materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48 y SBA-15 como soportes para catalizadores de cobalto de FT. Se estudiará el efecto de sus propiedades texturales sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de las partículas de cobalto soportadas. En el caso del material MCM-41, se estudiará también la influencia de la incorporación de metales (Mn, Sn, Al, Zr y Ce) en la estructura del material MCM-41. El catalizador que muestre los mejores resultados será objeto de un estudio más exhaustivo para investigar la influencia de otros parámetros (contenido de cobalto, presencia de metales promotores, funcionalización superficial del soporte mesoporoso) sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de las partículas de cobalto. Por otra parte, se investigará también la posibilidad de utilizar las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-6 pura sílice como soportes para catalizadores de cobalto, estudiándose el efecto de sus peculiares propiedades texturales sobre las propiedades de las partículas de cobalto soportadas.

El segundo objetivo de esta tesis será desarrollar y estudiar el comportamiento de distintos tipos de catalizadores híbridos que combinen un catalizador de hierro selectivo a olefinas de cadena corta con una zeolita de poro medio. Se estudiará en primer lugar el efecto de la estructura de la zeolita (ITQ-2, MCM-22, ITQ-22 y ZSM-5) sobre la distribución de productos obtenida. Posteriormente, con la zeolita que dé mejor resultado, se estudiará la influencia de la relación Si/Al, el efecto de distintos metales promotores (Pd, Ga) y, por último, la influencia del tamaño de cristal en la actividad y selectividad del catalizador híbrido.

CAPÍTULO

3

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

| | |
|--|----|
| 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 sílice | 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 sílice | 55 |
| 3.2.2.3.3. Tratamiento post-síntesis de sililización..... | 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 nanocristalina | 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. Análisis 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 |

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos empleados

Los reactivos utilizados en la síntesis de los distintos materiales y en la preparación de los catalizadores estudiados en el desarrollo de la presente tesis doctoral, se incluyen en la Tabla 3-1, Tabla 3-2 y Tabla 3-3 agrupados como reactivos sólidos, líquidos y gaseosos, respectivamente.

Tabla 3-1. Reactivos sólidos utilizados en la presente tesis.

| Reactivo | Fórmula | CAS | Procedencia |
|--|---|------------|----------------|
| Acetato de cobalto(II) tetrahidratado (98%) | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 6147-53-1 | Aldrich |
| Acetilacetato de cobalto (III) (99%) | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COH}=\text{COCH}_3)$ | 21679-46-9 | Aldrich |
| Ac. Estearico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ | 57-11-4 | Aldrich |
| Ac. Glicólico | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ | 79-14-1 | Acros Organics |
| Ac. Hexacloroplatínico | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 26023-84-7 | Aldrich |
| Alúmina (pseudo-bohemita) | Al_2O_3 | 1344-28-1 | Condea |
| Aluminato sódico | NaAlO_2 | 11138-49-1 | Carlo Erba |
| Bromuro de cetiltrimetil amonio | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NCH}_3\text{Br}$ | 57-09-0 | Aldrich |
| Cloruro de cerio (III) heptahidratado | $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 18618-55-8 | Aldrich |
| Cloruro de estaño (98%) | $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 10026-06-9 | Aldrich |
| Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado (99%) | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 13446-34-9 | Panreac |
| Cloruro de zirconilo (99,5%) | $\text{ZrOCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 13520-92-8 | Flucka |
| Gamma-alúmina | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 1344-28-1 | Merck |
| Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (98%) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 10026-22-9 | Aldrich |

Tabla 3-1. Reactivos sólido utilizados en la presente tesis (continuación).

| Reactivo | Fórmula | CAS | Procedencia |
|--|---|-------------|--------------------|
| Nitrato de cromo (III) nonahidratado | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 7789-02-8 | Probus |
| Nitrato de galio | $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 13494-90-1 | Strem Chemicals |
| Nitrato de hierro (III) (98+%) | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 7782-61-8 | Aldrich |
| Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado (97%) | $\text{Mn}(\text{N}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 20694-39-7 | Fluka |
| Nitrato de paladio | $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 32916-07-7 | Merck |
| Nitrato de potasio (99%) | KNO_3 | 7757-79-1 | Probus |
| Óxido de Germanio | GeO_2 | 1310-538 | Aldrich |
| Polietilenglicol- -polipropilenglicol- -polietilenglicol | PEG-PPG-PEG (Mr=5800) | 9003-11-6 | Aldrich |
| Sílice aerosil | SiO_2 | 7631-86-9 | Degussa |
| Sílica gel | SiO_2 | 112926-00-8 | Fluka |
| Sucrosa (D+) (>99,5%) | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | 57-50-1 | Fluka |
| Titanato de isopropilo (97%) | $\text{Ti}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ | 546-68-9 | Aldrich |

Tabla 3-2. Reactivos líquidos utilizados en la presente tesis.

| Reactivo | Fórmula | CAS | Procedencia |
|----------------------------|-------------------------|------------|--------------------------|
| Ac. Clorhídrico (37%) | HCl | 7647-01-0 | Aldrich |
| Ac. Perrhénico (75-80%) | HReO_4 | 13768-11-1 | Alfa |
| Ac. Sulfúrico (95-98%) | H_2SO_4 | 7664-93-9 | Scharlau |
| Agua destilada | H_2O | -- | Resina de intercambio |
| Agua milliQ | H_2O | -- | Osmosis |
| Amoniaco (25%) | NH_3 | 215-64-7 | Panreac |

Tabla 3-2. Reactivos líquidos utilizados en la presente tesis (continuación).

| Reactivo | Fórmula | CAS | Procedencia |
|---|--|-----------|-------------|
| Etanol | C ₂ H ₅ OH | 64-17-5 | Scharlau |
| Etóxido de dietil aluminio (25% en tolueno) | (C ₂ H ₅) ₂ AlOC ₂ H ₅ | 1586-92-1 | Aldrich |
| Hexametilénimina | C ₆ H ₁₃ N | 111-49-9 | Merck |
| Hidróxido de tetrametilamonio (25%) | (CH ₃) ₄ NOH | 75-59-2 | Aldrich |
| Hidróxido de 1,5-bis-(metilpirrolidinio) de pentano | MPP(OH) ₂ | -- | -- |
| Isopropóxido de aluminio | C ₉ H ₂₁ AlO ₃ | 555-31-7 | Aldrich |
| Propanol | C ₃ H ₇ OH | 71-23-8 | Aldrich |
| Tetraetil ortosilicato | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | 78-10-4 | Aldrich |
| Tolueno anhidro | C ₆ H ₅ (CH ₃) | 108-88-3 | Scharlau |
| Tri-sec-butóxido de aluminio (98%) | [(C ₂ H ₅)CH(CH ₃)O] ₃ Al | 2269-22-9 | Aldrich |

Tabla 3-3. Reactivos gaseosos utilizados en la presente tesis.

| Reactivo | Fórmula | CAS | Procedencia |
|---------------------|--------------------------|-----------|--------------|
| Argón | Ar (99,999%) | 7440-37-1 | Abelló-Linde |
| Hidrógeno | H ₂ (99,999%) | 1333-74-0 | Abelló-Linde |
| Monóxido de carbono | CO (99,99%) | 630-08-0 | Abelló-Linde |
| Helio | He (99,999%) | 7440-59-7 | Abelló-Linde |
| Nitrógeno | N ₂ (99,999%) | 7727-37-9 | Abelló-Linde |

3.2. Preparación de materiales

3.2.1. Soportes convencionales

Los soportes convencionales que se emplearon para preparar los catalizadores de referencia fueron SiO₂ (Fluka) y γ -Al₂O₃ (Merck). Los dos materiales son de estructura amorfa y presentan una distribución amplia de diámetro de poro que abarca desde la región del mesoporo grande hasta la del macroporo.

3.2.2. Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos, MCM-41, Me-MCM-41, MCM-48 y SBA-15 se sintetizaron y emplearon como soportes en la preparación de distintos catalizadores de cobalto. En los siguientes apartados se describen las principales propiedades de estos materiales y el procedimiento de síntesis utilizado en cada caso.

3.2.2.1. Materiales tipo MCM-41

3.2.2.1.1. Características estructurales

El material MCM-41 es un sólido mesoporoso ordenado de simetría hexagonal, sintetizado por primera vez por la compañía Mobil (1, 2) en 1992. El material está formado por canales tubulares unidireccionales empaquetados como se muestra en la Figura 3-1, donde también se ilustran las diferentes etapas de transformación del gel de síntesis durante su tratamiento hidrotermal.

La estructura mesoporosa ordenada del material es debida al empaquetamiento de los canales mesoporosos, como se puede ver en la Figura 3-1. Por ello, este tipo de sólidos poseen una distribución estrecha de diámetros de poro y una elevada área superficial (800-1000 m²/gr). El sólido que forma las paredes de estos canales es de naturaleza amorfa y por tanto, este tipo de materiales carece de estructura definida a escala atómica.

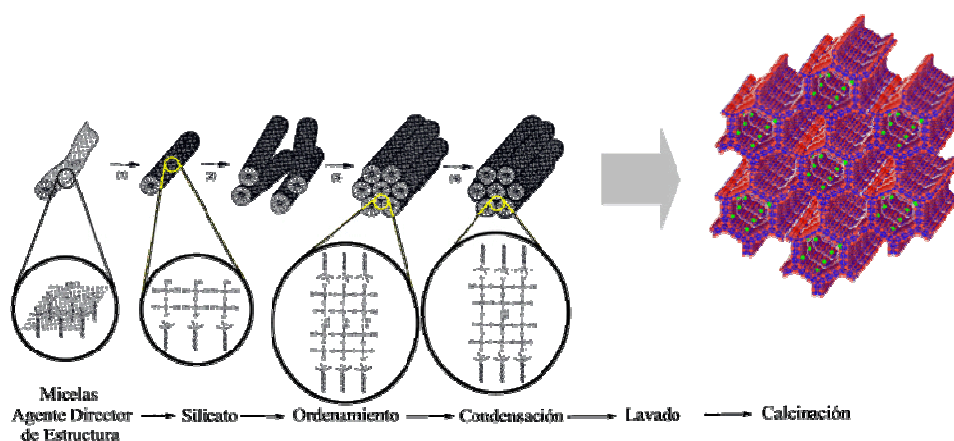


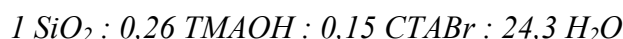
Figura 3-1. Esquema de las etapas de preparación y estructura del material mesoporoso MCM-41.

El material MCM-41 puede sintetizarse con un diámetro medio de poro entre 1,5 nm y 7 nm, según las condiciones de síntesis (temperatura y tiempo de tratamiento hidrotérmal), la composición del gel y el agente director de estructura empleado (3).

Uno de los aspectos más interesantes que presenta este tipo de material es la posibilidad de incorporar diversos átomos en la estructura mesoporosa vía síntesis, como por ejemplo Ti (4) o Al (5). Generalmente, a este tipo de material se le denomina Me-MCM-41, donde 'Me' representa el metal que se ha incorporado a la estructura mesoporosa. La estructura del material Me-MCM-41 es similar a la de MCM-41, aunque sin embargo, la presencia de átomos o agregados de átomos de un metal (Al, Ti, Zr...) en las paredes de los canales, modifica sus propiedades físico-químicas superficiales, como el carácter redox (4), la acidez (5) o las propiedades de adsorción. En el desarrollo del presente trabajo se sintetizaron distintos materiales Me-MCM-41 donde Me fue en cada caso, Al, Ti, Zr, Cr, Sn, Mn o Ce.

3.2.2.1.2. Síntesis de MCM-41 pura sílice

La síntesis del material se llevó a cabo en medio básico según se describe en (3). Para ello se empleó sílice Aerosil 200 (Degussa), una disolución acuosa de hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH 25%, Aldrich) como fuente de grupos 'OH', bromuro de cetiltrimetil amonio (CTABr, Aldrich) como agente director de estructura, y agua miliQ como medio de reacción. La composición del gel escogido para las síntesis fue:



El material se sintetizó en autoclaves de acero de 60 ml recubiertos con fundas de teflón, en condiciones estáticas. Se prepararon dos muestras de distinto diámetro de poro variando las condiciones del tratamiento hidrotermal. Para obtener MCM-41 con un diámetro medio de poro de aproximadamente 3,0 nm, las condiciones de la síntesis fueron 135 °C durante 24 hr. Para sintetizar MCM-41 con aproximadamente 4,0 nm de diámetro medio de poro, las condiciones de la síntesis fueron 150°C durante 30 hr. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se filtró a vacío y se secó en estufa a 60°C. Finalmente, para eliminar el agente director de estructura, el material se calcinó a 540 °C durante 1 hr en flujo de N₂ y 5 hr en flujo de aire a la misma temperatura.

La nomenclatura escogida para los soportes tipo MCM-41 fue M41(3) y M41(4) para el soporte con diámetro medio de poro de 3 nm y 4 nm, respectivamente.

3.2.2.1.3. Síntesis de materiales Me-MCM-41

La síntesis de los materiales Me-MCM-41 se llevó a cabo modificando el proceso de síntesis de MCM-41 pura sílice, añadiendo al gel de síntesis la cantidad adecuada del precursor del metal correspondiente, para conseguir un contenido determinado de metal en el material final, de acuerdo con el procedimiento descrito para Ti-MCM-41 (4) y Al-MCM-41 (5).

Los metales que se incorporaron vía síntesis en el material MCM-41 fueron Al, Ti, Zr, Ce, Sn, y Mn. Los precursores metálicos empleados para la incorporación del metal en cada caso fueron una alúmina hidratada (75%, pseudo-bohemita pural SB, Condea) de acuerdo con (5), titanato de isopropilo (97%, Aldrich) según se describe en (4), cloruro de zirconilo (99.5%, Flucka), cloruro de cerio (III) heptahidratado (99%, Aldrich), cloruro de estaño (IV) (98%, Aldrich) y cloruro de manganeso (II) tetrahidratado (99%, Panreac), respectivamente. La cantidad de precursor metálico empleado en cada caso fue la necesaria para obtener un contenido nominal del 5% en peso del metal correspondiente en el material mesoporoso final, aunque el grado de incorporación final no fue el mismo en todos los casos como se verá más adelante. La composición del gel empleada en cada caso fue:

| | |
|-----------|--|
| Al-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,036 \text{ Al}_2\text{O}_3$ |
| Ti-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,061 \text{ Ti}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ |
| Zr-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,035 \text{ ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Ce-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,022 \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Sn-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,026 \text{ SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Mn-MCM-41 | $1 \text{ SiO}_2 : 0,26 \text{ TMAOH} : 0,15 \text{ CTABr} : 24,3 \text{ H}_2\text{O} : 0,057 \text{ MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

Los materiales Me-MCM-41 se sintetizaron en autoclaves de acero de 60 ml recubiertos con fundas de teflón, en condiciones estáticas. Las condiciones del tratamiento hidrotermal fueron 135 °C durante 24 hr, excepto para el material Ti-MCM-41 cuya síntesis se llevó a cabo a 100 °C durante 48 hr. La nomenclatura escogida para hacer referencia a estos materiales fue Me-MCM-41 donde ‘Me’ se sustituyó por el metal incorporado en cada caso.

3.2.2.2. Material MCM-48

3.2.2.2.1. Características estructurales

El material MCM-48 es un sólido mesoporoso ordenado perteneciente a la familia de materiales M41S desarrollados por Mobil (1, 2). Presenta una estructura cúbica que cuenta con dos sistemas independientes de canales tridireccionales (6) como se muestra en la Figura 3-2. Al igual que ocurre con el material MCM-41, el sólido que constituye las paredes de los canales es de naturaleza amorfa por lo que el material carece de estructura definida a

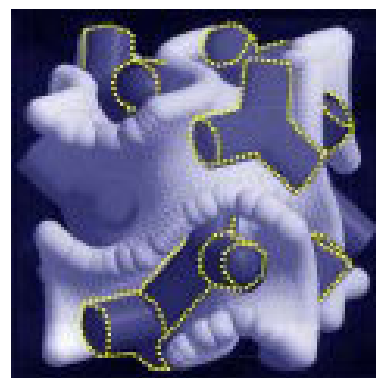


Figura 3-2. Esquema de la estructura del material mesoporoso MCM-48.

escala atómica. La estructura tridimensional le confiere a MCM-48 algunas ventajas frente a otros materiales de la familia M41S, como una mayor accesibilidad y resistencia a la desactivación por taponamiento de poros (7).

3.2.2.2. Síntesis de MCM-48 pura sílice

La síntesis del material se llevó a cabo en medio básico según se describe en (6), utilizándose SiO₂ Aerosil 200 (Degussa) como fuente de silicio, hidróxido de cetiltrimetil amonio (CTAOH, Aldrich) como fuente de grupos 'OH' y como agente director de estructura, y H₂O miliQ como medio de reacción. La composición molar del gel escogida para la síntesis fue:



El material se sintetizó en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con fundas de teflón de 60 ml, en estático. Las condiciones del tratamiento hidrotérmal fueron 150 °C durante 24 hr. Seguidamente, el sólido se filtró a vacío y se secó en estufa a 60°C durante 12 hr. Finalmente, para eliminar el agente director de estructura del interior de los poros de MCM-48, el material resultante de la síntesis se calcinó a 540 °C durante 1 hr en flujo de N₂ y durante 5 hr en flujo de aire a la misma temperatura. La nomenclatura utilizada para este material fue M48.

3.2.2.3. Material SBA-15

3.2.2.3.1. Características estructurales

El material SBA-15 es un sólido de naturaleza amorfa que presenta una estructura mesoporosa ordenada formada por canales tubulares de sección hexagonal empaquetados. La estructura de este material es similar a la del material MCM-41 y, al igual que éste, posee una distribución de diámetros de poro muy estrecha y una elevada área superficial (900 m²/gr). En la Figura 3-3 se muestra un esquema de la estructura mesoporosa del material.

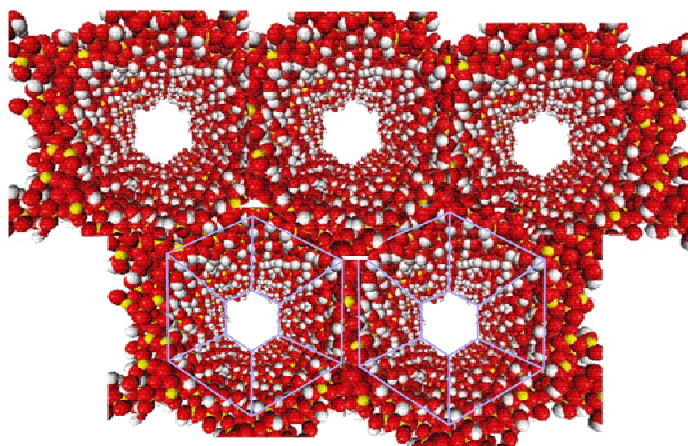


Figura 3-3. Esquema de la estructura del material mesoporoso SBA-15.

No obstante, las paredes que forman los distintos canales tienen un espesor mayor que en MCM-41, por lo que las propiedades mecánicas y de estabilidad hidrotérmica del material SBA-15 son superiores a las de MCM-41. Además, el material SBA-15 puede sintetizarse en un rango de diámetros de poro mayor con respecto a MCM-41, pudiéndose variar entre 6 nm y 12 nm dependiendo del agente director de estructura empleado y las condiciones de síntesis utilizadas (8).

3.2.2.3.2. Síntesis de SBA-15 pura sílice

La síntesis de SBA-15 se llevó a cabo en medio ácido según se describe en (8). Para ello se utilizó tetraetil ortosilicato como fuente de silicio (TEOS, Aldrich), HCl (37 %, Aldrich) como fuente de H^+ , el copolímero PEG-PPG-PEG como agente director de estructura (PM=5.800, Aldrich) y H_2O miliQ como medio de reacción. La composición del gel preparado fue:



El material se sintetizó en botes de propileno a 80 °C, en estático y durante 72 horas. Posteriormente, el sólido resultante se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C. Finalmente, para eliminar el material orgánico en el interior de los poros, el sólido se

calcinó a 500 °C durante 6 hr en aire. La nomenclatura escogida para este tipo de materiales ha sido SB15.

3.2.2.3.3. Tratamiento post-síntesis de sililización

La silanización superficial de SBA-15 se realizó a reflujo, utilizando 1,1,1,3,3,3- hexametildisilazano ((CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃, HMDS) disuelto en tolueno anhidro como agente sililante. Para efectuar la sililación se añadieron 5 gr de SB15 deshidratada a vacío, a 90 gr de una disolución de HMDS en tolueno (8% en peso). Tras mantener la mezcla a reflujo durante 2 hr en agitación vigorosa, el sólido se enfrió, se lavó con agua destilada, se filtró a vacío y finalmente se secó a 60 °C durante 12 hr. La nomenclatura empleada para denominar al material SBA-15 sililado fue SB15(Si).

3.2.2.3.4. Tratamiento post-síntesis de “grafting” de aluminio

El “grafting” de aluminio se llevó a cabo empleando dos procedimientos, tal como se describe a continuación.

En el primer procedimiento se empleó tri-sec-butóxido de aluminio (ASB) disuelto en sec-butanol (25% en peso de ASB). El "grafting" superficial se llevó a cabo añadiendo 4 gr de SB15 a 60 gr de la disolución de ASB. La mezcla resultante se mantuvo en agitación a la temperatura de reflujo del sec-butóxido durante 2 hr. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, se filtró y se secó a 60 °C durante 12 hr. A lo largo del desarrollo de la tesis se hará referencia a este material como SB15(Al1).

En el segundo procedimiento se utilizó etóxido de dietilaluminio ((C₂H₅)₂AlOC₂H₅). Debido a la mayor reactividad de este compuesto de aluminio, todo el procedimiento se realizó en atmósfera inerte. El “grafting” se llevó a cabo añadiendo 2 gr de SB15 deshidratada (300 °C y vacío) a 100 ml de tolueno anhidro. Posteriormente se añadieron lentamente 3,7 ml de dietóxido de dietilaluminio. La mezcla resultante se mantuvo en agitación vigorosa durante 12 hr a temperatura ambiente y en atmósfera inerte. Seguidamente, y manteniendo la atmósfera inerte, el material se lavó con tolueno anhidro y se filtró a vacío, para eliminar los restos del reactivo de Al. El sólido resultante, ya en atmósfera normal, se secó finalmente a 60 °C durante 12 hr. La nomenclatura escogida para este sólido fue SB15(Al2).

3.2.3. Zeolitas deslaminadas

Las zeolitas deslaminadas constituyen una nueva familia de zeolitas, sin análogo natural, sintetizadas por primera vez en el Instituto de Tecnología Química. Este tipo de zeolitas presenta una estructura laminar desordenada de tipo ‘castillo de naipes’, en donde cada lámina presenta una superficie regular de elevada área externa.

Una de las propiedades más importantes de estos materiales es su gran accesibilidad, que los sitúa desde este punto de vista, en una posición intermedia entre los materiales zeolíticos microporosos y los mesoporosos. Sin embargo, a diferencia de los materiales mesoporosos, las zeolitas deslaminadas son sólidos cristalinos y por lo tanto poseen un alto grado de ordenamiento y una elevada estabilidad hidrotérmica.

3.2.3.1. Zeolita ITQ-2

3.2.3.1.1. Características estructurales

La zeolita deslaminada ITQ-2 se sintetizó por primera vez en el Instituto de Tecnología Química por Corma y col. (9).

En la Figura 3-4 se muestra un esquema de la estructura del sólido ITQ-2. Cada lámina presenta una elevada área cuya superficie está formada por semicavidades delimitadas por anillos de 12 miembros de 0,71 nm de diámetro. El espacio intralaminar posee canales sinusoidales formados por anillos de 10 miembros (0,40 x 0,55 nm).

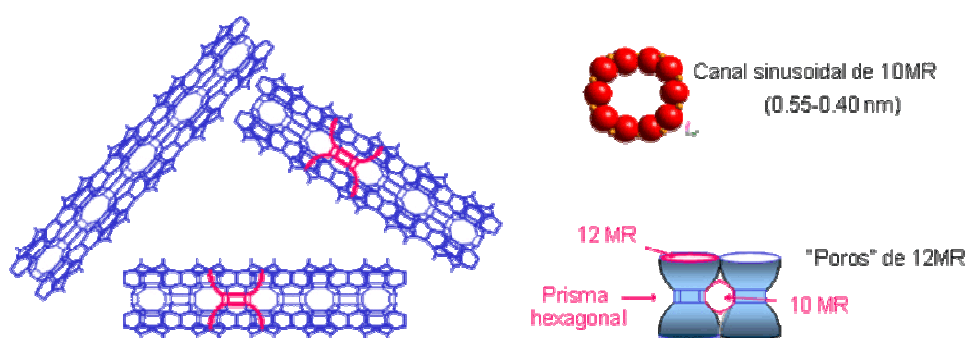


Figura 3-4. Esquema de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2.

3.2.3.1.2. Síntesis del material

La zeolita ITQ-2 se obtuvo por deslaminación del precursor laminar de la zeolita MCM-22, según se describe en (9).

En primer lugar, el precursor laminar se hinchó en una disolución acuosa de bromuro de cetiltrimetil amonio (CTABr, 29% en peso) e hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 40% en peso). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo a una temperatura de 80 °C durante 16 hr. Las láminas que componen la zeolita se disgregaron mediante un baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz). La separación final del material deslaminado se realizó por acidificación con HCl (6 M) hasta $\text{pH} < 2$ y centrifugación. Finalmente, el material resultante fue calcinado a 540 °C.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se sintetizaron dos zeolitas deslaminadas, pura sílice y de relación Si/Al =15, utilizando un precursor laminar de la zeolita MCM-22 pura sílice y de relación Si/Al=15, respectivamente. La nomenclatura empleada para este tipo de materiales fue ITQ-2 para la zeolita pura sílice, e I2(15) para la zeolita de relación Si/Al=15.

3.2.3.2. Zeolita ITQ-6

3.2.3.2.1. Características estructurales

La ITQ-6 es una zeolita deslaminada sintetizada por primera vez en el Instituto de Tecnología Química por Corma y col. (10). Cada lámina presenta un espesor de 0,9 nm y una elevada superficie específica con pequeños canales (0,28 nm x 0,42 nm) abiertos al exterior, como se puede apreciar en la Figura 3-5.

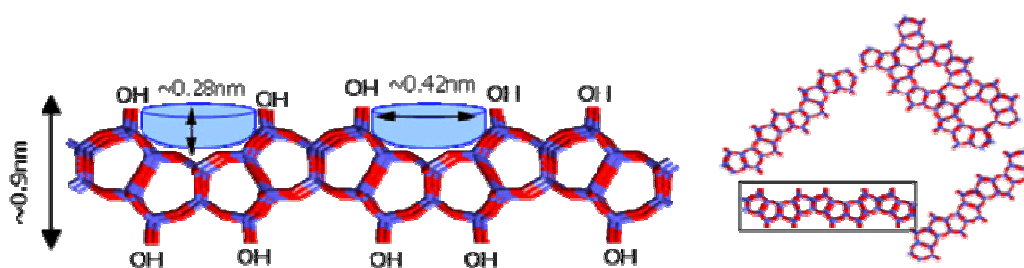


Figura 3-5. Esquema de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-6.

3.2.3.2.2. Síntesis del material

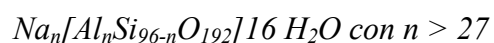
La zeolita ITQ-6 se obtuvo por deslaminación del precursor laminar de la zeolita Ferrierita, PREFER, siguiendo el procedimiento descrito en (10).

El precursor laminar PREFER se hinchó en una disolución acuosa de CTABr (25% en peso) y TPAOH (40% en peso), manteniendo la suspensión resultante en reflujo y en agitación durante 16 horas a 95 °C. La deslaminación del PREFER se consiguió mediante un baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz, 1hr). Finalmente, el material deslaminado se separó por acidificación con HCl (6 M) hasta pH<2 y centrifugación. El material resultante, lavado, secado y calcinado a 580 °C en aire dio lugar a la ITQ-6. La nomenclatura empleada para esta muestra es su propio nombre, ITQ-6.

3.2.4. Materiales microporosos

3.2.4.1. Zeolita ZSM-5

La ZSM-5 es una zeolita de poro medio sin análogo natural, cuya celda unidad tiene la siguiente composición química:



Esta zeolita de simetría ortorrómbica, posee un sistema bidireccional de canales interconectados y abiertos a través de anillos de 10 miembros. Uno de los sistemas es casi circular y paralelo al eje cristalográfico *b*, y el otro es elíptico y se dispone en zig-zag a lo largo del eje *a*, por lo que se puede considerar que es un sistema tridireccional de canales (11).

En la Figura 3-6 se muestra la estructura de esta zeolita. Las cavidades que genera la intersección entre ambos sistemas de canales, son aproximadamente de un diámetro de 0,9 nm.

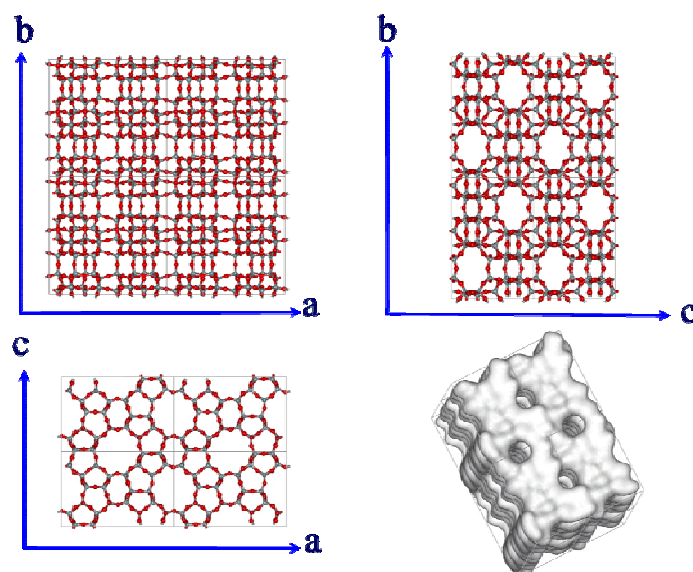


Figura 3-6. Esquema de la estructura de la zeolita ZSM-5.

3.2.4.1.1. ZSM-5 comercial

Para la preparación de los distintos catalizadores híbridos (catalizador de FT mezclado físicamente con una zeolita) se utilizaron muestras de zeolita ZSM-5 de distinta relación Si/Al y zeolita ZSM-5, de relación Si/Al=40, con metales promotores (Ga/ZSM-5 y Pd/ZSM-5). Las zeolitas empleadas son en todos los casos de origen comercial (Zeolyst Inter). En la Tabla 3-4 se resumen las principales características de estos materiales, según especificaciones del fabricante, y las áreas medidas por adsorción de N_2 . La incorporación de cada metal promotor se llevó a cabo por impregnación a volumen de poro utilizando una disolución acuosa de nitrato de galio o de nitrato de paladio.

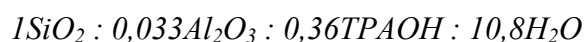
Tabla 3-4. Principales características de las zeolitas ZSM-5.

| Zeolita | Nomenclatura | Si/Al total | % Na_2O | Área (m^2/gr) |
|----------|--------------|-------------|-----------|-------------------|
| CBV3020 | Z5(15) | 15 | 0,02 | 380 |
| CBV5020 | Z5(25) | 25 | 0,02 | 379 |
| CBV8020 | Z5(40) | 40 | 0,02 | 386 |
| CBV28040 | Z5(140) | 140 | 0,02 | 360 |

Posteriormente las zeolitas impregnadas se secaron a 60 °C durante 12 horas y, finalmente se calcinaron a 550 °C en aire durante 3 horas. La cantidad de sal empleada fue la adecuada para obtener en el caso del Ga un contenido del 3% en peso, y en el caso del Pd un 1% en peso. La nomenclatura utilizada para estas zeolitas fue ‘Z5’ seguido de la relación Si/Al correspondiente entre paréntesis. En caso de que incorpore un metal se añade el símbolo del elemento químico delante de la nomenclatura para las zeolitas (por ejemplo Ga/Z5(40) para la zeolita de relación de Si/Al=40 impregnación con galio).

3.2.4.1.2. ZSM-5 nanocristalina

La zeolita ZSM-5 nanocristalina se preparó siguiendo el procedimiento descrito en (12). Para la síntesis se utilizó TEOS (fuente de silicio), isopropóxido de aluminio (AIP, 98%) como fuente de Al, y una solución de TPAOH (20%). La composición molar del gel preparado fue:



La zeolita se preparó por síntesis hidrotérmal como se describe a continuación. Se añadieron 102 gr de AIP a 30 gr de la disolución de TPAOH y se agitó la mezcla a temperatura ambiente hasta conseguir su homogeneización. Posteriormente se añadieron 35 gr de TEOS y se agitó esta mezcla durante 24 horas para llevar a cabo su hidrólisis y concentrar el gel hasta alcanzar la composición indicada anteriormente. A continuación, el gel se introdujo en un autoclave de acero inoxidable a 175°C con agitación durante 48 horas. El sólido resultante se lavó varias veces con agua destilada, se centrifugó y se secó a 100°C durante 12 hr. Finalmente, el material se calcinó a 550°C durante 7 horas para eliminar el orgánico y obtener el sólido ZSM-5 nanocristalino. La nomenclatura empleada para esta muestra ha sido nanZ5(26).

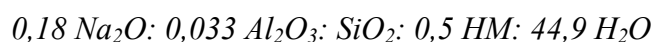
3.2.4.2. Zeolita MCM-22

La MCM-22 es una zeolita sintética, sin análogo natural, sintetizada por primera vez por Rubin y col. (13). Esta zeolita posee un sistema de dos canales independientes

delimitados por anillos de 10 miembros. Uno de ellos es sinusoidal y el otro presenta grandes cavidades definidas por anillos de 12 miembros con un diámetro de 0,71 nm y 1,83 nm de altura (14). En la Figura 3-7 se muestra un esquema de la estructura de la zeolita MCM-22.

Para este estudio se ha utilizado una zeolita MCM-22 de relación Si/Al=15. La síntesis se llevó a cabo en el Instituto de Tecnología Química, siguiendo el procedimiento descrito por Corma y col (15). Se empleó sílice Aerosil 200 (Degussa) como fuente de silicio, aluminato sódico (Carlo Erba, 56% Al_2O_3 37% Na_2O) como fuente de aluminio, hidróxido sódico (NaOH, Prolabo) como fuente de grupos 'OH' y cationes alcalinos y hexametilenoimina (HM) como agente director de estructura.

La composición del gel utilizada fue:



La cristalización se llevó a cabo en agitación utilizando autoclaves de acero inoxidable de 60 ml, a una temperatura de 150°C y en rotación durante 7 días.

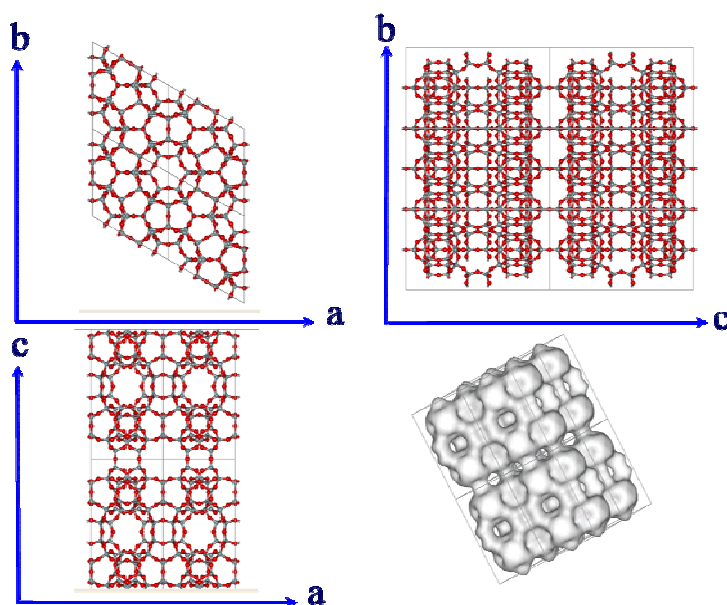


Figura 3-7. Esquema de la estructura de la zeolita MCM-22.

El sólido obtenido se calcinó en mufla a 580 °C durante 3 hr para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. Posteriormente el material se intercambió con NH_4Cl y se volvió a calcinar a 500 °C durante 3 horas, empleando una rampa de temperatura de 3 °/min, para obtener la forma ácida de la zeolita. La nomenclatura empleada en este caso fue M22(15).

3.2.4.3. Zeolita ITQ-22

La ITQ-22 es una zeolita sin análogo natural sintetizada por primera vez en el Instituto de Tecnología Química por Corma y col. (16). Esta zeolita de estructura tridireccional posee un sistema de canales rectos de 12 y 8 miembros en la dirección del eje c . Perpendicularmente al eje c posee un canal sinusoidal delimitado por anillos de 10 miembros, que intersecciona con los canales de 8 y 12 miembros. La característica más destacable de esta zeolita es que posee un sistema de poros delimitados por anillos de 8, 10 y 12 miembros totalmente interconectados, a través de aperturas de 0,45 nm x 0,32 nm, 0,59 nm x 0,50 nm y 0,67 nm x 0,67 nm, respectivamente, lo que le confiere propiedades catalíticas únicas (16). En la Figura 3-8 se muestra la estructura de esta zeolita. Para este estudio se ha utilizado una zeolita ITQ-22 de relación $(\text{Si}+\text{Ge})/\text{Al}=34$ y $\text{Si}/\text{Al}=28$.

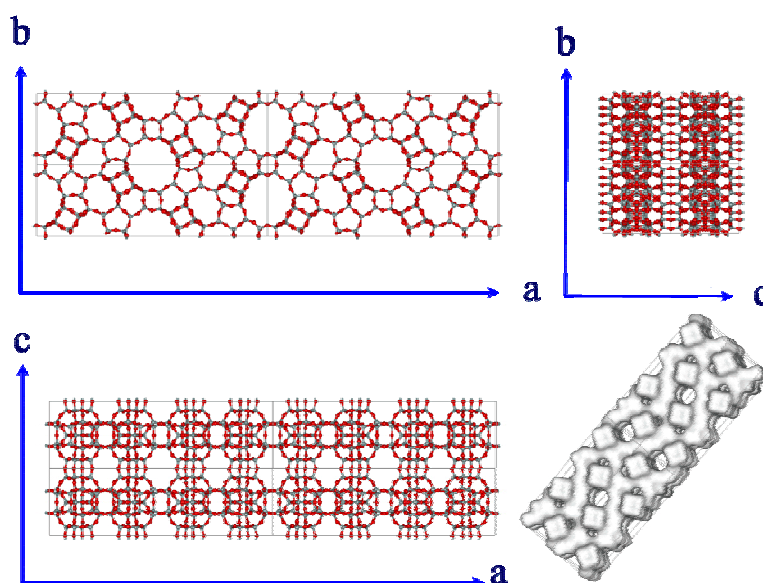
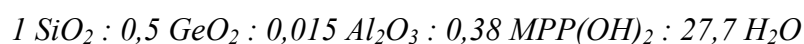


Figura 3-8. Esquema de la estructura de la zeolita ITQ-22.

La síntesis, realizada en el Instituto de Tecnología Química, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en (16). Para ello, se empleó tetraetil ortosilicato como fuente de silicio, isopropóxido de aluminio (AIP) como fuente de aluminio, una disolución de hidróxido de 1,5-bis-(metilpirrolidinio) de pentano ($MPP(OH)_2$, 1 mg OH^- /gr disolución) como fuente de grupos OH^- y como agente director de estructura, y GeO_2 como fuente de Ge.

La composición del gel utilizada fue:



La cristalización se llevó a cabo en autoclaves de acero a 175 °C durante 2 días. El sólido obtenido se calcinó en mufla a 580 °C durante 3 hr. La nomenclatura empleada para este tipo de material fue I22(28).

3.3. Preparación de Catalizadores

Para el desarrollo del presente trabajo se sintetizaron, caracterizaron y ensayaron distintos tipos de catalizadores de cobalto y de hierro. En los siguientes apartados se describe en detalle la preparación de los distintos catalizadores.

3.3.1. Catalizadores de cobalto

La incorporación del cobalto al soporte se efectuó por impregnación mediante una disolución acuosa de una sal de cobalto, generalmente $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La disolución se preparó utilizando un volumen de disolvente 6 veces superior al volumen de poro del material empleado como soporte. En el caso de los materiales mesoporosos se utilizó C_2H_5OH como disolvente, puesto que la impregnación acuosa podría provocar cierto deterioro de la estructura mesoporosa de estos materiales. Para el resto de catalizadores se utilizó agua destilada como disolvente. El peso de la sal de cobalto fue el adecuado para obtener el contenido de cobalto deseado, típicamente el 20% en peso.

Una vez preparada la disolución de la sal de cobalto, el soporte se añadió en la cantidad adecuada a la disolución y la mezcla resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 hr para favorecer la dispersión del soporte en la disolución y obtener una impregnación lo más homogénea posible. A continuación, el exceso de disolvente se eliminó por rotavaporación a 50°C y vacío. El soporte impregnado con la sal se secó en estufa a 60°C durante 12 hr, y finalmente, se calcinó a 300°C durante 10 hr para descomponer la sal precursora de cobalto.

En el caso del soporte mesoporoso SBA-15, se prepararon también catalizadores a partir de precursores orgánicos de cobalto, como acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o acetilacetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COH}=\text{COCH}_3)$). La incorporación del cobalto se realizó a reflujo para facilitar la disolución de las sales. Una vez disuelta la sal, se añadió la cantidad adecuada de soporte para obtener un contenido nominal de cobalto del 20% en peso. La mezcla obtenida se mantuvo a la temperatura de reflujo en agitación durante 1 hr. Seguidamente se rotavaporó el exceso de disolvente y el sólido obtenido se secó a 60 °C durante 12 hr. Finalmente el material resultante se calcinó a 300°C durante 10 hr.

La preparación de los catalizadores de cobalto con metales promotores (Re, Mn) se efectuó por co-impregnación, salvo que se indique lo contrario, de modo que tanto el cobalto como el metal promotor se incorporaron simultáneamente al soporte.

La nomenclatura escogida para los distintos catalizadores de cobalto contiene una clave abreviada del soporte precedida de 'Co' para indicar que se trata del catalizador de cobalto. Puesto que generalmente el porcentaje de cobalto incorporado fue del 20% y la sal precursora utilizada fue nitrato de cobalto, para hacer referencia, por ejemplo, a un catalizador de Co soportado sobre SBA-15 con un contenido nominal de metal del 20% en peso se utilizará la nomenclatura Co/SB15. En las preparaciones en las que se haya empleado una sal distinta al nitrato de cobalto, se hará referencia a la sal utilizada entre paréntesis tras el símbolo químico del cobalto. Así, para hacer referencia a un catalizador de Co soportado sobre SBA-15 con un 20% en peso de Co, e impregnado con acetato de cobalto se utilizará la nomenclatura Co(Ac)/SB15 mientras que para el impregnado a partir de acetil acetato de cobalto se utilizará Co(Aa)/SB15.

Para las muestras con un contenido de cobalto distinto del 20% en peso, se indicará el contenido nominal delante de la nomenclatura normal. Por tanto, para hacer referencia a un catalizador con un contenido nominal de cobalto del 10% en peso

soportado sobre SBA-15 y preparado a partir del nitrato, se utilizará la nomenclatura 10Co/SB15. En caso de que se haya utilizado algún metal promotor se incluirá el símbolo del elemento químico delante de la nomenclatura descrita anteriormente. Por ejemplo, para hacer referencia a un catalizador de cobalto preparado a partir de nitrato de cobalto al 20% en peso, soportado en SBA-15 y con manganeso como metal promotor se utilizará la nomenclatura MnCo/SB15.

En la Tabla 3-5 se resume la serie de catalizadores de cobalto estudiados indicando la clave asignada para cada catalizador, el material empleado como soporte, la sal precursora de cobalto y del promotor o promotores empleados en su caso, y el disolvente utilizado para su impregnación.

Tabla 3-5. Catalizadores de cobalto estudiados.

| Clave | Soporte | Sal precursora | Disolvente |
|--------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| Co/Si | SiO ₂ | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | H ₂ O |
| Co/Al | γ-Al ₂ O ₃ | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | H ₂ O |
| 10Co/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| 30Co/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| 40Co/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| ReCo/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co(Ac)/SB15 | SBA-15 | Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co(Aa)/SB15 | SBA-15 | C ₁₀ H ₁₄ CoO ₄ | C ₂ H ₅ OH |
| MnCo/SB15 | SBA-15 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Mn(N ₂ O ₆)·4H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/SB15(Si) | SB15(Si) | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/SB15(A11) | SB15(A11) | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/SB15(A12) | SB15(A12) | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |

Tabla 3-5. Catalizadores de cobalto estudiados (continuación).

| Clave | Soporte | Sal precursora | Disolvente |
|-------------|-----------|---|----------------------------------|
| Co/M41(3) | MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/M41(4) | MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/Al-M41 | Al-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| PtCo/Al-M41 | Al-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ PtCl ₆ ·4H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/Ti-M41 | Ti-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/Zr-M41 | Zr-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/Sn-M41 | Sn-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/Mn-M41 | Mn-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/CeM41 | Ce-MCM-41 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/M48 | MCM-48 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | C ₂ H ₅ OH |
| Co/ITQ-6 | ITQ-6 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | H ₂ O |
| Co/ITQ-2 | ITQ-2 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | H ₂ O |

3.3.2. Preparación del catalizador de hierro (KFeCo)

La preparación del catalizador de hierro se llevó a cabo por co-precipitación de los óxidos de hierro y cobalto, e impregnación posterior de K siguiendo la metodología descrita en (17). Partiendo de Co(NO₃)₂·6H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O como fuentes de ambos metales, se efectuó su co-precipitación a pH básico empleando una disolución de glicolato de amonio. El material resultante, un gel muy viscoso, se secó a 100°C durante 12 hr y, a continuación se calcinó a 350 °C durante 2 hr.

El óxido mixto resultante se impregnó a volumen de poro con una disolución acuosa de KNO₃. Finalmente, tras el secado a 100°C durante 12 hr, el catalizador fue calcinado a 350°C durante 2 hr. El material resultante posee una relación atómica Fe:Co:K de 45:3:1, y presenta un área específica (BET) de 97 m²/gr. La nomenclatura escogida para este catalizador ha sido KFeCo.

3.3.3. Catalizadores híbridos

Un catalizador híbrido, o catalizador compuesto, está formado por un catalizador base y un co-catalizador que incorpora una función catalítica adicional a la del catalizador base. En el presente trabajo se han preparado y estudiado varios tipos de catalizadores híbridos combinando un catalizador de hierro de Fischer-Tropsch selectivo a olefinas de cadena corta (KFeCo) con una zeolita como co-catalizador.

El segundo componente del catalizador híbrido añade una función ácida (zeolita) o bifuncional (en el caso de las zeolitas con Pd o Ga) a la función de hidrogenación de CO del catalizador de Fischer-Tropsch. Los distintos tipos de catalizadores híbridos se prepararon mezclando mecánicamente los dos componentes previamente tamizados a un tamaño medio de partícula entre 0,25 y 0,42 mm. En todos los casos las mezclas fueron al 50% en peso. La nomenclatura escogida para hacer referencia a estos catalizadores ha sido 'Fe' seguido de la nomenclatura abreviada del segundo componente correspondiente. En la Tabla 3-6 se indican los distintos tipos de catalizadores híbridos de Fe preparados y ensayados.

Tabla 3-6. Catalizadores híbridos de hierro-zeolita.

| Clave | Zeolita | Si/Al |
|-------------|---------|-------|
| FeZ5(140) | ZSM-5 | 140 |
| FeZ5(40) | ZSM-5 | 40 |
| FeZ5(25) | ZSM-5 | 25 |
| FeZ5(15) | ZSM-5 | 15 |
| FeI2(15) | ITQ-2 | 15 |
| FeM22(15) | MCM-22 | 15 |
| FeI22(28) | ITQ-22 | 28 |
| FeGaZ5(40) | ZSM-5 | 40 |
| FePdZ5(40) | ZSM-5 | 40 |
| FenanZ5(26) | ZSM-5 | 26 |

3.4. Caracterización de catalizadores

3.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, acrónimo en inglés de “*X-Ray diffraction*”), y en concreto el método de polvo cristalino, fue la técnica utilizada sistemáticamente para identificar y/o confirmar la estructura cristalina de las fases de óxido de cobalto y de hierro en cada catalizador, dado que cada material cristalino presenta un patrón de difracción característico. También se empleó para estudiar la estructura mesoporosa ordenada de los distintos materiales sintetizados en la presente tesis, así como para observar la estructura cristalina de las zeolitas deslaminadas.

En el caso particular de los catalizadores de cobalto, se estimó el diámetro medio de las partículas de óxido (Co_3O_4) y la dispersión metálica a partir de los difractogramas de rayos X. Como se sabe, la anchura de los picos de difracción es debida a la presencia de defectos en la red cristalina del material. Cuanto menor es el tamaño de las partículas cristalinas mayor es la cantidad de defectos que presentan y mayor es la anchura de los picos de difracción correspondientes. Para la estimación del tamaño de partícula de Co_3O_4 se determinó en primer lugar, la anchura a media altura del pico de difracción más intenso del difractograma (aproximadamente para un valor de 2θ de 34°). Seguidamente se corrigió la anchura del pico a media altura (B_{exp}), con el ancho instrumental (B_{inst} , obtenido a partir de un patrón de cuarzo 100% cristalino) del equipo en el que se realizan las medidas, como se indica en la ecuación (3-1):

$$B = B_{\text{Exp}} - B_{\text{Inst}} \quad (3-1)$$

A partir de la anchura de pico corregida, se estimó el tamaño promedio de las partículas de óxido de cobalto (Co_3O_4 en casi todos los casos) aplicando el algoritmo de Scherrer (18) para una geometría de partícula esférica, como se indica en la ecuación (3-2):

$$d_p(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (3-2)$$

donde 'κ' es el factor geométrico escogido para la estimación del tamaño promedio de las partículas cristalinas (0,9 asumiendo una geometría esférica), 'λ' es la longitud de onda de la fuente de radiación utilizada para la medida (1,54056 Å), 'B' es la anchura del pico de difracción (corregido por el ancho instrumental) y 'θ' es el ángulo al que aparece la señal de difracción correspondiente dividido por dos.

Asumiendo una contracción volumétrica del tamaño de las partículas de óxido del 25% (que se corresponde con la relación de volúmenes atómicos entre el Co_3O_4 y el Co^0) durante su reducción, se estimó el tamaño de las partículas de cobalto metálico a partir del diámetro medio de Co_3O_4 . Efectuar este cálculo implica asumir la hipótesis de que durante la reducción de los óxidos de cobalto no se produce una aglomeración o sinterización de las partículas de cobalto. En este sentido, Ernst y col. (19) han observado en catalizadores Co/SiO_2 , que durante la reducción del óxido de cobalto no hay coalescencia de partículas. Niemela y col. (20) han estudiado el efecto de la temperatura de reducción en catalizadores Co/SiO_2 mediante quimisorción de H_2 . De acuerdo con los autores, la aglomeración de partículas ocurre para temperaturas de reducción superiores a 400 °C. En base a estos resultados se puede asumir la hipótesis anteriormente planteada, ya que las condiciones de los tratamientos de activación de los catalizadores de cobalto utilizados en la presente tesis (como se verá más adelante) están dentro del rango de condiciones para las que no se produce aglomeración de partículas. Por lo tanto, se puede considerar que el método es válido para determinar los tamaños de las partículas de cobalto metálico en los distintos catalizadores. Finalmente, la dispersión de Co^0 se calculó asumiendo una densidad constante de 14.6 at/nm² (21,22). La ecuación (3-3) incluye la conversión del diámetro medio de la partícula de óxido al diámetro medio de la partícula metálica, y el cálculo del porcentaje de dispersión metálica.

$$D(\text{Co}^0, \%) = \frac{96}{0.75 \cdot d_p(\text{Co}_3\text{O}_4)} \quad (3-3)$$

Las medidas se han realizado en un difractómetro Philips PW 1830 (controlador PW 1710) empleando la radiación K_α del Cu (potencia de la radiación 40 mA, 45 kV). Para la identificación de fases se utilizó un programa de barrido que mide 0,5° por paso desde 15° a 70° de 2θ y emplea un tiempo de medida por paso de 0,25 segundos. Para la

estimación del tamaño medio de las partículas de cobalto se utilizó un programa más lento, con un barrido de 30° a 40° de 2θ , con un incremento de ángulo por paso del $0,01^\circ$ y un tiempo de medida de 10 segundos por paso. Así, la definición del pico de difracción es mayor y la estimación del diámetro medio de partícula lo más exacta posible. Por último, para el estudio de la estructura de los materiales mesoporosos MCM-41 se utilizó un programa con un barrido de $1,6^\circ$ a 20° de 2θ , un barrido por paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de medida de 0,25 segundos por paso.

3.4.2. Reducción Termoprogramada (TPR)

La técnica de reducción termoprogramada, más comúnmente conocida como TPR (acrónimo en inglés de la técnica “*temperature programmed reduction*”), se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos y de partículas de óxidos metálicos soportadas en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre estas partículas soportadas y el material empleado como soporte.

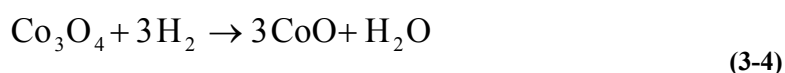
Los experimentos de TPR consisten en una reacción de reducción en la cual se emplea una mezcla gaseosa diluida de H_2 (en He) como agente reductor, y en la que la temperatura de reacción se va aumentando a una velocidad constante y controlada. Durante el proceso de reducción disminuye la concentración de H_2 en la mezcla reductora debido al consumo de H_2 de la propia reacción, lo que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H_2 y He). La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del experimento es registrada en un detector de conductividad térmica (TCD, acrónimo de “*Thermal Conductivity Detector*”). Su representación en función del tiempo y de la temperatura, da lugar a un perfil característico que refleja la reducibilidad del catalizador en cuestión. La cantidad de H_2 consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y un calibrado previo (ml H_2 /número de cuentas) del detector TCD, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, CoO, etc.).

Diferencias en la reducibilidad del Co sobre un determinado soporte debido a un grado de interacción metal-soporte distinto quedan reflejadas en los perfiles de TPR como desplazamientos, ensanchamientos y/o deformaciones de picos, o aparición de nuevos picos.

Los experimentos de TPR se llevaron a cabo en un equipo TPD-TPR Autochem 2910 empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras de unos 30 mg se introdujeron en una celda de cuarzo y se mantuvieron en flujo de argón a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se pasó una mezcla de H₂/Ar (15 % vol de H₂) a través de la celda, y cinco minutos más tarde se incrementó la temperatura a una velocidad de 10 °C/min hasta 900 °C. La cantidad de hidrógeno consumido en el proceso de reducción se determinó usando como muestra de referencia CuO. En todos los casos se realizó un experimento control de TPR para cada soporte sin metal (blanco).

Para determinar el grado de reducción de los catalizadores de cobalto tras el tratamiento de activación in-situ, se efectuaron medidas de TPR sobre muestras previamente reducidas in-situ, empleando el mismo protocolo de activación utilizado en los ensayos catalíticos. Para ello, se introdujo una muestra de aproximadamente 100 mgr en la celda de cuarzo y se redujo a 400 °C durante 10 hr, empleando una rampa de temperatura de 1°/min y un flujo de 50 cm³/min de H₂ diluido (10% vol de H₂ en Ar). Una vez finalizado el tratamiento de activación a 400°C, la temperatura de la celda se incrementó a una velocidad de 10 °C/min hasta 900 °C, registrándose el consumo de H₂. El grado de reducción se calculó en base a la cantidad de H₂ consumido durante el experimento de TPR, asumiendo que durante el tratamiento de reducción in-situ a 400 °C el Co₃O₄ se redujo totalmente a CoO y que éste se redujo parcialmente a Co⁰, de acuerdo con el modelo descrito en la bibliografía (23, 24, 25, 26).

Las ecuaciones estequiométricas que describen la reducción de estos óxidos se muestran en las ecuaciones (3-4) y (3-5). Como se puede ver, la cantidad de hidrógeno consumido en la reducción del óxido CoO a Co⁰ es equivalente a la cantidad, en moles, de CoO reducido.



Por lo tanto, considerando la hipótesis anterior, la cantidad de H₂ consumido en el TPR de la muestra reducida in-situ es proporcional a la cantidad de óxido de cobalto (CoO) presente en el catalizador tras el tratamiento de activación. Por lo tanto, el grado

de reducción se puede determinar a partir de la cantidad de H₂ consumido en el ensayo de TPR, como se indica en la ecuación (3-6):

$$\text{GR}(\%) = \frac{\text{mol}[\text{Co}]_{\text{TOTAL}} - \text{mol}[\text{CoO}]}{\text{mol}[\text{Co}]_{\text{TOTAL}}} = \frac{\text{mol}[\text{H}_2^{\text{TPR}}]_{\text{TOTAL}} - \text{mol}[\text{H}_2^{\text{TPR}}]_{\text{Red_insitu}}}{\text{mol}[\text{Co}]_{\text{TOTAL}}} \quad (3-6)$$

donde 'H₂^{TPR}' representa la cantidad de H₂ consumido en el experimento de TPR sobre la muestra calcinada ([H₂^{TPR}]_{Total}) y sobre la muestra previamente reducida in-situ ([H₂^{TPR}]_{Red_insitu}).

3.4.3. Adsorción de N₂

A partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura (-196 °C) es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando distintos modelos matemáticos.

La determinación de la superficie específica se realizó utilizando el modelo matemático de Brunauer, Emmet y Teller más comúnmente conocido como modelo B.E.T. (27). Este modelo asume las siguientes dos hipótesis: a) la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, b) las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas. La ecuación matemática descrita por el modelo es la ecuación (3-7):

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3-7)$$

donde, V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P, P₀ es la presión de saturación, V_m es el volumen de la monocapa de adsorbato y C es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción. La representación de la ecuación (3-7) es una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores de V_m y C. Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N₂ utilizando el método de la curva t desarrollado por Boer y col. (28). Éste consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro ‘t’, que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa.

El modelo utilizado habitualmente para obtener el valor de ‘t’ (en Ångstrom) es el desarrollado por Harkins y Jura (29). En este modelo se define la ecuación (3-8), en donde P es la presión de equilibrio y P₀ es la presión de saturación.

$$t = \left(\frac{13.99}{\left(0.34 - \text{Log} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \right)^{1/2} \quad (3-8)$$

Por último, la distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro) se puede determinar a partir de la isoterma de adsorción de N₂, ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda, denominado más comúnmente como modelo B.J.H. (30).

3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo en inglés de “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”) es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm.

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación de los átomos de la muestra con rayos X, se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. La energía cinética de los electrones despedidos de su orbital (E_K) se relaciona para el elemento analizado, con la

energía de enlace (E_E) y con la energía de los fotones de rayos-x ($h \cdot \nu$) empleados para bombardear la muestra, mediante la ecuación (3-9).

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_E - \phi \quad (3-9)$$

En la ecuación (3-10) se presenta el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga ($K \cdot q_i$) del átomo excitado, la constante de Madelung (q_i/r_{ij}) y de R que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico.

$$E_E = \left[k \cdot q_i + \sum_{i,j} \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R \quad (3-10)$$

En los espectros de XPS se representa la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace (E_E), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace (E_E).

En particular, para los catalizadores de cobalto, el uso de esta técnica ha permitido identificar cualitativamente el tipo de especies de cobalto, su estado de oxidación y coordinación, tanto en su forma calcinada como reducida (in-situ).

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo VG-Escalab-210. Se empleó una fuente no monocromática de Al $K\alpha$ (1486.7 eV), y/o Mg $K\alpha$ (1253.6 eV), manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 50 eV. La potencia de la radiación se ajustó (100-200 W) a fin de evitar la fotorreducción de especies de cobalto. Durante los experimentos, la presión en la cámara de análisis se mantuvo aproximadamente a $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Con el objetivo de eliminar desplazamientos de carga y evitar problemas de acoplamiento de bordes de Fermi, las energías de enlace (E_E) se corrigieron en relación al pico de carbono (ajustado a 284.6 eV) que aparece como contaminación en todas las muestras.

Los tratamientos efectuados sobre las muestras se realizaron in-situ, mediante el uso de un microreactor situado en la propia cámara de preparación del espectrómetro, lo que permite transferir la muestra tratada in-situ a la cámara de análisis en condiciones de alto vacío.

Los gases de reacción (aire o una mezcla de H₂-N₂) se introdujeron en la celda de reacción empleando caudalímetros máxicos. Las muestras a analizar, ya calcinadas, se trataron con aire (150 ml/min) durante 2 hr a 400 °C. Posteriormente las muestras se enfriaron y se realizaron las medidas de XPS. En la siguiente etapa, las muestras se redujeron empleando una corriente (150 ml/min) de H₂ diluido con N₂ en la celda de reacción durante 10 hr a 400 °C. Seguidamente las muestras se enfriaron y se obtuvo el correspondiente espectro.

3.4.5. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un espectro de IR muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen. La técnica de IR combinada con el uso moléculas sonda, permite obtener información sobre la acidez y la naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador.

Dos de las moléculas sonda más estudiadas, dada la cantidad de información que permiten obtener, son la piridina y el CO, que permiten obtener información sobre la acidez y sobre la naturaleza química de los elementos, respectivamente.

3.4.5.1. IR de CO adsorbido

Para el estudio de los catalizadores de cobalto, se combinó la espectroscopía de infrarrojos con la adsorción/desorción de CO. El CO es una molécula básica y por ello, muy sensible a la naturaleza (estado de oxidación, coordinación, densidad electrónica) de los átomos presentes en la superficie del catalizador. El CO gaseoso presenta una banda de adsorción a 2150 cm⁻¹. En cambio, adsorbido sobre un metal esta banda se

desplaza hacia a frecuencias mayores en especies oxidadas y hacia frecuencias menores en especies reducidas. Por lo tanto, el desplazamiento de la frecuencia de vibración de los enlaces CO-Co está directamente relacionado con la capacidad retrodonante del cobalto, es decir, con las propiedades electrónicas de este metal. Utilizando esta técnica fue posible identificar distintos tipos de centros de adsorción de CO (31, 32, 33, 34, 35) en algunos de los catalizadores soportados de cobalto.

Los espectros de infrarrojos se obtuvieron en un espectrómetro BIORAD FTS-40A. Se utilizó una celda de infrarrojos de cuarzo con ventanas KRS-5, que dispone a su vez de un volumen calibrado ($1,55 \text{ cm}^3$) para dosificar el gas sonda, y un horno externo acoplado a una línea de vacío exterior ($7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$). Las muestras, previamente reducidas ex-situ a 400°C durante 10 hr, se pastillaron en pastillas autoconsistentes de $10 \text{ mgr}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se redujeron nuevamente in-situ empleando pulsos de H_2 puro a 300°C . Tras la reducción, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en atmósfera reductora. Seguidamente se hizo vacío en la celda y finalmente se introdujeron pulsos de $1,55 \text{ cm}^3$ de CO a 25°C , registrándose los correspondientes espectros.

3.4.5.2. IR de piridina adsorbida

La acidez de las zeolitas empleadas en la preparación de catalizadores híbridos se determinó mediante medidas de IR combinadas con la adsorción/desorción de piridina a distintas temperaturas. Los espectros obtenidos permitieron obtener información sobre la naturaleza, el número y fortaleza de los centros ácidos presentes en las zeolitas utilizadas, así como en algunos de los materiales mesoporosos sintetizados (Al-M41 y SB15(Al1) y SB15(Al2)). En particular, se estudió la densidad y distribución de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis, a partir de las bandas a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente. La cantidad de piridina adsorbida en cada tipo de centro se determinó a partir de la intensidad de las bandas correspondientes teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas (13 mm), su peso y los coeficientes de extinción determinados por Emeis (36).

Las medidas se realizaron en un equipo Nicolet 710 FT-IR utilizando pastillas autoconsistentes de $10 \text{ mgr}\cdot\text{cm}^{-2}$ y deshidratadas durante 12 hr a 400°C y vacío dinámico de $13,1 \text{ mbar}$. Tras el tratamiento de deshidratación, la muestra se enfrió a

temperatura ambiente y se introdujeron en la celda 6,7 mbar de piridina hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente se eliminó el exceso de base a vacío, y se sometió la muestra a tratamientos de desorción a distintas temperaturas, registrándose el espectro a temperatura ambiente tras cada etapa de desorción. Las mediciones se realizaron en una celda especial de CaF_2 , registrándose la región de vibración de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la zeolita (1300 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}).

3.4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, “*Transmission Electron Microscopy*”) y de barrido (SEM, “*Scanning Electron Microscopy*”) es una técnica de caracterización de carácter no destructivo para el análisis cualitativo y cuantitativo, que se basa en la medida de las longitudes de onda y de las intensidades de espectros de rayos X característicos, excitados por un haz de electrones de un diámetro de $1\ \mu\text{m}$.

En la presente tesis, se utilizó la microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología y tamaño de los cristales de zeolita ZSM-5. La preparación de la muestra consiste en dispersarla sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida a un porta. Posteriormente se metaliza la superficie con una fina capa de oro para llevar a cabo el examen morfológico. El microscopio utilizado fue un JEOL 6300.

Por otra parte, la microscopía electrónica de transmisión se empleó para observar la estructura de algunos de los materiales mesoporosos. También se estudió la morfología y la distribución de tamaños de partícula del óxido de cobalto soportado para los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas, MCM-41 y en SiO_2 amorfa (catalizador de referencia).

Las fotografías de TEM de los catalizadores mesoporosos soportados en SBA-15 se realizaron en un microscopio JEOL JEM 2000FX, con una potencia de 200 kV y equipado con una sonda de microanálisis por energías dispersivas (XEDS) y un microscopio de transmisión de electrones JEOL JEM 4000EX. La resolución estructural del microscopio de transmisión es de 0.16 nm y $C_s = 1.0\text{ mm}$. Las muestras se dispersaron en acetona y se colocaron en una micro-rejilla de cobre recubierta con una capa de carbono.

El estudio de la distribución de tamaños de las partículas de Co_3O_4 cristalino en las muestras calcinadas se llevó a cabo en un microscopio electrónico HITACHI 800MT con una potencia de 200 kV. Las muestras se dispersaron en etanol y se sometieron a un baño de ultrasonidos durante 2 minutos. El material resultante se depositó sobre una micro-rejilla recubierta con una capa de carbono y se dejó secar antes de realizar las medidas.

3.4.7. Análisis Químico

3.4.7.1. Absorción Atómica (AA)

Para determinar la composición química de los materiales sintetizados (Al, Ti, Sn, Zr, Mn, Ce) y de los distintos catalizadores (Co, Re, Mn, Pt, Pd, Ga) preparados se utilizó la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (AA). La disgregación de las distintas muestras se llevó a cabo añadiendo 30 mgr del sólido a analizar, a 1 cm^3 de una mezcla de HNO_3 , HF y HCl en una relación volumétrica 1:1:3. Las medidas se realizaron en un aparato Spectra-A 10 Plus (Varian).

3.4.7.2. Análisis Elemental (AE)

Esta técnica se empleó para determinar la composición de los materiales SBA-15 modificados mediante tratamientos post-síntesis. La determinación de la cantidad de C en los materiales modificados permitió calcular la cantidad de moléculas ancladas a la superficie del material mesoporoso y, así, obtener el grado de funcionalización de su superficie. Las medidas de análisis elemental se llevaron a cabo en un analizador elemental EA 1108 (Fisons), acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de C, H y N.

3.4.8. Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico proporciona información acerca de los cambios másicos (termogravimetría, TG) y de los cambios calóricos (análisis térmico diferencial, ATD) sufridos por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada y en

atmósfera controlada. El ATD determina la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos de transformación que sufre la muestra, por medida de la diferencia de temperatura entre ésta y el ánodo de referencia (caolín).

Con ayuda de esta técnica determinamos la temperatura de calcinación necesaria para descomponer la sal precursora de cobalto y estudiamos el proceso de descomposición térmica para distintas sales de cobalto. También nos permitió verificar la correcta calcinación de los distintos materiales sintetizados (combustión del agente director de estructura). En el caso de los materiales mesoporosos funcionalizados mediante tratamientos post-síntesis, el análisis de TG permitió observar los cambios en su comportamiento hidrófilo (e hidrófobo) en función de su contenido de agua fisisorbida.

El estudio termogravimétrico (TG) se llevó a cabo en un equipo NETZCH STA 409 EP, con una unidad ATD acoplada a la termobalanza, empleando crisoles de platino, sin tapa, y un termopar tipo S (Rh-Pt, 10%Pt). La cantidad de muestra utilizada fue 20 mg, y como material de referencia se utilizó caolín previamente calcinado a 1100°C. Los experimentos se realizaron en corriente de aire (6 L/h), en el intervalo de temperaturas de 20 a 800°C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.4.9. Resonancia magnético nuclear con giro al ángulo mágico (MAS NMR)

La espectroscopía de resonancia magnético nuclear (NMR, “*Nuclear Magnetic Resonance*”) es una de las técnicas de caracterización del entorno local de un átomo más poderosas de las que se dispone actualmente.

El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con un campo magnético externo, lo que produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear, asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético. Por lo tanto, para que un núcleo sea activo en NMR, debe poseer un espín nuclear distinto de cero. En el NMR de líquidos el movimiento molecular promedia el efecto de muchas interacciones magnéticas nucleares, por lo que se simplifica bastante la adquisición de los datos. Sin embargo, en el NMR de sólidos se producen una serie de fenómenos (interacciones bipolares, interacciones cuadrupolares y anisotropía del desplazamiento

químico) que tienen como consecuencia el ensanchamiento de las líneas con la consiguiente pérdida de resolución y obtención de relaciones señal/ruido bajas.

Para obtener espectros de NMR de sólidos con una alta resolución se han desarrollado diversas técnicas que consiguen eliminar o reducir notablemente los fenómenos que producen el ensanchamiento de las líneas. El NMR con giro al ángulo mágico (MAS, acrónimo en inglés de “*Magic Angle Spining*”) permite eliminar interacciones bipolares y cuadrupolares de primer orden, y reducir la anisotropía del desplazamiento químico. Todos los factores responsables de la anchura de los picos dependen de un término ($3 \cdot \cos^2\theta - 1$), de modo que girando la muestra a un ángulo de $54^\circ 44'$ con respecto al eje del campo magnético externo, este factor se anula y los efectos debidos a las interacciones antes indicadas desaparecen.

En el desarrollo de la presente tesis doctoral, la técnica de MAS NMR se ha utilizado para estudiar la posición de átomos de Al en zeolitas y en las muestras de materiales mesoporosos con Al incorporado vía síntesis (Al-MCM-41) o mediante tratamientos post-síntesis (SB15(Al1) y SB15(Al2)).

3.5. Sistema de Reacción

Las reacciones de Fischer-Tropsch se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo diseñado en el Instituto de Tecnología Química. En la Figura 3-9 se muestra un esquema simplificado del reactor y del resto de elementos del sistema reacción. La característica más destacable del reactor es su sistema de control de temperaturas de dos puntos, que permite llevar a cabo la reacción de Fischer-Tropsch sin apenas gradiente longitudinal de temperaturas, a pesar de la fuerte exotermicidad del proceso.

El sistema de reacción puede dividirse en tres partes: alimentación, reacción y análisis de productos, que a continuación se describen brevemente. En el capítulo 4 se explican con detalle las características del reactor y del sistema de muestreo y análisis de productos. La zona de alimentación consta de tres caudalímetros máxicos (H_2 , CO y Ar), un manómetro hidráulico, una llave de tres vías y una válvula de seguridad conectada con una salida al exterior del edificio. Los gases reactantes, H_2 y CO, junto con el patrón interno, Ar, se suministran mediante balas de gas de alta presión (Abelló-Linde) conectadas directamente con su respectivo caudalímetro, como se puede ver en la Figura 3-9.

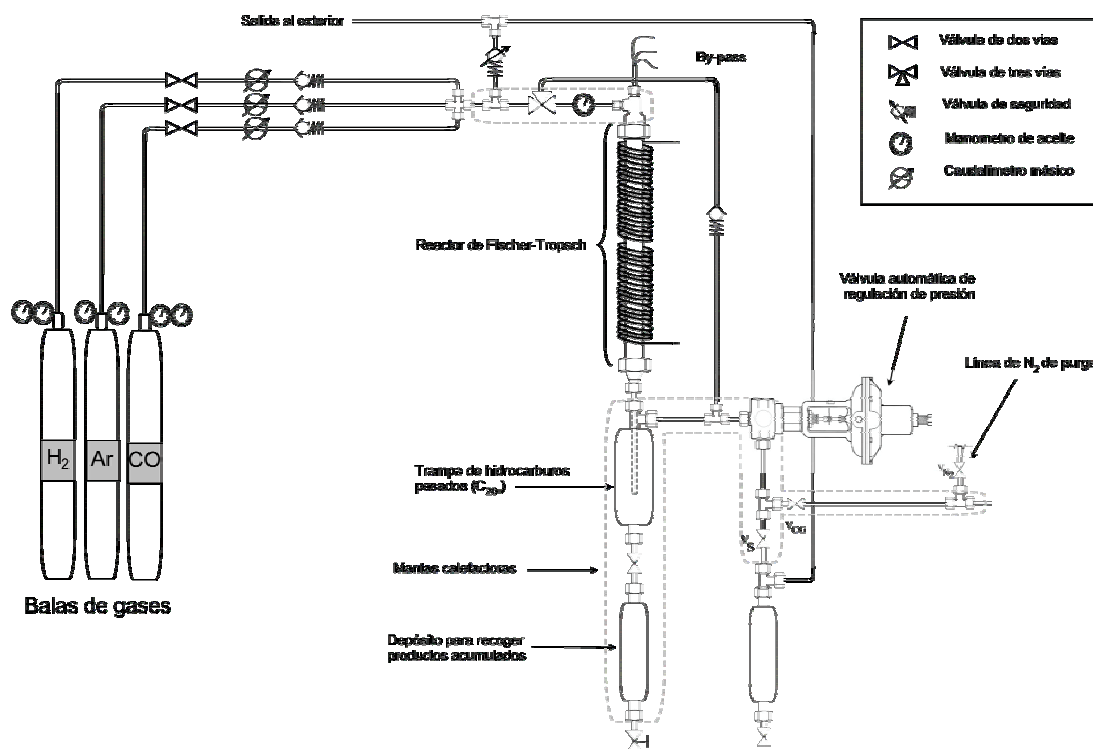


Figura 3-9. Esquema simplificado del sistema de reacción.

La zona de reacción consta del reactor de lecho fijo y la línea de by-pass. El reactor está calentado mediante dos resistencias de 400 W de potencia controladas mediante dispositivos electrónicos (Philips KS40) con ajuste PID. La línea de by-pass está conectada directamente con la válvula de regulación de presión (válvula Badger) de la zona del sistema de análisis.

Por último, la zona de análisis de los productos de reacción comprende una trampa de ceras, una válvula neumática de regulación de presión, el sistema de líneas y válvulas que unen las distintas partes del sistema de análisis, el equipo de cromatografía de gases conectado en línea con el reactor y, finalmente, la salida al exterior.

El sistema de reacción se diseñó para garantizar en todo momento la seguridad del doctorando y del resto de personal del laboratorio en caso de fuga de gases, (especialmente de CO). Para ello, el reactor, las trampas de gases y las líneas de toma de muestra o de salida al exterior, se encuentran en el interior de un armario de seguridad que cuenta con un potente sistema de extracción y un detector de CO (Dräger Regard-1) de una sensibilidad de 1 ppm. Asimismo, el doctorando cuenta con un sensor de CO

personal (Drager Micropac St-Ds) con una sensibilidad de 5 ppm, que debe llevar consigo en todo momento, mientras se encuentra en el laboratorio. Adicionalmente, el laboratorio en el que se encuentra el equipo de reacción, posee su propio sistema de extracción que renueva continuamente el aire de su interior.

Por otra parte, se planificó un protocolo para la puesta en marcha del equipo y para establecer bajo qué condiciones debe de manipularse.

1. Antes de comenzar cualquier tipo de experimento, se deben probar fugas a 10 bares por encima de la presión de trabajo del equipo. Las pruebas se deben realizar tanto en la parte de alta presión como en la parte que trabaja a presión atmosférica (las líneas de salida y de conexión con el cromatógrafo) del sistema de reacción. Para ello, se sellan la salida del reactor a la calle y se aumenta la presión del sistema con Ar y se comprueba que la presión del sistema no desciende en un intervalo de aproximadamente 30-40 minutos.
2. Una vez garantizada la estanqueidad del equipo, se abren las llaves de los caudalímetros de CO e H₂ y el manómetro de la bala de CO. Entonces se programa y se inicia el protocolo de activación del catalizador. Durante todo el procedimiento de activación el armario de seguridad del reactor debe permanecer cerrado.
3. Una vez finalizado el tratamiento de activación, se lleva a cabo el experimento catalítico en las condiciones seleccionadas (T^a, composición de la alimentación, velocidad espacial...). Durante la puesta en marcha y mientras transcurre la reacción, para cualquier tipo de manipulación en el interior del armario de seguridad (registrar perfiles de temperatura, recoger productos condensados en la trampa, etc.) deben emplearse gafas de seguridad, guantes para proteger de la temperatura y una máscara de gases con el filtro adecuado para atrapar el CO en caso de que existiera una fuga y el potente sistema de extracción no consiguiera purgarlo al exterior del edificio.
4. Una vez finalizado el experimento, todo el volumen del sistema de reacción (líneas, el propio reactor y las trampas) se purga con Ar y las distintas zonas de calentamiento se enfrían a temperatura ambiente. Se cierran las válvulas de conexión de los caudalímetros de CO e H₂ con sus respectivas balas, y se cierra el manoreductor de la bala de CO.
5. Con todo el sistema a temperatura ambiente y purgado con Ar, se procede a desmontar el equipo y prepararlo para el siguiente experimento.

3.6. Descripción de los experimentos

3.6.1. Carga del reactor

Generalmente, el reactor se carga con 1 gr de catalizador tamizado a un tamaño entre 0,25 mm y 0,42 mm. Para mejorar la conductividad en el seno del lecho catalítico e incrementar la homogeneidad longitudinal y radial de temperaturas, el catalizador se diluye con carburo de silicio (SiC) tamizado a un tamaño medio de partícula entre 0,25 y 0,64 mm. La cantidad de SiC empleada en cada caso es la necesaria para completar un volumen total (catalizador y SiC) de 6,4 ml, lo que da lugar a un lecho catalítico con unas dimensiones de aproximadamente 80 mm de largo y 10 mm de diámetro.

La carga se efectúa dividiendo en tres partes la cantidad total de catalizador y diluyente, y cargando por separado cada una de las partes. El objetivo es conseguir la mayor homogeneidad posible en la distribución de catalizador y SiC en el lecho. Tras cargar el reactor se realiza una prueba de estanquidad a 30 bar (generalmente las reacciones se llevan a cabo a 20 bares) con argón.

3.6.2. Activación del catalizador

Una vez verificada la estanquidad del equipo, se inicia el tratamiento de activación del catalizador. Dependiendo de si se trata de un catalizador de cobalto o de hierro, el tratamiento de activación es diferente.

Los catalizadores de cobalto se activaron mediante un tratamiento de reducción a 400 °C (utilizando una rampa de temperaturas de 1°/min) durante 10 hr en H₂ puro (400 ml/min) y presión atmosférica. Tras finalizar el tratamiento de reducción, la temperatura del lecho se ajusta a 100 °C en atmósfera de H₂ y se mantiene en estas condiciones hasta dar comienzo al protocolo de puesta en marcha del reactor.

Los catalizadores de hierro se activaron siguiendo el procedimiento en dos etapas descrito en (17). La primera etapa de este tratamiento consiste en la reducción del óxido de Fe a Fe metálico. La reducción se lleva a cabo a 400 °C durante 10 hr empleando una rampa de 1 °/min y una corriente de H₂ (9 ml/min) diluida en Ar (25 ml/min). Al igual que con los catalizadores de Co, el tratamiento se lleva a cabo a presión atmosférica. Una vez finalizado el tratamiento de reducción, el lecho catalítico

se enfría a 100 °C y se prepara la segunda etapa que consiste en un tratamiento de carburización. El objetivo de esta segunda etapa es la formación de las fases de carburo de Fe activas en la síntesis de Fischer-Tropsch. La carburización se efectúa a 400°C durante 5 hr empleando una rampa de 1 °/min y una corriente de CO (5 ml/min) e H₂ (14 ml/min) diluido con Ar (90 ml/min). Al finalizar el tratamiento el reactor se mantiene a 100°C en atmósfera de CO, Ar e H₂ hasta iniciar el protocolo de puesta en marcha del equipo.

3.6.3. Ensayo catalítico

Tras el proceso de activación in-situ del catalizador, el reactor se encuentra a 100 °C en atmósfera reductora (H₂) para los catalizadores de Co, o de monóxido de carbono (mezcla de H₂, CO y Ar) para los catalizadores de hierro. Para comenzar la puesta en marcha del reactor, en primer lugar se presuriza el equipo hasta la presión de trabajo (típicamente 20 bares) utilizando un flujo de gas de composición idéntica a la empleada en el correspondiente tratamiento de activación del catalizador en cuestión. Una vez se estabiliza la presión, se reajustan los caudales de acuerdo con la composición de la alimentación y la velocidad espacial que se va a ensayar. Tras esperar unos minutos para homogeneizar en todo el volumen del reactor la nueva composición de H₂, Ar (patón interno) y CO, se realiza un análisis de gases utilizando el by-pass, para verificar la composición de la corriente de alimentación, y se procede a iniciar la rampa de temperatura (2°/min) hasta la temperatura de reacción.

Todos los ensayos catalíticos de los catalizadores de cobalto se han llevado a cabo a 220 °C, 20 bares de presión, una velocidad espacial de 13,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) y una relación H₂/CO igual a 2. Los catalizadores híbridos y el catalizador KFeCo, en cambio, se han ensayado a 310 °C, 20 bar de presión, 4,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) y una relación H₂/CO igual a 1.

Los análisis de productos por cromatografía de gases se efectúan aproximadamente cada hora, mientras que las ceras (C₁₅₊) acumuladas en la trampa correspondiente se recogen cada 8-10 hr aproximadamente. En general, solo los productos del análisis de productos en fase gas (CO₂, H₂O, C₁-C₁₇/C₂₀) representan balances de materia entorno al 96%, mientras que la cantidad de productos acumulados en la trampa no es suficiente como para ser cuantificados y analizados con fiabilidad.

Transcurrido el tiempo de reacción (15-20 hr) se procede a desmontar el equipo y prepararlo para el siguiente ensayo.

3.6.4. Análisis de productos por cromatografía de gases

Para el análisis de los productos de reacción se utiliza un cromatógrafo Varian 3800, que cuenta con un sistema de 3 columnas empaquetadas, una columna capilar y dos detectores (TCD y FID).

Mediante las válvulas V_S (válvula de salida a la calle) y V_{CG} (válvula de dirección al cromatógrafo, ver Figura 3-9) se dirige la corriente de salida del reactor hacia la salida al exterior del edificio o al cromatógrafo de gases. Para evitar la condensación de hidrocarburos pesados arrastrados desde la trampa de ceras, la corriente de alimentación se dirige normalmente hacia la salida al exterior mientras se hace pasar una corriente de N_2 por la línea de conexión hacia el cromatógrafo y por el 'loop' de muestro de sus válvulas de inyección automáticas. Cuando se va a realizar un análisis las válvulas V_S y V_{GC} se disponen de modo que la corriente pase por el 'loop' de muestreo del cromatógrafo durante un tiempo determinado, antes de realizar la inyección de la muestra.

El sistema de columnas empaquetadas (tamiz molecular 13X y dos columnas Porapak HysepQ), conectadas con el detector TCD, permite separar y cuantificar CO , CO_2 , Ar , CH_4 , H_2O , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 . La comparación entre el área de cada producto (normalizada con su correspondiente factor de respuesta) con respecto al área del pico del patrón interno (Ar) permite calcular la cantidad real (gr/hr) de cada uno de los productos identificados, como se explicará en el apartado 3.7 del presente capítulo. La columna capilar (WCOT Fused silica, 25 m) conectada al detector FID permite analizar hidrocarburos desde C_1 hasta C_{20} , discriminando entre n-parafinas, α -olefinas, alcoholes y, en el rango de C_4 a C_6 , isoparafinas e isoolefinas. Todos estos productos han sido previamente identificados mediante patrones comerciales (Supelco Park, Sigma-Aldrich). Por comparación entre el área de cada uno de los productos identificados y el área del pico de CH_4 , cuantificado previamente por medio del patrón interno (Ar) en el detector TCD, se calcula la cantidad real (gr/hr) de cada uno de los productos cuantificados en el FID. En el apartado 3.7 se explica en detalle todos los cálculos realizados.

La Figura 3-10 muestra un ejemplo de un cromatograma típico donde se puede apreciar los distintos productos separados e identificados mediante el sistema de columnas empaquetadas y cuantificados con el detector TCD.

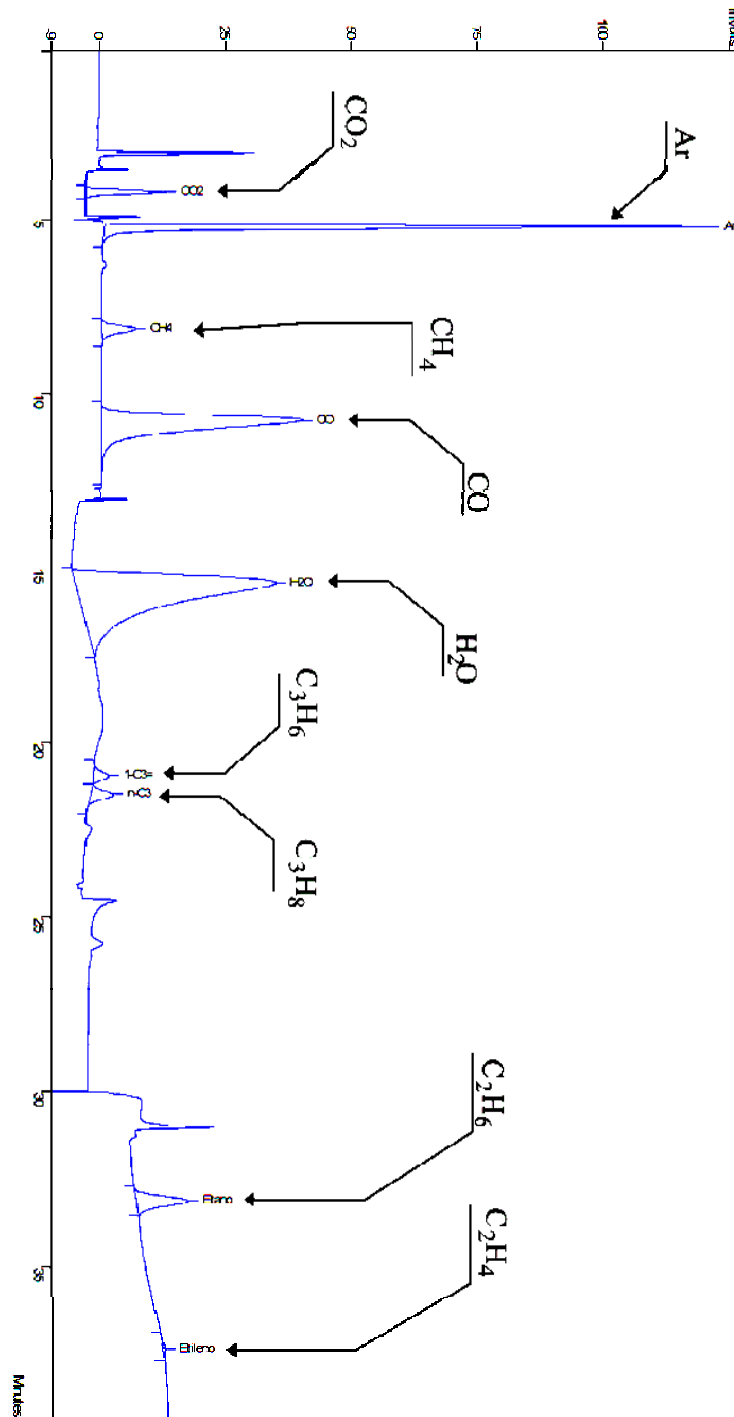


Figura 3-10. Cromatograma típico del análisis de productos en el sistema de columnas empaquetadas empleado el detector TCD.

En la Figura 3-11 se presenta un análisis típico de hidrocarburos separados e identificados en la columna capilar, y cuantificados en el detector FID.

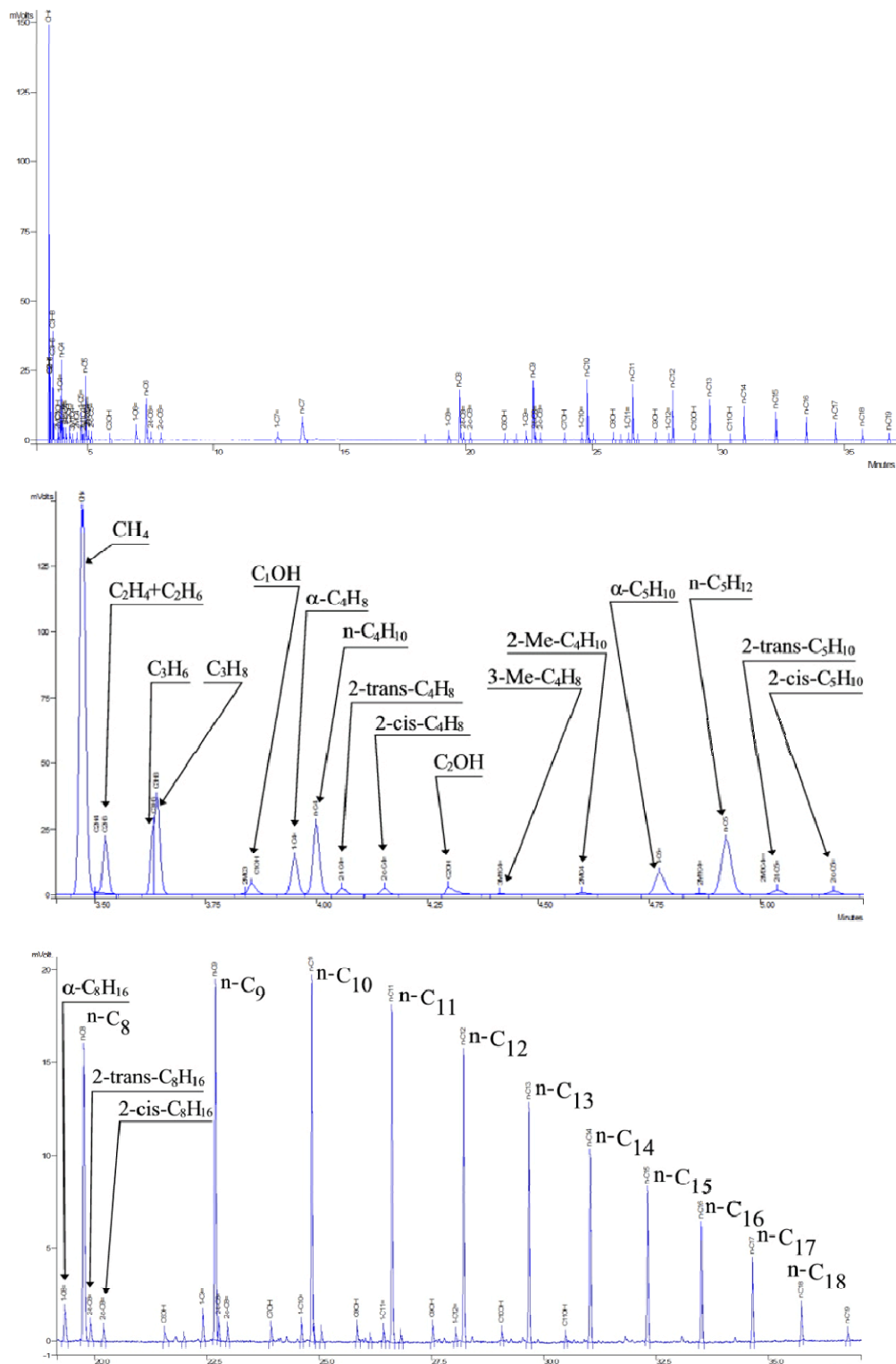


Figura 3-11. Cromatograma típico del análisis de hidrocarburos en la columna capilar utilizando el detector FID.

Puesto que los análisis de gases se efectúan aproximadamente cada hora y hay un gran número de productos, se diseñó y desarrolló un programa en Visual Basic, incorporado como una macro en una hoja Excel, para importar los archivos de resultados (en formato '.txt') creados por la aplicación 'system control' que controla y gestiona la información proporcionada por el cromatógrafo. En estos archivos aparecen todos los productos ordenados por su tiempo de retención.

La aplicación diseñada para la hoja de cálculo Excel, toma los datos de estos archivos y los ordena por su naturaleza química (parafina, α -olefinas, alcoholes, isómeros, etc.) y número de átomos de carbono. Posteriormente realiza una serie de cálculos (conversión de CO, selectividad a distintos productos, distribución de distintas fracciones de hidrocarburos, balance de materia, etc.) y finalmente, organiza y muestra todos los resultados obtenidos para cada análisis, en una tabla a modo de resumen. Para facilitar la interpretación y encontrar errores en la identificación de productos, la aplicación también crea diversos gráficos, que muestran la evolución de determinados parámetros con el tiempo (selectividad a CH₄, CO₂, etc.) y la distribución de productos (modelo de Anderson-Schulz-Flory) para cada análisis.

3.6.5. Descarga y acondicionamiento del reactor

Una vez finalizado el experimento, la temperatura y presión del lecho catalítico se ajustan a 100 °C y presión atmosférica, respectivamente. Empleando una corriente de Ar se purga todo el sistema de reacción, se cierran las llaves de conexión de los caudalímetros de CO e H₂ y el manoreductor de la bala de CO. Con el reactor en estas condiciones y libre de CO e H₂, se desconecta el sistema de calentamiento y se desmonta el reactor para evitar que los restos de ceras en el lecho solidifiquen y compacten haciendo mucho más difícil su descarga y limpieza. Una vez descargado, el reactor, se limpia utilizando un cepillo fino y una mezcla de agua y jabón, se enjuaga con acetona y finalmente se seca.

La trampa para hidrocarburos pesados se limpia en varias etapas mediante lavados sucesivos con disolventes. En primer lugar y con la trampa a temperatura ambiente se realiza un primer lavado empleando un cepillo fino, agua y jabón. En segundo lugar, la trampa se rellena con n-hexadecano (C₁₆H₃₆) y se calienta hasta 100 °C con el objetivo de favorecer la disolución de restos sólidos de ceras en las

paredes y resquicios de la trampa. Tras unos minutos la trampa se vacía y se enfría hasta temperatura ambiente. Entonces se efectúan varios lavados sucesivos con n-hexano (C_6H_{14}) para eliminar los restos de $C_{16}H_{36}$ que pudiesen quedar del lavado anterior. Finalmente, la trampa se calienta a $200^\circ C$ durante 30 min (mínimo) para evaporar restos de C_6H_{14} .

3.7. Presentación de resultados

3.7.1. Actividad catalítica

3.7.1.1. Conversión de CO

La conversión de CO se calcula a partir del análisis por cromatografía de gases de la corriente de salida del reactor. Como ya se ha explicado, mediante el sistema de columnas empaquetadas y el detector TCD se cuantifica la cantidad de Ar y CO no reaccionado en la corriente de salida del reactor.

Basándose en este dato se calcula la conversión de CO como la diferencia entre el CO a la entrada (es decir, en análisis de alimentación) y a la salida del reactor (en cada análisis de productos de reacción realizado) como se indica en la ecuación (3-11):

$$X_{CO} (\%) = \frac{n_{CO\text{Entrada}} - n_{CO\text{Salida}}}{n_{CO\text{Entrada}}} \times 100 = \frac{\left(\frac{A_{CO}}{A_{Ar} \cdot FR_{CO/Ar}} \right)^{\text{Alimentación}} - \left(\frac{A_{CO}}{A_{Ar} \cdot FR_{CO/Ar}} \right)^{\text{Reacción}}}{\left(\frac{A_{CO}}{A_{Ar} \cdot FR_{CO/Ar}} \right)^{\text{Alimentación}}} \times 100 \quad (3-11)$$

donde ' A_{CO} ' y ' A_{Ar} ' representa el área del pico correspondiente identificado en el cromatograma, como se ha mostrado en la Figura 3-10, y ' $FR_{CO/Ar}$ ' representa el factor de respuesta del CO relativo al Ar.

3.7.1.2. Actividad intrínseca

La actividad intrínseca (o TOF, siglas del término en inglés “*turnover frequency*”) es la medida de la actividad catalítica por centro activo y se expresa como los moles de CO reaccionados por unidad de tiempo (segundos) y mol de centros activos, siendo éstos los átomos de cobalto metálico superficial (Co^0). En la ecuación (3-12) se muestra la expresión matemática del TOF.

$$\text{TOF}(\text{sec}) = \frac{n_{\text{CO_reaccionados}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{gr}_{\text{catalizador}} \cdot \text{sec}} \right]}{n_{\text{Co}^0} \left(\frac{\text{mol}}{\text{gr}_{\text{catalizador}}} \right)} \quad (3-12)$$

El número de centros activos se ha calculado utilizando los datos de dispersión metálica y grado de reducción (determinados para cada catalizador) como indica la ecuación (3-13):

$$n_{\text{Co}^0} = \left(\frac{\% \text{Co} \left(\frac{\text{gr}_{\text{Co}}}{\text{gr}_{\text{catalizador}}} \right)}{100 \cdot 58,93 \left(\frac{\text{gr}_{\text{Co}}}{\text{mol}} \right)} \right) \cdot \left(\frac{D(\text{Co}^0)}{100} \right) \cdot \left(\frac{\text{GR}}{100} \right) \quad (3-13)$$

donde, %Co es el porcentaje en peso de cobalto, $D(\text{Co}^0)$ es la dispersión metálica del cobalto (en %) y GR es el grado de reducción (en %) para el catalizador en cuestión.

El número de moles de CO reaccionados se ha calculado a partir del valor de conversión extrapolado a tiempo cero para evitar desviaciones debido a la desactivación del catalizador. En la ecuación (3-4) se muestra el cálculo realizado, donde ‘ Q_{CO} ’ es el caudal de alimentación de CO, ‘ X_{CO} ’ es la conversión extrapolada a tiempo cero de reacción y ‘ $\text{gr}_{\text{catalizador}}$ ’ es el peso de catalizador utilizado en el ensayo catalítico.

$$n_{\text{CO_reaccionados}} = \frac{Q_{\text{CO}}(\text{ml/min}) \cdot \left(\frac{60(\text{sec/min})}{1000(\text{ml/L})} \right) \cdot \left(\frac{X_{\text{CO}}(t=0)}{100} \right) \cdot \left(\frac{1}{298 \cdot 0,082} \right)}{\text{gr}_{\text{catalizador}}} \quad (3-14)$$

Es preciso realizar el cálculo de este modo ya que el número de centros activos de los catalizadores se cuantifica a partir de la caracterización del catalizador fresco. Por lo tanto, utilizar los valores de conversión obtenidos durante el transcurso de la reacción sería erróneo ya que todos los catalizadores muestran cierta desactivación, lo que supone una disminución del número de centros activos del catalizador con el tiempo de reacción.

3.7.2. Cuantificación de productos formados

El cálculo de la cantidad de CO no reaccionado y de productos de reacción (CO_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6) analizados en el detector de conductividad térmica (TCD), se realizó como se indica en la ecuación (3-15):

$$(\text{gr/hr})_{P_i} = \left(\frac{A_{P_i}}{A_{Ar} \cdot \text{FR}_{P_i/Ar}} \right) (\text{gr/hr})_{Ar} \quad (3-15)$$

donde ' A_{P_i} ' representa el área del pico correspondiente de cada producto. Los factores de respuesta utilizados para normalizar el área de los distintos productos con respecto al área del patrón interno (A_r), se determinaron experimentalmente empleando una bala de calibrado de composición conocida.

En la Tabla 3-7 se indican los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos. Como se puede ver no se ha determinado el factor de respuesta de los hidrocarburos C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 . Esto es debido a que estos productos se cuantifican con mayor fiabilidad en el detector FID.

Tabla 3-7. Factores de respuesta relativos al A_r .

| Compuesto | ($\text{FR}_{*/Ar}$) |
|----------------------|------------------------|
| Ar | 1,00 |
| CO_2 | 1,21 |
| CO | 0,98 |
| CH_4 | 0,85 |
| H_2O | 0,78 |

No obstante, mediante el detector TCD se determina las relaciones (C_2H_4/C_2H_6) y (C_3H_6/C_3H_8) debido a que en ocasiones, dependiendo de la cantidad de cada producto en su correspondiente fracción (C_2 o C_3), no es posible separar adecuadamente la parafina de la olefina en la columna capilar. De este modo, cuando en el detector FID no es posible cuantificar por separado la olefina y parafina en la fracción C_2 o C_3 , se cuantifican conjuntamente y después se calcula la proporción de cada producto utilizando las relaciones (C_2H_4/C_2H_6) y (C_3H_6/C_3H_8) obtenidas del detector TCD.

Una vez determinada la cantidad de CH_4 producido mediante el análisis de TCD, se calcula la cantidad del resto de productos orgánicos (C_2-C_{20}) cuantificados en el detector FID, por relación entre el área del pico de cada uno de estos productos y el área del pico de CH_4 , como se indica en las ecuaciones (3-16) para hidrocarburos, y (3-17) para productos oxigenados.

$$(\text{gr/hr})_{C_i} = \left(\frac{A_{P_i}}{A_{CH_4} \cdot FR_{C_i/CH_4}} \right) \cdot (\text{gr/hr})_{CH_4}^{TCD} \quad (3-16)$$

$$(\text{gr/hr})_{C_iOH} = \left(\frac{A_{P_i}}{A_{CH_4} \cdot FR_{C_iOH/CH_4}} \right) \cdot (\text{gr/hr})_{CH_4}^{TCD} \quad (3-17)$$

Habitualmente se considera que los factores de respuesta de los hidrocarburos en el detector FID es aproximadamente 1, por lo que se puede efectuar una comparación directa entre el área del pico de CH_4 y del resto de hidrocarburos sin cometer un error apreciable. Sin embargo, las áreas de los alcoholes formados no son directamente comparables a la del resto de hidrocarburos, siendo necesario emplear factores de respuesta para normalizar sus áreas. Solo son relevantes los factores de respuesta de los alcoholes de cadena corta, de modo que para los alcoholes con más de 5 átomos de carbono se ha considerado un factor de respuesta relativo al CH_4 de 1,0. En la Tabla 3-8 se muestran los factores de respuesta utilizados en el cálculo de la cantidad de alcoholes producidos en los distintos experimentos.

En la Figura 3-12 se esquematiza el proceso de cálculo seguido para la cuantificación de los distintos productos combinando los análisis obtenidos del detector TCD y FID.

Tabla 3-8. Factores de respuesta de los alcoholes terminales relativos al CH₄.

| Producto | FR _{C_iOH/CH₄} |
|---|--|
| CH ₃ OH | 0,23 |
| C ₂ H ₅ OH | 0,44 |
| C ₃ H ₇ OH | 0,60 |
| C ₄ H ₉ OH | 0,66 |
| C ₅ H ₁₁ OH | 0,95 |
| C _i H _(2i+1) OH (i<5) | 1,00 |

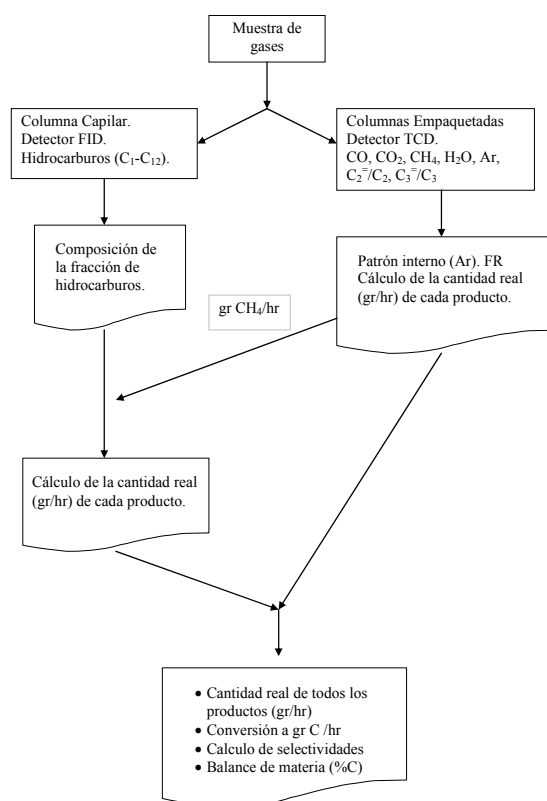


Figura 3-12. Esquema del proceso de cálculo para la cuantificación de productos.

3.7.3. Selectividad y balance de materia real

El balance de materia y la selectividad a los distintos productos de reacción se calcula y presenta en base de carbono. Esto es debido a que ninguno de los dos detectores del cromatógrafo (TCD y FID) de gases, es adecuado para cuantificar la cantidad de H₂ en la corriente de salida del reactor con el esquema del sistema de cromatografía y los gases portadores que utiliza.

El detector FID solo es útil para cuantificar productos que puedan arder en la llama del detector (es decir productos orgánicos), mientras que la efectividad del detector TCD depende del gas portador utilizado en el sistema de columnas. En este caso el gas portador de las columnas empaquetadas es He, al igual que el gas utilizado en el canal de referencia del detector TCD. Debido a que la conductividad térmica del He y del H₂ es similar, la señal de H₂ en el TCD no se registra correctamente y aparece, normalmente, como un pico asimétrico, en ocasiones con valores de área negativos e incluso dividido en varios picos. Una vez determinada la cantidad (gr/hr) de cada hidrocarburo en la corriente de productos de salida del reactor, se transforma a grC/hr para calcular todos los valores de selectividad y el balance de materia en base de C.

3.7.4. Balance de materia simulado

Puesto que existe una fracción de hidrocarburos que no es posible analizar a partir de la corriente gaseosa de hidrocarburos, y la cantidad acumulada en la trampa de ceras tampoco es suficiente como para cuantificar y analizar esta fracción con fiabilidad, los balances de materia obtenidos siempre son inferiores al 100% (generalmente entre el 94% y 98%). Puesto que la distribución de hidrocarburos obedece el modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF), se planteó simular la fracción de hidrocarburos no analizada siguiendo este modelo.

Para efectuar la simulación en primer lugar se determina el valor de α a partir de la distribución de hidrocarburos en el rango C_{8/10}-C₁₈. Entonces, siguiendo el modelo de ASF y empleando el valor de α obtenido, se calcula una distribución simulada de hidrocarburos C₁₇-C₄₀. En la Figura 3-13 se muestra la distribución de ASF real y simulada para un análisis típico de gases. A partir de esta nueva distribución, se recalcula la cantidad total de materia (en base de carbono) teniendo en cuenta los valores experimentales hasta C₁₆ y los valores simulados de C₁₇ a C₄₀. Los hidrocarburos simulados son considerados como parafinas, dado que en la distribución experimental de productos se observa que la relación olefina/parafina disminuye exponencialmente con el aumento del peso molecular de los hidrocarburos. Los valores de balance de materia en los que se incluye los productos simulados varían generalmente entre el 98% y 102%.

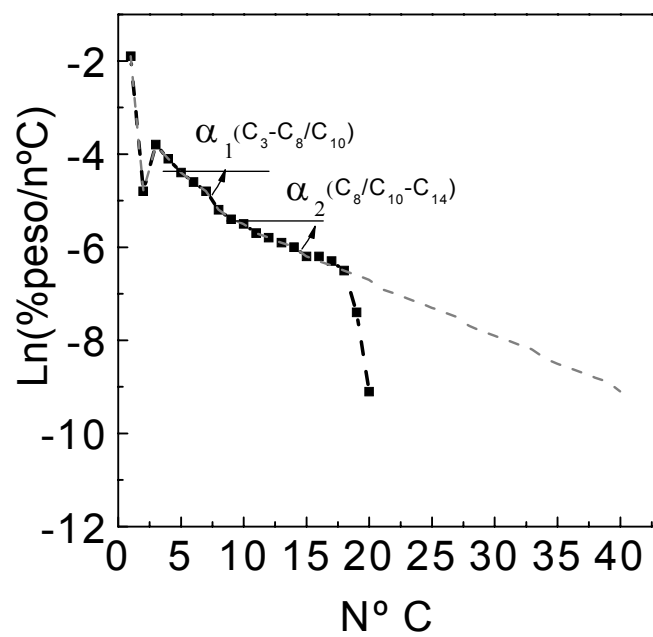


Figura 3-13. Distribución de ASF real (■) y simulada (—).

Bibliografía

- 1 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuali, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710
- 2 C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 2 (1993) 27.
- 3 A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, F. Rey,, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2123.
- 4 T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- 5 A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal* 148 (1994)569.
- 6 M.L. Peña, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, *Microp. Mesop. Mater.* 44 (2001) 9.
- 7 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- 8 D. Zhao, J. Li, G. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 275.
- 9 A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, Spanish Patent EP 9605004, 1996, and Int. Pat. Appl. WO 9717290, 1997.
10. A. Corma, U. Díaz, M. Dómine, V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1499.
- 11 G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* 272 (1978) 437.
- 12 R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, *Microp. and Mesop. Mater.* 39 (2000) 135.
- 13 M.K. Rubbin, P. Chu, U.S. Patent 4954325 (1990).
- 14 M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- 15 A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A: Gen.* 115 (1994) 121.
- 16 A. Corma. F. Rey, S. Valencia, J.L. Jorda, J. Rius, *Nature Mater.* 2 (2003) 493
- 17 R.L. Fiato, S.L. Soled, U.S.Patent 4518707, Exxon R.E. Co. (1985).
- 18 B.D. Cullity, “*Elements of X-Ray diffraction*”, Addison-Wesley, London, 1978.
- 19 B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Catal. Today* 39 (1998) 329.
- 20 M.K. Niemela, L. Backman, A.O.I. Krause, T. Vaara, *Appl. Catal. A: Gen.* 156 (2) (1997) 319.
- 21 R.C. Reuel, C.H.J. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984) 63.
- 22 R.C. Reuel, C.H.J. Bartholomew, *Appl. Catal.* 39 (1988) 77.
- 23 P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985) 38.
- 24 B. Viswanathan, R. Gopalakrishnan, *J. Catal.* 99 (1986) 342.
- 25 A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997) 16.

-
- 26 D.G. Castner, P.R. Watson, I. Y. Chang, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 819.
- 27 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 28 B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32.
29. W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366
- 30 E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- 31 G. Kadikov, Ch. Borev, S. Todorova, A. Palazov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3027.
- 32 A. Lapidus, *Appl. Catal.* 73 (1991) 65.
- 33 S-W. Ho, *J. Catal.* 175 (1998) 139.
- 34 L.E.S. Rygh, C.J. Nielsen, *J. Catal.* 194 (2000) 401.
- 35 K. Fujimoto, M. Kameyama, T. Kunugi, *J. Catal.* 61 (1980) 7.
- 36 C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.

CAPÍTULO

4

RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

| | | |
|-----------|--|-----|
| 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 soportados | 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 soportados 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..... | 245 |
| 4.2.6.4 | Conclusiones | 249 |
| 4.3 | Catalizadores híbridos | 251 |
| 4.3.1 | Catalizador KFeCo combinado con zeolitas de distinta topología | 252 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 4.3.1.1 | Caracterización de los materiales..... | 253 |
| 4.3.1.2 | Resultados catalíticos..... | 255 |
| 4.3.2 | Catalizador KFeCo combinado con zeolita ZSM-5..... | 265 |
| 4.3.2.1 | Caracterización de los materiales..... | 266 |
| 4.3.2.2 | Resultados catalíticos..... | 269 |
| 4.3.2.2.1 | Influencia de la acidez..... | 269 |
| 4.3.2.2.2 | Influencia de la adición de promotores: Pd y/o Ga..... | 275 |
| 4.3.2.2.3 | Influencia del tamaño de cristal..... | 279 |
| 4.3.3 | Conclusiones..... | 282 |
| | Bibliografía..... | 289 |

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Diseño del sistema de reacción

En la actualidad, como ya se ha indicado en el capítulo de introducción, una de las principales aplicaciones industriales del proceso de Fischer-Tropsch (FT) es la obtención de combustible sintético de automoción (1, 2, 3). Las condiciones de reacción que favorecen la selectividad a hidrocarburos pesados son temperaturas entre 220 °C - 250 °C y presiones entre 20 - 40 bar (4, 5, 6). Un claro ejemplo de la importancia actual de este proceso industrial lo constituye el desarrollo en el año 1993, del proceso SMDS (“*Shell Middle Distillates*”) por la empresa multinacional SHELL para la obtención de destilados medios a partir de gas natural (7, 8).

Puesto que uno de los objetivos de la presente tesis doctoral es el desarrollo de catalizadores que mejoren el rendimiento a hidrocarburos en la fracción diesel, nos planteamos el desarrollo de un sistema de reacción capaz de operar en condiciones similares a las utilizadas en los procesos industriales orientados a la producción de combustible diesel sintético.

4.1.1 Requerimientos de diseño del reactor

El control de temperatura constituye uno de los puntos críticos en el desarrollo de reactores para este proceso puesto que la fuerte exotermicidad de la reacción de Fischer-Tropsch, 55000-66000 kJ/kg-mol de gas de síntesis reaccionado (9), facilita la aparición de puntos calientes, gradientes de temperatura y regímenes autocatalíticos en el lecho catalítico. Para garantizar la estabilidad térmica del lecho catalítico será necesario disponer de un reactor con una elevada capacidad de intercambio de calor, que permita disipar cantidades elevadas de energía rápidamente.

Para obtener resultados de actividad y selectividad catalítica en el laboratorio, que sean lo más representativos posible de los obtenidos a escala industrial, se desarrollará un reactor capaz de operar en condiciones de reacción similares a las empleadas en los reactores industriales utilizados para los procesos de FT orientados a la producción de combustible sintético. Iglesia y col. (10) observaron en catalizadores de Ru y Co soportados en diversos óxidos inorgánicos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂), que en condiciones de reacción de alta presión (superior a 5 bares) y por tanto en condiciones

más cercanas a las industriales, los efectos catalíticos no son los mismos que se observan operando a presión atmosférica.

Puesto que la gran variedad de productos que se forman a partir del gas de síntesis da a lugar a la coexistencia de una fase sólida (ceras), líquida y gaseosa en el seno del lecho catalítico, la combinación de factores como las condiciones de operación, el tamaño de partícula de catalizador y las dimensiones del lecho, constituyen variables de diseño que deben escogerse adecuadamente para evitar fenómenos de transferencia de materia limitantes de la velocidad de reacción (11).

Por último, el diseño del reactor que posteriormente se desarrollará debe ser lo más sencillo posible y tener un coste económico asumible. En resumen, las principales directrices bajo las que se ha desarrollado el diseño del reactor han sido las siguientes:

- 1) Capacidad elevada para el intercambio de calor (estabilidad térmica).
- 2) Capacidad para trabajar en condiciones reales de operación (alta presión y temperatura).
- 3) Capacidad para manejar cargas de catalizador elevadas que facilite el análisis y cuantificación de los productos de reacción.
- 4) Diseño sencillo y económicamente asumible.

4.1.2 Selección del modelo de reactor de Fischer-Tropsch

A escala comercial, los reactores continuos de lecho fijo y de tanque agitado son los más adecuados para realizar la síntesis de Fischer-Tropsch en condiciones de reacción que favorezcan una elevada selectividad a productos pesados: baja temperatura, presiones elevadas y conversiones por paso relativamente altas. Los reactores de lecho fluidizado o de columna de barboteo resultan más ventajosos desde el punto de vista de la estabilidad térmica pero, por el contrario, plantean algunas limitaciones en cuanto a las condiciones de operación y la máxima selectividad a hidrocarburos pesados alcanzable (11).

A escala de laboratorio los modelos de reactor más ampliamente utilizados han sido el reactor continuo de lecho fijo y, de forma mucho menos extendida, el reactor de mezcla completa. Algunos ejemplos representativos de reactores continuos de lecho fijo encontrados en la literatura se incluyen en la Tabla 4-1, donde se indican además el tipo

de catalizador estudiado y las condiciones de reacción empleadas. Como se puede ver, en casi todos los casos los reactores operan a presiones de 5 bares o superiores.

En la Figura 4-1 se muestran dos diseños de reactor de lecho fijo desarrollados por Everson y col. (17,18). La Figura 4-1 A) muestra el esquema simplificado de un reactor de lecho fijo con un encamisado de aluminio (17). Como se puede ver, el sistema consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 12.5 mm, rodeado de un encamisado tubular de aluminio de 110 mm de diámetro utilizado para calentar el lecho catalítico lo más homogéneamente posible.

La calefacción se lleva a cabo mediante resistencias eléctricas de 3 kW situadas a lo largo del encamisado tubular a una distancia entre sí de 150 mm, de modo que permiten obtener un perfil de temperaturas longitudinal homogéneo. La altura del lecho catalítico es de 0,53 cm y las condiciones de operación de aproximadamente 20 bar de presión y 250 °C de temperatura máxima de reacción.

Tabla 4-1. Reactores de Fischer-Tropsch de lecho fijo.

| Catalizador | Condiciones de reacción | Reactor | Ref. |
|-------------------------------------|---|---|------|
| CoRe/Al ₂ O ₃ | 221 °C, 6,5 bar | Di= 4 mm. Reactor de cuarzo rodeado de acero. Termopar en la mitad del lecho. | 12 |
| CoLa/SiO ₂ | 230 °C, P _{atm} | Di= 6 mm, termopar en la parte superior del lecho. | 13 |
| Co/Al ₂ O ₃ | P _{atm} | Di= 10 mm, carga 0,35 gr diluido (1:5 con SiC) | 14 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 250 °C, 2 bar | Di= 10 mm, 5 ml de catalizador. | 15 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 210 °C, 10 bar | Di= 10 mm, carga 1 gr diluido (1:5 con SiC) | 16 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 250 °C, 20 bar | Di= 12,5 mm, con encamisado de Al macizo para calentar homogéneamente | 17 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 210-250 °C, 20 bar | Di= 20,9 mm, L= 1,6 m, encamisado para refrigeración con líquido. | 18 |
| Co | 220 °C, 7 bar | Di= 8 mm, L= 320 mm | 19 |
| Fe, Co | 200 °C, 20 bar (Co)// 270 °C, 10 bar (Fe) | Di= 5 mm (Co), Di= 10 mm (Fe) | 20 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 235 °C, 5 bar | Di= 7 mm, L= 220 mm. | 21 |

El segundo modelo de reactor de lecho fijo, desarrollado también Everson y col. (18), se muestra en la Figura 4-1 B). El reactor es de acero inoxidable y posee un diámetro interno de 12,5 mm. El calor generado en el lecho catalítico se evacua por medio de un encamisado por el que se hace circular un aceite termoestático que mantiene la temperatura homogénea a lo largo del todo el lecho. El equipo está diseñado para cargas de catalizador de 2 gr con la finalidad de producir cantidades elevadas de hidrocarburos para condensar y cuantificar con el mínimo error experimental.

Por otra parte, el reactor continuo de tanque agitado presenta una mayor capacidad para estabilizar y controlar la temperatura de reacción debido al intenso intercambio de calor convectivo originado por la agitación en el interior del autoclave. La estabilidad térmica y la homogeneidad de temperaturas en el lecho es comparable a la de los reactores de lecho fluidizado y, en cualquier caso, superior a las de un reactor de lecho fijo.

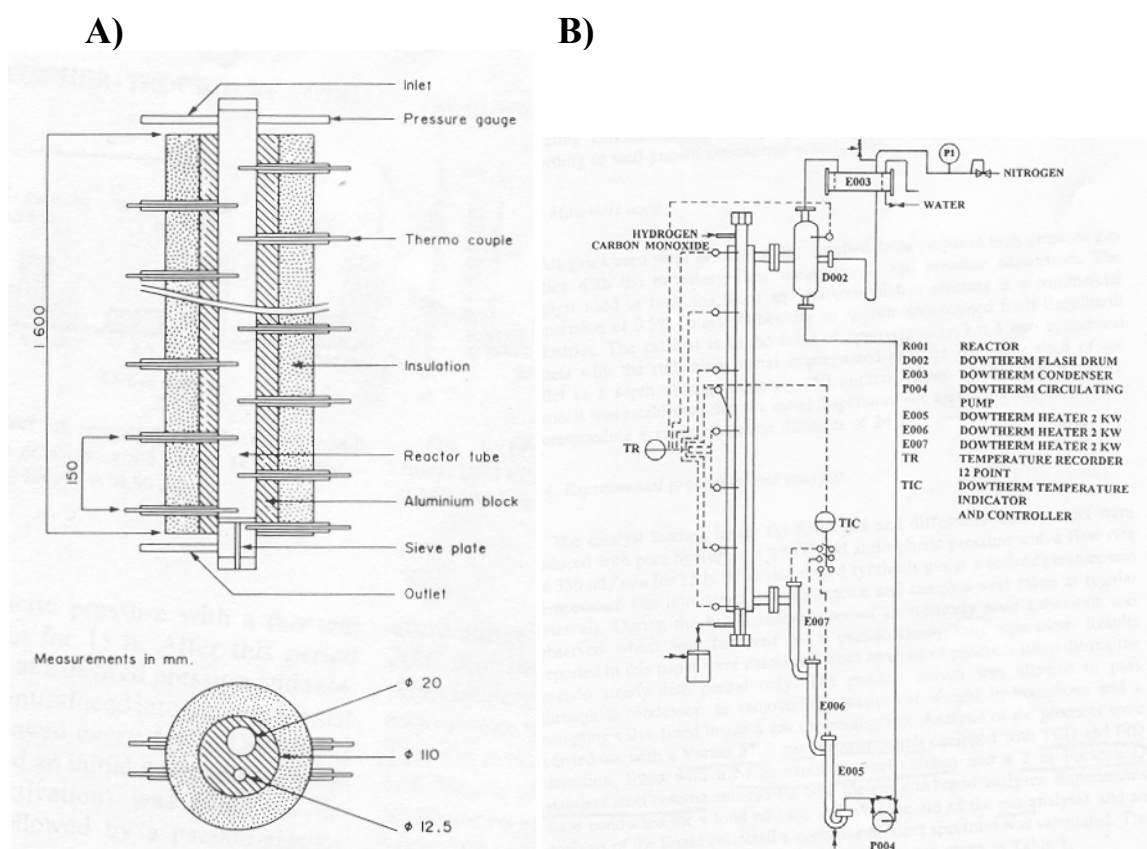


Figura 4-1. Reactores de lecho fijo desarrollados por R.C Everson. A) Encamisado metálico de aluminio, B) Encamisado con fluido termoestático con recirculación. Adaptado de (17) y (18), respectivamente.

Sin embargo, su uso está mucho menos extendido comparado con el reactor de lecho fijo, y son escasos los trabajos en la literatura que utilizan este tipo de reactor. Incluso a escala comercial, hasta hace pocos años no existía ninguna planta industrial de Fischer-Tropsch basada en un reactor continuo de tanque agitado. Esto es debido a los problemas técnicos que plantea este tipo de reactor como, por ejemplo, la extracción continua de catalizador junto con los productos de Fischer-Tropsch y el fluido de suspensión del catalizador durante el muestreo, o el análisis de los productos de reacción disueltos en el medio de suspensión. En la Figura 4-2 se muestra el esquema típico de un reactor de continuo de tanque agitado y el sistema de reacción desarrollado por Fujimoto y col. (22). Como se puede observar, el reactor cuenta con un sistema de agitación, una vaina para introducir el termopar de control en el líquido de suspensión (donde se encuentra el catalizador) y una línea de entrada de gas situada en el fondo del autoclave acoplada con un difusor para introducir el gas de síntesis. Todos estos elementos incorporados en el autoclave suponen un riesgo que se magnifica cuando se trata de introducir una mezcla de H_2 y CO a alta presión, especialmente en lo que respecta a las partes móviles en el equipo. Desde el punto de vista económico un reactor continuo de tanque agitado con las características adecuadas para poder operar a altas temperaturas y presiones resulta mucho más caro que un reactor de lecho fijo.

Patzlaff y col. (19) utilizaron ambos tipos de reactores para investigar la influencia de las presiones parciales de los gases reactantes sobre la selectividad a hidrocarburos pesados.

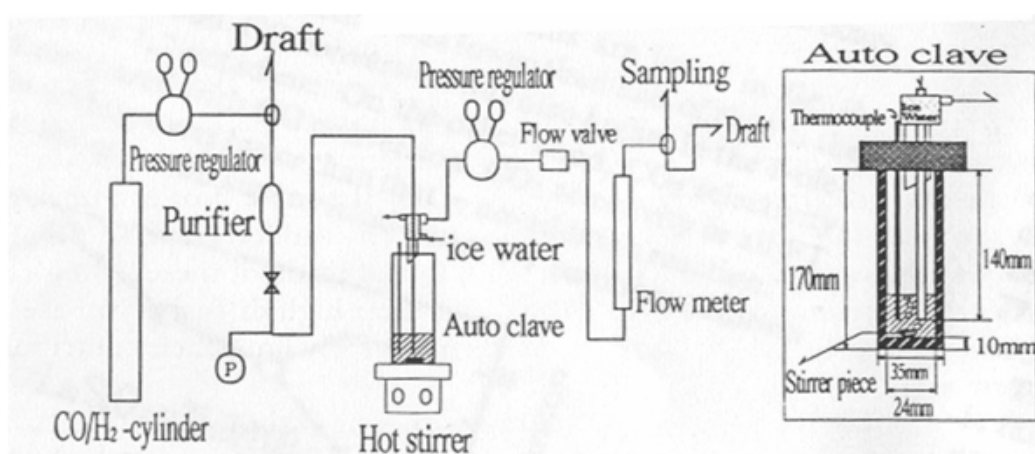


Figura 4-2. Esquema simplificado de un reactor continuo de tanque agitado. Adaptado de (22).

De acuerdo con los autores, el estudio en el reactor de lecho fijo permitió analizar hidrocarburos hasta C_{40} , mientras que con el reactor de tanque agitado tan solo se analizaron con fiabilidad hidrocarburos hasta C_{11} . El compuesto orgánico utilizado para mantener el catalizador en suspensión, impidió identificar y cuantificar los hidrocarburos de peso molecular superior a C_{11} , debido a la interferencia que originaba en los análisis de cromatografía. También observaron que el tiempo necesario para alcanzar el régimen estacionario fue menor en el reactor de lecho fijo que en el de tanque agitado. Otros autores (23, 24) realizaron estudios comparativos entre un reactor de lecho fijo y un reactor de tanque agitado a escala de laboratorio, llegando a la conclusión de que en ambos sistemas se reproducían las mismas tendencias en la serie de catalizadores estudiados.

De todo lo anteriormente planteado, se concluye que el reactor continuo de lecho fijo resulta más adecuado para el estudio de catalizadores orientados a la producción de combustibles sintéticos. Permite operar en condiciones de alta productividad de hidrocarburos pesados y su diseño es relativamente sencillo. Desde el punto de vista económico resulta mucho más ventajoso que un reactor continuo de tanque agitado, y presenta menos problemas técnicos de análisis de productos. Por lo tanto, atendiendo al criterio de sencillez de diseño, coste económico y flexibilidad de las condiciones de operación, y teniendo en cuenta que la gran mayoría de trabajos de la literatura emplean reactores de lecho fijo, se decidió finalmente desarrollar un reactor continuo de lecho fijo.

4.1.3 Diseño y desarrollo del prototipo P1

Basándonos en los trabajos de la bibliografía de la Tabla 4-1, se desarrolló un prototipo de reactor de lecho fijo de acero, con un diámetro interno de 10 mm. Mediante una resistencia eléctrica de 1000 W acoplada directamente a la pared externa del cuerpo del reactor, se aporta la energía necesaria al lecho para efectuar los tratamientos de activación y la reacción catalítica. Además la velocidad de disipación de calor es muy elevada puesto que la resistencia se encuentra en contacto directo con el aire. La estabilidad térmica del lecho se controla mediante un dispositivo electrónico (Philips, KS40) con ajuste PID, cuya variable de entrada es la temperatura registrada por un termopar colocado en interior del lecho catalítico. El reactor se diseñó para efectuar

cargas de 1 gr de catalizador diluido hasta ocupar un volumen de $6,4 \text{ cm}^3$, con lo que se obtiene un lecho catalítico de aproximadamente 80 mm de longitud. Puesto que la parte superior del lecho catalítico es la más problemática, y es donde la temperatura aumenta en mayor grado (11), el termopar de control se colocó a 20 mm de la parte superior del lecho. Con la finalidad de estudiar los gradientes de temperatura longitudinales, se incorporó un termopar de lectura que permitió registrar la temperatura a lo largo del lecho catalítico durante el transcurso de la reacción.

Para los ensayos de puesta a punto del reactor, se empleó un catalizador de cobalto (20% en peso) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Co/Al). La carga se preparó utilizando 1 gr de catalizador con un tamaño de partícula tamizado entre 0,25 mm y 0,42 mm, diluido con SiC (tamizado entre 0,25 mm y 0,59 mm), en una relación volumétrica catalizador:SiC de 1:1. Las condiciones de reacción empleadas fueron $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar de presión, $13,5 \text{ L}(\text{CO}+\text{H}_2)/(\text{gr}\cdot\text{hr})$ y una relación $\text{H}_2/\text{CO}=2$. El catalizador se activó in-situ por reducción a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 hr empleando una rampa de temperatura de $1 \text{ }^\circ/\text{min}$ y 400 ml/min de H_2 . Los resultados obtenidos para tres experimentos de reproducibilidad se muestran en la Figura 4-3. Como se puede ver, inicialmente los catalizadores presentan actividades diferentes, pero durante el transcurso de la reacción tienden a valores de conversión similares comprendidos entre el 15% y el 17%.

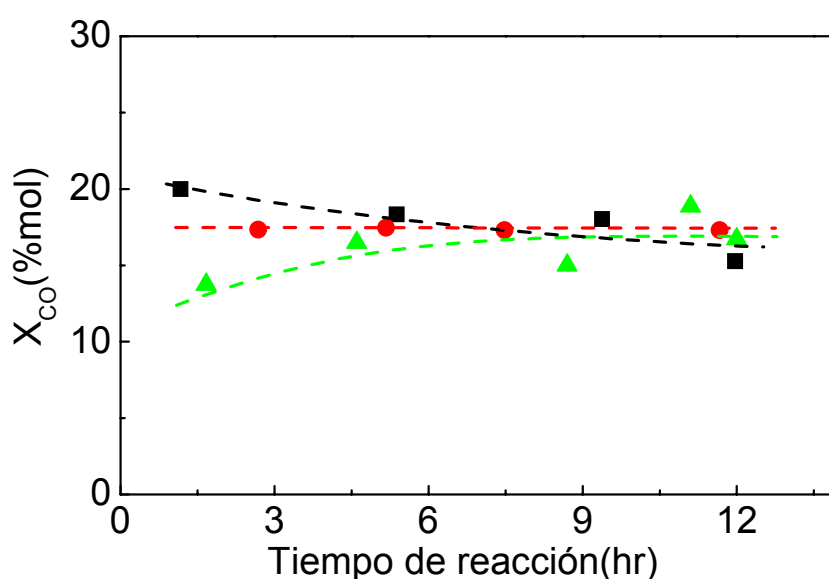


Figura 4-3. Experimentos de reproducibilidad de la conversión de CO con el tiempo. Catalizador Co/Al.

Las diferencias observadas durante el inicio de la reacción podrían estar relacionadas con diferencias en los gradientes de temperatura de cada experimento y en la distribución del catalizador y del diluyente en el lecho. De hecho, mediante el termopar de lectura se registraron importantes gradientes de temperatura longitudinales en el lecho catalítico. Por otra parte, este comportamiento es normal en un reactor de lecho fijo en el que se lleva a cabo una reacción fuertemente exotérmica (o endotérmica), puesto que la concentración de reactantes va disminuyendo a lo largo del lecho catalítico y con ésta la velocidad de reacción y la cantidad de calor generada por unidad de volumen del lecho. En consecuencia, la cantidad de calor desprendido por unidad de volumen del lecho (proporcional a la velocidad de reacción) resultará menor en su parte inferior que en su parte superior. Puesto que el sistema de control de temperatura cuenta con un único punto de control, es lógico observar un gradiente de temperaturas decreciente desde la zona de entrada de reactivos hasta la zona de salida.

En la Figura 4-4, se muestra un gradiente de temperatura típico registrado en el transcurso de uno de los experimentos de puesta a punto. En la zona superior las resistencias eléctricas aportan una cantidad de calor mayor a la necesaria para mantener la temperatura de reacción, de acuerdo con la cantidad de calor desprendido en esta zona, mientras que en la parte inferior ocurre lo contrario.

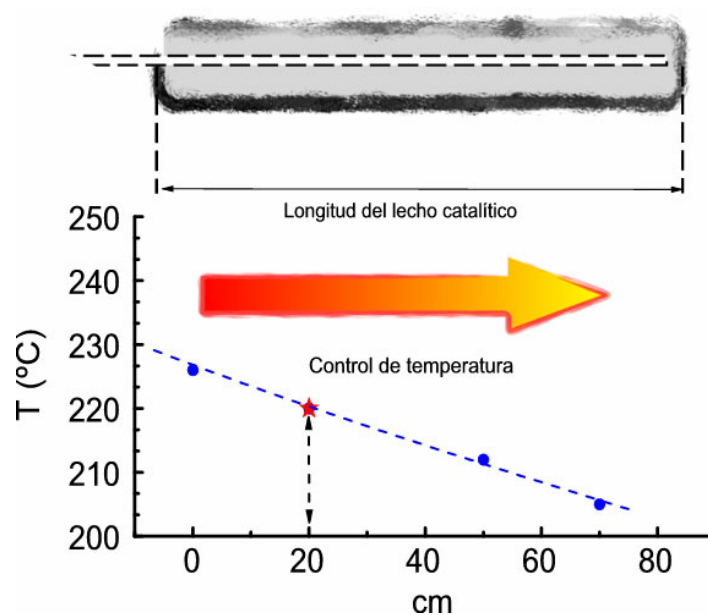


Figura 4-4. Perfil de temperaturas en el prototipo de reactor P1.
(●) Termopar de lectura, (★) termopar de control.

Puesto que la energía desprendida por unidad de volumen de lecho es función de la actividad catalítica, la diferencia de temperaturas entre distintos puntos del lecho (el gradiente de temperaturas) será mayor para los catalizadores más activos. Por tanto, catalizadores con distintas actividades originarán distintos gradientes de temperatura, cuya influencia en la actividad y selectividad observada no es obvia. De hecho, se ensayaron catalizadores más activos en los que los gradientes de temperatura fueron tan grandes que originaron regímenes autocatalíticos, con fuertes oscilaciones de temperatura y de actividad catalítica.

Por lo tanto, determinar las necesidades de aporte energético con mayor precisión es fundamental para conseguir estabilizar la temperatura en el lecho catalítico, reducir los gradientes de temperatura y de este modo mejorar la reproducibilidad de los experimentos y obtener resultados más fiables y comparables.

4.1.4 Diseño y desarrollo del prototipo P2

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el prototipo P1, se decidió desarrollar un reactor que controlase la temperatura en dos puntos distintos del lecho, dividiéndolo en dos zonas de igual longitud controladas independientemente.

En la Figura 4-5 se muestra un esquema del reactor de lecho fijo con dos zonas de control independientes (R1 y R2). Cada zona se calienta con una resistencia de 400 W controlada por un sistema electrónico (KS40 de Philips) cuya variable de entrada es la temperatura medida en el interior de la zona del lecho correspondiente (T_{R1} y T_{R2}). Como en el anterior prototipo, se fijó una longitud de lecho de aproximadamente 80 mm, que corresponde a un volumen de lecho (catalizador más diluyente) de 6,4 ml. Asimismo el reactor cuenta con un termopar de lectura (T_L) que permitirá registrar los gradientes de temperatura a lo largo del lecho durante los experimentos. Las dos resistencias que calientan el cuerpo del reactor se dispusieron de modo que cada una de ellas calentara una de las mitades del lecho.

Para comprobar el efecto de este sistema de control sobre los gradientes de temperatura se llevaron a cabo los ensayos de puesta a punto que a continuación se describen.

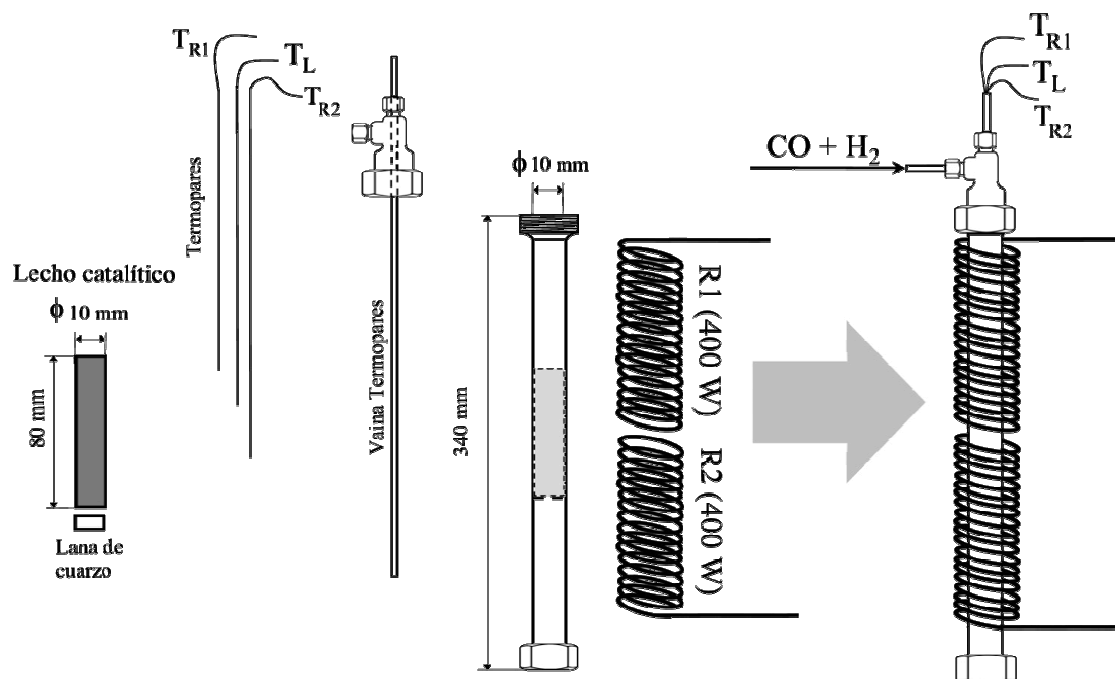


Figura 4-5. Esquema del reactor de lecho fijo de dos zonas de calentamiento.

4.1.4.1 Estabilidad térmica

Para los ensayos de estabilidad térmica se utilizó un catalizador de cobalto soportado en γ -alúmina (Co/Al) y un catalizador soportado en sílice (Co/Si), ambos con un contenido de cobalto del 20% en peso. Ambos catalizadores se ensayaron en las mismas condiciones de reacción: 220 °C, 20 bares, 13,5 L(CO+H₂)/(gr-hr) y una relación H₂/CO de 2. En el caso del catalizador Co/Si se efectuó además un experimento ajustando la velocidad espacial para obtener un alto valor de conversión. Las curvas 1 y 2 corresponden a los experimentos realizados con el catalizador Co/Si y la curva 3 al catalizador Co/Al.

En la Figura 4-6 se representa el perfil de temperatura del lecho catalítico en tres experimentos. Como se puede observar, las variaciones de temperatura no son significativas, si bien en el experimento 3 se registraron temperaturas de hasta 5 °C superiores al valor de consigna (220 °C). No obstante, los puntos sobrecalentados en este caso se encuentran en la parte inferior del lecho catalítico.

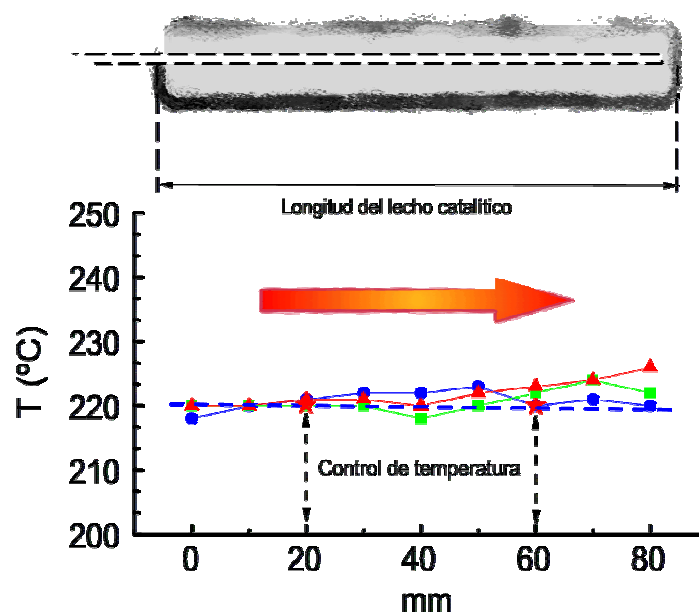


Figura 4-6. Perfil de temperaturas en el prototipo de reactor P2. Termopar de lectura en el experimento (●) 1, (■) 2 y (▲) 3. Termopares de control (★).

El sobrecalentamiento en estos puntos no tiene su origen en el régimen de flujo de pistón bajo el que se desarrolla la reacción, ya que como se ha comentado anteriormente, éste origina un gradiente de temperaturas decreciente a lo largo del lecho con respecto a la temperatura del punto de control.

Una posible causa de este gradiente podría ser una distribución heterogénea de partículas de catalizador en el lecho catalítico, de modo que en la parte inferior hubiese una proporción mayor de catalizador que en el resto del lecho. Para el resto de experimentos el control de temperatura fue bueno. En definitiva, se observó que el sistema de control de temperatura empleado en el prototipo P2 es adecuado para llevar a cabo la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch en condiciones casi isoterma y con la temperatura perfectamente controlada. En la Figura 4-7 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo para estos catalizadores.

Una vez resuelto el problema de estabilidad térmica del lecho catalítico, se llevó a cabo un estudio de las condiciones de operación con el objetivo de garantizar que los ensayos catalíticos se llevaran a cabo en ausencia de fenómenos de transferencia de materia limitantes de la cinética de la reacción.

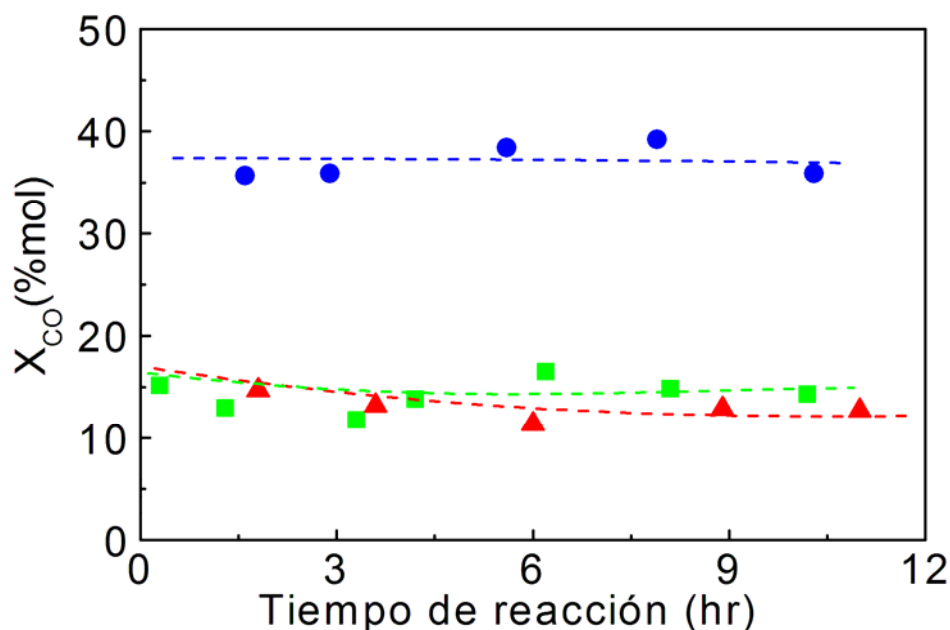


Figura 4-7. Evolución de la conversión de CO de los catalizadores (●) 1, (■) 2 y (▲) 3.

4.1.4.2 Transferencia de materia

En los procesos catalíticos heterogéneos, además de la propia reacción en el centro activo del catalizador, existen diversos procesos físicos que pueden influir en la velocidad de reacción global. Las etapas de reacción que se pueden distinguir en un proceso catalítico heterogéneo son 7:

- 1) Difusión de los reactantes desde la fase gas hasta la superficie de la partícula del catalizador.
- 2) Difusión de reactantes desde la superficie de la partícula del catalizador a través del interior de los poros de la partícula hasta los centros activos.
- 3) Adsorción de los reactantes sobre la superficie del centro activo.
- 4) Reacción catalítica propiamente dicha en el centro activo.
- 5) Desorción de productos de la superficie del centro activo.
- 6) Difusión de productos desde el interior de los poros de las partículas de catalizador hasta el exterior de la superficie externa de la partícula.
- 7) Difusión de productos desde la superficie externa del catalizador hasta la fase gaseosa.

Generalmente, la velocidad de las etapas de adsorción de reactantes y de desorción de productos es mucho mayor que las velocidades del resto de etapas. Por tanto, nos planteamos dos situaciones a estudiar, la difusión externa y la difusión interna de reactantes. Hay que descartar experimentalmente que bajo las condiciones de operación, el proceso catalítico no está limitado por las etapas físicas de difusión (etapas 1, 2, 4 y 5) con el objetivo de garantizar que sea la propia reacción química (etapa 3) la etapa controlante del proceso general.

4.1.4.2.1 Difusión externa

Los fenómenos de difusión externa como etapa controlante de un proceso catalítico, surgen cuando la difusión de reactantes desde la fase fluida hasta la superficie externa de las partículas, no es suficientemente rápida como para suministrar las cantidades de reactivos que los centros activos son capaces de transformar en unas determinadas condiciones de reacción. El aumento del espesor de la película gaseosa alrededor de la partícula del catalizador, donde se concentra la resistencia a la transferencia de materia, provoca una disminución del coeficiente de transferencia de materia generando un gradiente de concentraciones de reactantes como el que se ilustra en la Figura 4-8.

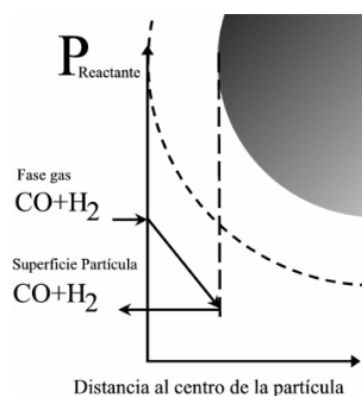


Figura 4-8. Difusión externa como etapa limitante.

Un procedimiento típico para verificar la ausencia de fenómenos de difusión externa consiste en realizar ensayos modificando la cantidad de catalizador y manteniendo la velocidad espacial constante, variando convenientemente los caudales de alimentación. Al variar la velocidad de los gases, se modifica el espesor de la película gaseosa que envuelve las distintas partículas de catalizador. Así la difusión se favorece cuanto mayor es el caudal de alimentación, ya que disminuye el espesor de la película gaseosa de reactantes que envuelven la partícula de catalizador. Los ensayos de difusión externa se llevaron a cabo utilizando un catalizador de cobalto soportado en SiO₂, con un contenido de cobalto del 20% en peso (Co/Si). El catalizador se tamizó a un tamaño de partícula entre 0,25 mm y 0,42 mm diluido con SiC (tamizado entre 0,25

y 0,42 mm). Las condiciones de reacción empleadas fueron 220 °C, 20 bar de presión, 13,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) y una relación H₂/CO=2. El catalizador se activó in-situ mediante reducción a 400 °C durante 10 hr empleando una rampa de temperatura de 1°/min y 400 ml/min de H₂.

En la Figura 4-9 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos realizados con el catalizador Co/Si empleando distintas cargas de catalizador. Como se puede observar, en ambos ensayos se obtuvieron valores de conversión-tiempo muy similares, lo que descarta que el proceso catalítico esté limitado por fenómenos de transferencia de materia desde la fase gas a la superficie externa de las partículas de catalizador.

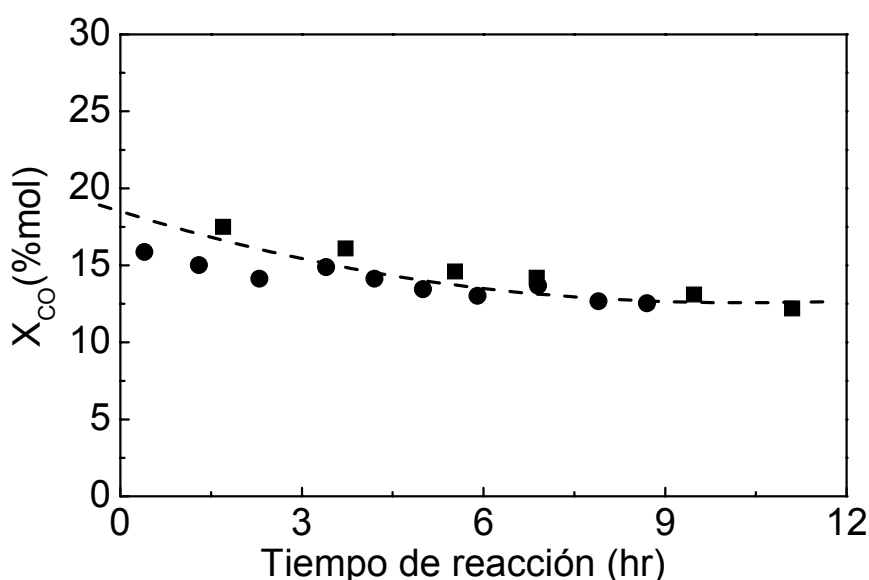


Figura 4-9. Conversión de CO. Prototipo P2. (●) 1 gr y (■) 0.5 gr de catalizador Co/Si.

4.1.4.2.2 Difusión interna

Los fenómenos de difusión interna ocurren cuando las partículas de catalizador son demasiado grandes o los poros son muy pequeños, de modo que la velocidad de transporte de reactivos a través de los poros de la partícula de catalizador es inferior a la velocidad de reacción en la superficie de los centros activos. En la Figura 4-10 se ilustra la disminución de la concentración efectiva de gases reactantes a lo largo de los poros del catalizador.

Un procedimiento típico para verificar la inexistencia de limitaciones difusionales en el interior de las partículas de catalizador consiste en llevar a cabo diversos experimentos variando el tamaño de la partícula del catalizador. De este modo, es posible determinar el tamaño de partícula a partir del cual la velocidad de difusión de reactivos a través de los poros de la partícula podría limitar la velocidad de reacción y controlar el proceso catalítico general.

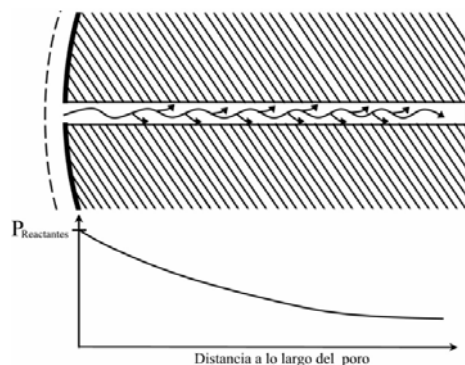


Figura 4-10. Difusión interna como etapa limitante.

Los experimentos se llevaron a cabo empleando el catalizador de cobalto soportado en SiO_2 con un contenido del 20% en peso de cobalto (Co/Si) diluido con SiC (tamizado entre 0,25 mm y 0,42 mm). Los tamaños de partícula de catalizador ensayos fueron tamizados entre: a) 0,25 mm - 0,42 mm, b) 0,42 mm - 0,59 mm y c) 0,59 mm - 0,84 mm. En cada caso, el catalizador se redujo in-situ a 400 °C durante 10 hr en flujo de H_2 puro. La reacción se llevó a cabo a 220 °C, 20 bar, 13,5 L($\text{CO}+\text{H}_2$)/(gr·hr) y con una relación H_2/CO igual a 2. En la Figura 4-11 se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos en el estado pseudo-estacionario, alcanzado tras aproximadamente 12 horas de reacción.

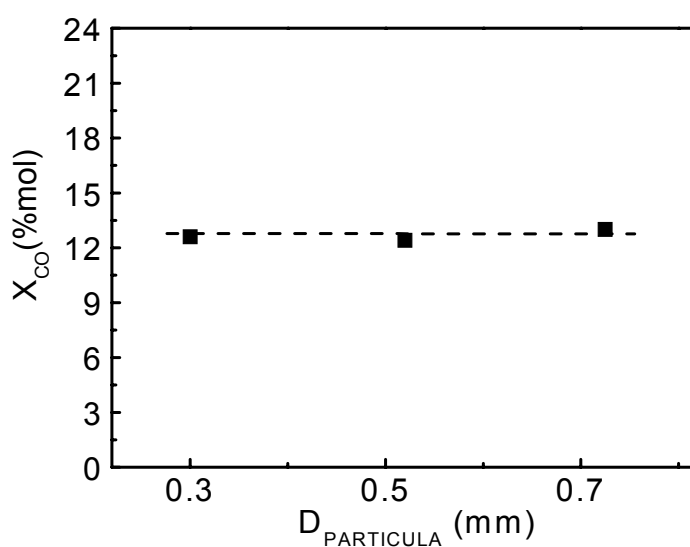


Figura 4-11. Conversión de CO en función del tamaño medio de partícula de catalizador.

Como se puede observar, la velocidad de difusión es mayor a la velocidad de reacción en los centros activos, por lo que la conversión de CO alcanzada en todos los casos es similar, al menos en el rango de tamaños de partícula ensayados. Además, como veremos en el apartado 4.1.7 la reproducibilidad de la selectividad a los distintos productos también fue muy buena. En cualquier caso, se decidió emplear el tamaño de partícula más pequeño (0,25 mm – 0,42 mm) para garantizar la ausencia de limitaciones difusionales incluso en condiciones de mayor productividad de hidrocarburos pesados.

4.1.5 Diseño del sistema de análisis de productos

Como ya se ha indicado en el capítulo de introducción, la reacción de Fischer-Tropsch da lugar a una mezcla de hidrocarburos (parafinas, olefinas y alcoholes lineales) en un amplio espectro de pesos moleculares, y CO₂ y H₂O como principales subproductos de reacción. La cuantificación de todos estos productos de forma simultánea plantea problemas de tipo técnico puesto que coexiste una fase gaseosa, líquida y sólida (ceras) simultáneamente. Generalmente en la literatura, se utilizan trampas para recoger los productos condensando y separando las fracciones más pesadas de hidrocarburos (C₅₊) para analizarlas posteriormente por cromatografía de gases, mientras que los gases no condensables (CO₂, CO, Ar, C₁-C₄) se analizan por cromatografía de gases en línea (13, 18, 19). No obstante, cabe comentar que los trabajos más recientes emplean sistemas de análisis por cromatografía de gases en línea.

Sin embargo, durante la puesta a punto del sistema de reacción se diseñaron hasta tres configuraciones diferentes de trampas y los resultados obtenidos no fueron aceptables. En todos los casos se observaron alteraciones de la distribución de productos, debido al error experimental en la cuantificación de la cantidad de hidrocarburos acumulados en las trampas. Por ello, se decidió recurrir a un sistema de análisis por cromatografía de gases en línea con el reactor.

En la Figura 4-12 se muestra un esquema del sistema de análisis de productos adoptado. Este sistema consta de dos trampas y el cromatógrafo de gases. La trampa (T₁) calentada a 200 °C y a la presión de trabajo (normalmente 20 bares) se utiliza para separar los hidrocarburos más pesados (C₂₀₊) que no pueden ser analizados directamente en el cromatógrafo. La trampa (T₂) a temperatura y presión ambiente evita que en la línea de salida se acumulen productos que pudiesen llegar a obturarla. Todas las líneas y

válvulas que conectan esta trampa con el cromatógrafo, se mantuvieron entre 200 °C y 210 °C para evitar falsear los análisis de productos debido a la condensación y acumulación de los hidrocarburos más pesados. La línea que conecta el cromatógrafo con la salida de productos se purga con N₂ después de cada análisis, para evitar la acumulación de trazas hidrocarburos pesados que pudiesen ser arrastrados desde la trampa T₁ durante la toma de muestra para la inyección. Para el análisis de productos se cuenta con un cromatógrafo de gases Varian 3800 capaz para analizar simultáneamente CO, CO₂, H₂O e hidrocarburos en el rango C₁-C₂₀ discriminando entre n-parafinas, α -olefinas, olefinas lineales internas, alcoholes e hidrocarburos ramificados.

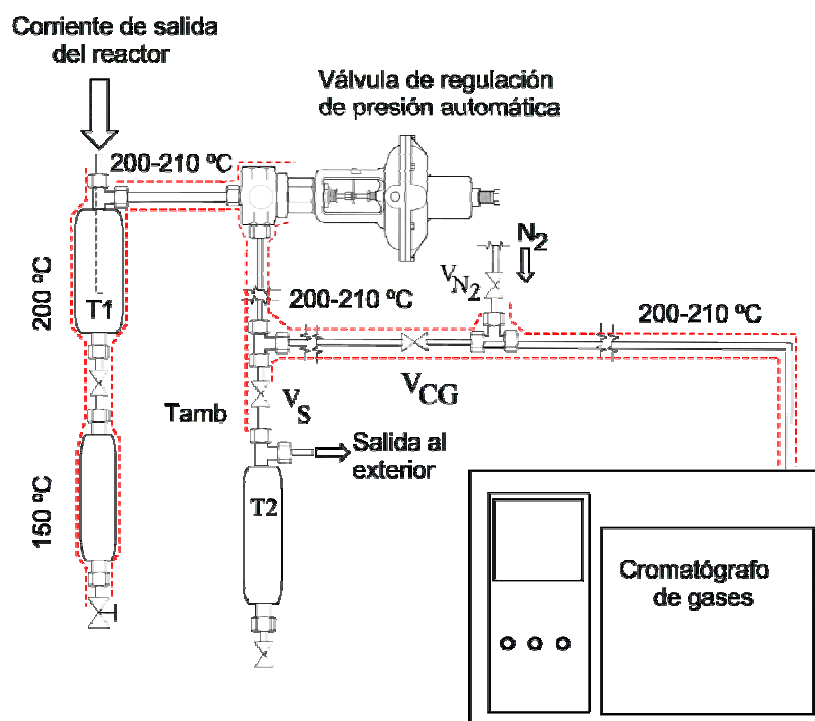


Figura 4-12. Esquema del sistema de análisis por inyección directa.

4.1.6 Sistema de reacción

Una vez diseñados tanto el reactor como el sistema de análisis de productos, se diseñó la infraestructura del sistema de reacción global que une las distintas partes del equipo. En la Figura 4-13 se muestra un esquema del sistema global. Éste puede dividirse en tres partes: zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis.

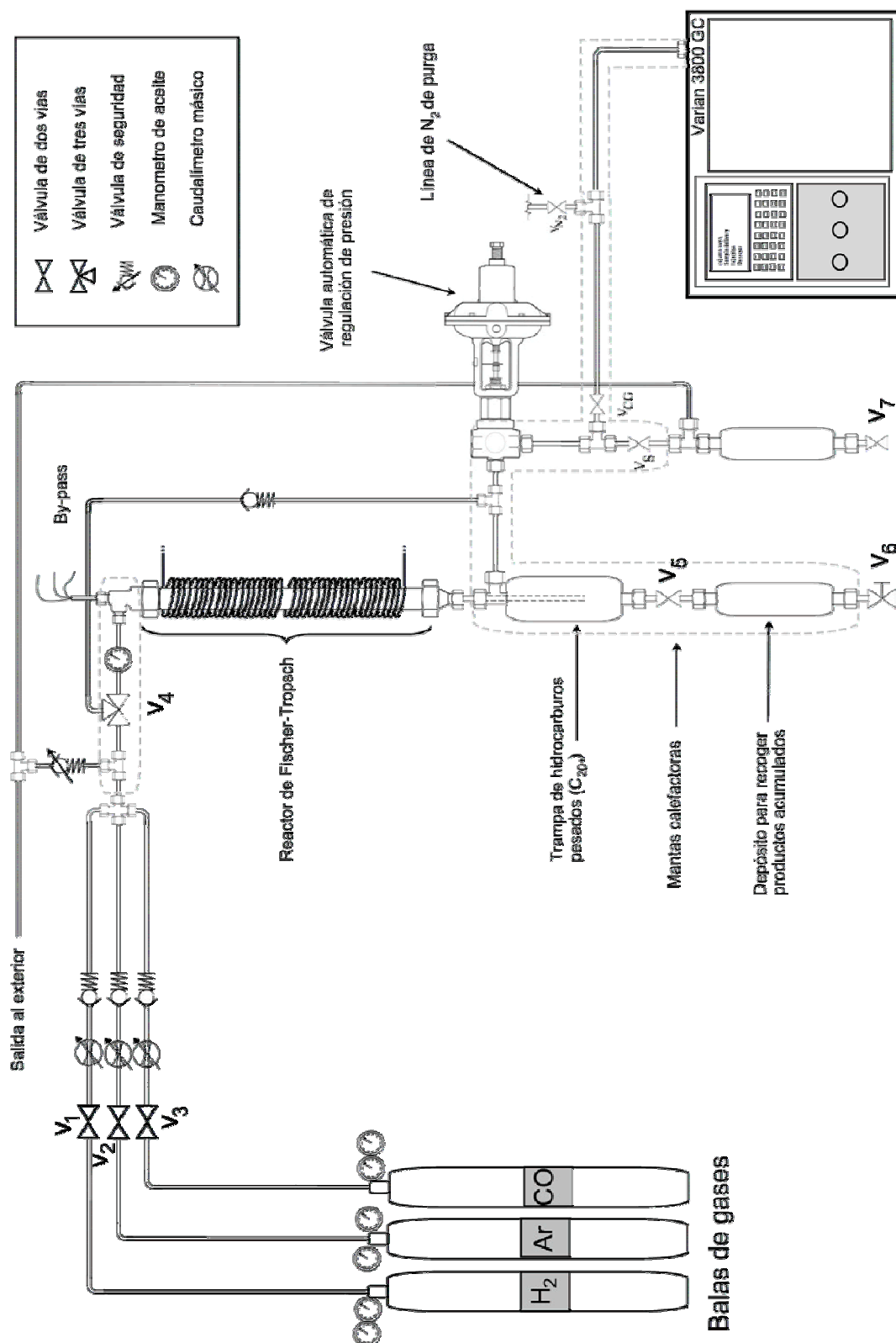


Figura 4-13. Esquema simplificado del sistema de reacción.

La zona de alimentación consta de tres caudalímetros máxicos (EL-Flow, Bronkhorst High-Tech) controlados electrónicamente, para los gases reactantes, H₂ y CO, y para el patrón interno, Ar, tres válvulas (V₁ a V₃) de dos vías (Hoke, ref Flomite 71), un manómetro de aceite, una válvula (V₄) de tres vías (Hoke, ref. Selectonite 71) para dirigir el caudal de alimentación a través del reactor o de la línea de by-pass, diversas válvulas anti-retorno (Swagelok, ref. CH) colocadas convenientemente, y una válvula de seguridad (Swagelok, ref. R) conectada con la salida al exterior del edificio. La línea que conecta los caudalímetros con el reactor se encuentra calefactada a 100 °C y actúa como precalentador. Los gases reactantes, H₂ y CO, y el patrón interno, Ar, se suministran mediante balas de gas de alta presión (Abelló-Linde) conectadas mediante manoreductores (Abelló-Linde) con sus respectivos caudalímetros. Por motivos de seguridad todas las balas se encuentran en el exterior del edificio en una zona habilitada especialmente para su colocación.

La zona de reacción consta del reactor de lecho fijo y la línea de by-pass. El reactor está calentado mediante dos resistencias de 400 W de potencia, cada una de las cuales calienta una zona del lecho catalítico, como se ha descrito en el apartado 4.1.4. La temperatura de cada una de estas zonas se controla mediante dispositivos electrónicos (Philips KS40) con ajuste PID, cuya variable de entrada es la temperatura interior de la correspondiente zona del lecho. Ambas temperaturas se miden mediante termopares colocados convenientemente a distintas alturas del lecho. La línea de by-pass está conectada mediante una T de empalme con la válvula de regulación de presión (válvula Badger) de la zona del sistema de análisis, como se puede ver en la Figura 4-13.

Por último, el sistema de análisis de los productos de reacción comprende una trampa de alta temperatura y presión, la válvula neumática de regulación de presión (Badger) controlada automáticamente mediante dispositivos electrónicos (Philips KS40, con ajuste PID), el sistema de líneas y válvulas (V₅ a V₇ y V_S, V_{GC} y V_{N2}, Hoke ref. Flomite 71) que unen las distintas partes del sistema de análisis, el equipo de cromatografía de gases (Varian 3800 GC) conectado en línea con el reactor y, finalmente, la salida al exterior. La trampa de alta temperatura, conectada directamente con el reactor, permite efectuar una primera separación de hidrocarburos pesados (C₂₀₊) por condensación a 200 °C y a la presión de trabajo (normalmente 20 bares). Las líneas

que componen todo el sistema de recogida de muestra están calefactadas entre 200-210 °C para evitar la condensación de hidrocarburos en el rango C₁₁-C₁₇.

4.1.7 Reproducibilidad experimental

La reproducibilidad experimental se llevó a cabo con el mismo catalizador Co/Si utilizado en los anteriores experimentos de puesta a punto. Los resultados de actividad y selectividad en el estado pseudo-estacionario alcanzado tras aproximadamente 12 horas de reacción se resumen en la Tabla 4-2.

En todos los casos los catalizadores se redujeron in-situ a 400 °C durante 10 hr empleando una rampa de 1°/min y un flujo de H₂ de 400 ml/min. Las condiciones de reacción fueron 220 °C, 20 bar y 13,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) con una relación molar H₂/CO=2.

Tabla 4-2. Ensayos de reproducibilidad. Catalizador Co/Si. Condiciones de operación: 220 °C, 20 bar, 13.5 L(CO+H₂)/(gr·hr).

| Experimento | X _{CO} (%mol) | Distribución de HC (%C) | | | BM (%C) |
|--------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------|------------|
| | | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| 1 | 12,2 | 15,8 | 15,8 | 68,4 | 97,9 |
| 2 | 12,5 | 16,0 | 16,2 | 67,7 | 95,7 |
| 3 | 12,1 | 12,6 | 13,4 | 74,0 | 97,4 |
| 4 | 12,8 | 15,5 | 14,6 | 70,0 | 100 |
| <i>Media</i> | <i>12,4</i> | <i>14,9</i> | <i>14,9</i> | <i>70,0</i> | |

Como se puede ver, los resultados obtenidos muestran una buena reproducibilidad del sistema de reacción no solo en lo que concierne a la actividad catalítica sino también a la distribución de los productos de reacción.

4.2 Catalizadores de cobalto soportados

Como ya se ha comentado en el capítulo de introducción, en los últimos años ha cobrado especial importancia la obtención de combustibles sintéticos mediante procesos de FT, especialmente en el caso del diesel sintético.

En los procesos de Fischer-Tropsch orientados a la producción de hidrocarburos pesados (para finalmente obtener diesel sintético), se emplean preferentemente catalizadores de cobalto (25, 26). De acuerdo con la mayor parte de la literatura, la actividad catalítica intrínseca de estos catalizadores es independiente de la naturaleza química del soporte utilizado (26, 27), de modo que cuanto mayor sea el número de especies Co^0 , cuyo valor depende de la dispersión y la reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas, mayor será la actividad del catalizador. Estos dos parámetros, dispersión y reducibilidad, dependen entre otros factores de la interacción cobalto-soporte. Una fuerte interacción facilita la dispersión de las partículas de cobalto, pero dificulta su reducción, mientras que una interacción Co-soporte débil, como en el caso de los catalizadores de tipo Co/SiO_2 , da lugar a partículas de Co más fácilmente reducibles pero menos dispersas.

Por otra parte, la selectividad a los diferentes productos de Fischer-Tropsch depende del tamaño de las partículas de Co y de su grado de reducción. En general, la selectividad a hidrocarburos pesados aumenta con el tamaño y la reducibilidad de las partículas de cobalto hasta alcanzar un máximo (que varía significativamente según autores) a partir del cual se mantiene constante (28, 29). Por tanto, para obtener catalizadores con una máxima productividad a hidrocarburos pesados, en principio sería necesario obtener un tamaño de partícula adecuado y un grado de reducción tan alto como sea posible.

Por todo lo anteriormente expuesto, nos planteamos estudiar catalizadores de cobalto soportados en materiales mesoporosos ordenados (MCM-41, MCM-48 y SBA-15) pura sílice y Me-MCM-41. Su elevada área superficial y su estructura ordenada de canales podría mejorar la dispersión del cobalto manteniendo valores de reducibilidad relativamente altos con respecto a los catalizadores Co/SiO_2 . Por otra parte se investigaron también las posibilidades de las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-6 pura sílice como soportes para catalizadores de cobalto, puesto que la elevada superficie externa de estos materiales podrían mejorar la dispersión del cobalto,

manteniendo valores de reducibilidad similares con respecto a los catalizadores de Co/SiO₂. Además, su elevada estabilidad hidrotérmica podría resultar ventajosa frente a los materiales mesoporosos puesto que estos últimos son sensibles al H₂O, que es el principal subproducto de la reacción de Fischer-Tropsch.

4.2.1 Catalizadores de cobalto soportado en materiales mesoporosos pura sílice. Influencia del diámetro de poro y de la dimensionalidad de la estructura

Los materiales mesoporosos (MCM-41, MCM-48 y SBA-15) se han ensayado como soportes en una gran variedad de procesos catalíticos con resultados prometedores. Su elevada área específica y su estructura ordenada de canales favorecen la dispersión de la fase activa soportada, la accesibilidad de reactivos a los centros activos y la difusión de los productos (30). Así, el empleo de este tipo de materiales como soportes para catalizadores ha producido mejoras de actividad y selectividad catalíticas en diversos procesos con respecto a los soportes utilizados convencionalmente (SiO₂, Al₂O₃), como por ejemplo en la oxidación parcial de metano a formaldehído (POM) (31) o en procesos de hidrocrackeo de fracciones pesadas del petróleo (32).

Para investigar la influencia de las propiedades texturales de los materiales mesoporosos sobre las propiedades físico-químicas y la actividad y selectividad de las partículas de cobalto soportadas, se sintetizaron dos muestras MCM-41 con un diámetro medio de poro de aproximadamente 3 nm (M41(3)) y 4 nm (M41(4)), respectivamente, una muestra MCM-48 (M48) de 2,9 nm de diámetro medio de poro y una muestra SBA-15 (SB15) con un diámetro medio de poro de 9,3 nm.

4.2.1.1 Estructura y propiedades texturales de los soportes

La caracterización de los distintos materiales mesoporosos se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y adsorción de N₂.

Las medidas de difracción de rayos X de los distintos sólidos, muestran claramente la estructura mesoporosa ordenada de los materiales MCM-41 y MCM-48 sintetizados. Como se puede ver en la Figura 4-14, los distintos difractogramas muestran

reflexiones muy bien resueltas. De hecho, la ampliación del difractograma de la muestra M48 permite distinguir hasta 7 planos de difracción distintos para este material. La buena definición de estos difractogramas indica que los materiales M48, M41(3) y M41(4) son de buena calidad y poseen una estructura mesoporosa con un elevado grado de ordenamiento.

Por otra parte, en la Figura 4-14 se puede apreciar el desplazamiento de las señales de difracción a valores de 2θ mayor en la muestra M41(3), con respecto a M41(4), lo que indica que el diámetro medio de poro es mayor en este último (33). La difracción de rayos X de la muestra SB15 no se ha incluido en la Figura 4-14, ya que debido al tamaño de poro de este material, entorno a 10 nm, su difracción se produce a ángulos muy bajos (entre valores de 2θ de $0,5^\circ$ y 1°) que se encuentran en el límite de detección del equipo donde se llevaron a cabo las medidas.

En la Figura 4-15 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 para cada uno de los materiales sintetizados. Como se puede ver, todas las isotermas presentan la forma típica de los materiales mesoporosos (isoterma tipo IV) con una distribución estrecha de diámetros de poro (34). El incremento súbito del volumen de N_2 adsorbido en las distintas isotermas es debido al fenómeno de condensación capilar de N_2 en el interior de los mesoporos del sólido. Las isotermas de los materiales M41(4) y SB15 muestran, además, adsorciones de N_2 a presiones relativas elevadas (entre 0.9 y 1). Esto indica en ambos casos que el tamaño de partícula es suficientemente grande como para formar espacios interparticulares (macroporos) donde se adsorben cantidades adicionales de N_2 a presiones suficientemente elevadas.

A partir de la isoterma de adsorción de cada material se ha obtenido el valor de área superficial, volumen total y diámetro medio de poro, según se ha explicado en la parte experimental (apartado 3.4.3) de la memoria.

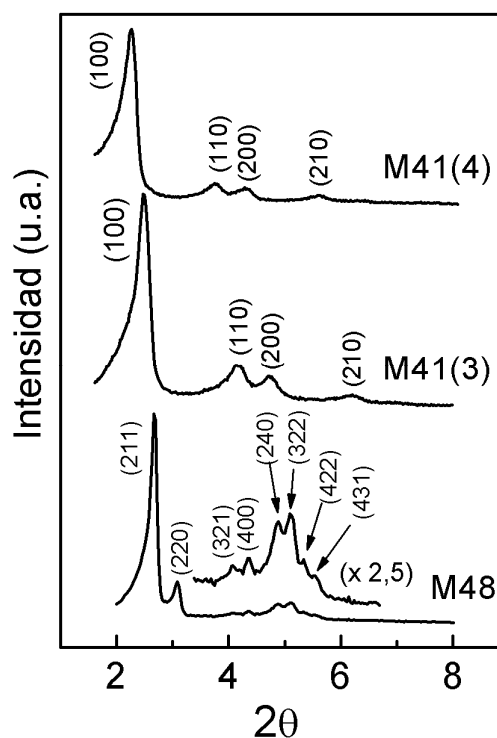


Figura 4-14. Difractograma de rayos X de los materiales mesoporosos de la familia MCM.

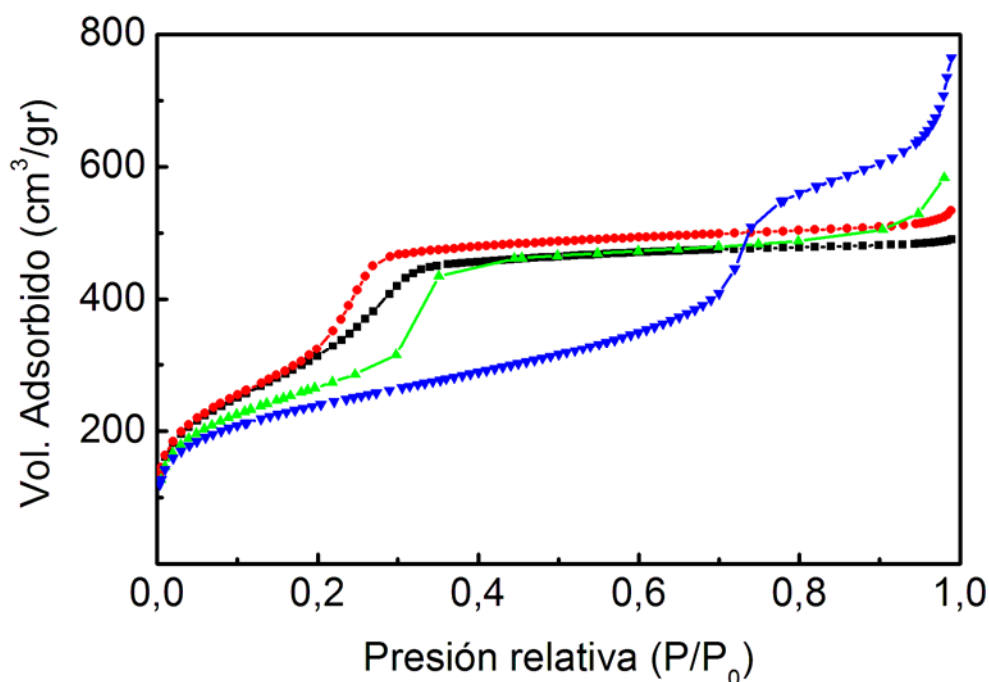


Figura 4-15. Isotermas de adsorción de N_2 de los materiales mesoporosos de estructura hexagonal ordenada: (■) M41(3), (●) M48, (▲) M41(4) y (▼) SB15.

Los resultados se incluyen en la Tabla 4-3, donde también se han incluido los valores correspondientes a la SiO_2 amorfa convencional, a efectos comparativos. Como se puede ver, en la serie de materiales mesoporosos monodireccionales, el área superficial aumenta en el orden $M41(3) > M41(4) > SB15$, mientras que el volumen y diámetro medio de poro aumenta en el sentido inverso. La muestra M48 posee la mayor área superficial y el menor diámetro medio de poro de todos materiales mesoporosos sintetizados.

Tabla 4-3. Principales propiedades texturales de los soportes mesoporosos.

| Muestra | Área (m^2/gr) | V_{poro} (cm^3/gr) | d_{poro} (nm) |
|---------|-------------------|--------------------------|-----------------|
| M41(3) | 1221 | 0,76 | 3,1 |
| M48 | 1379 | 0,83 | 2,9 |
| M41(4) | 966 | 0,90 | 4,0 |
| SB15 | 842 | 1,19 | 9,3 |
| SiO_2 | 387 | 0,81 | 9,0 |

Por el contrario, la SiO₂ convencional posee el menor valor de área de todos los materiales de esta serie y una distribución de diámetro de poro muy ancha que abarca desde la región del mesoporo hasta la del macroporo, con un máximo (poco definido) centrado en 9 nm.

4.2.1.2 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Los soportes mesoporosos sintetizados se utilizaron para preparar los catalizadores de cobalto por impregnaron con una disolución etanólica de nitrato de cobalto. En todos los casos se utilizó la cantidad adecuada de sal precursora para obtener una concentración nominal del 20% en peso de cobalto. Tras la impregnación, los materiales se calcinaron en aire a 300 °C durante 10 hr, tal y como se describe en el apartado 3.3.1. La caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo por adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y reducción termoprogramada (TPR).

Propiedades texturales

En la Figura 4-16 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ para los distintos catalizadores en su forma calcinada. En todos los casos, las isotermas de los catalizadores muestran una forma muy similar a la de los respectivos materiales mesoporosos (Figura 4-15) utilizados como soporte, aunque el volumen total de N₂ adsorbido es siempre inferior con respecto a los soportes.

El punto de inflexión de las curvas de adsorción de los catalizadores aparece a una presión relativa muy similar a la de los soportes mesoporosos correspondientes. Esto indica, de forma cualitativa, que la distribución de tamaños de poro de los correspondientes catalizadores y de los soportes mesoporosos es comparable.

Los valores de área superficial, volumen y diámetro medio de poro obtenidos a partir de cada isoterma de adsorción, se muestran en la Tabla 4-4 donde también se han incluido los contenidos de cobalto de cada muestra y los valores del catalizador de cobalto soportado en SiO₂ amorfa (Co/Si), a efectos comparativos. De acuerdo con los resultados obtenidos, todos los catalizadores mesoporosos poseen valores de área y volumen de poro inferiores con respecto al soporte correspondiente.

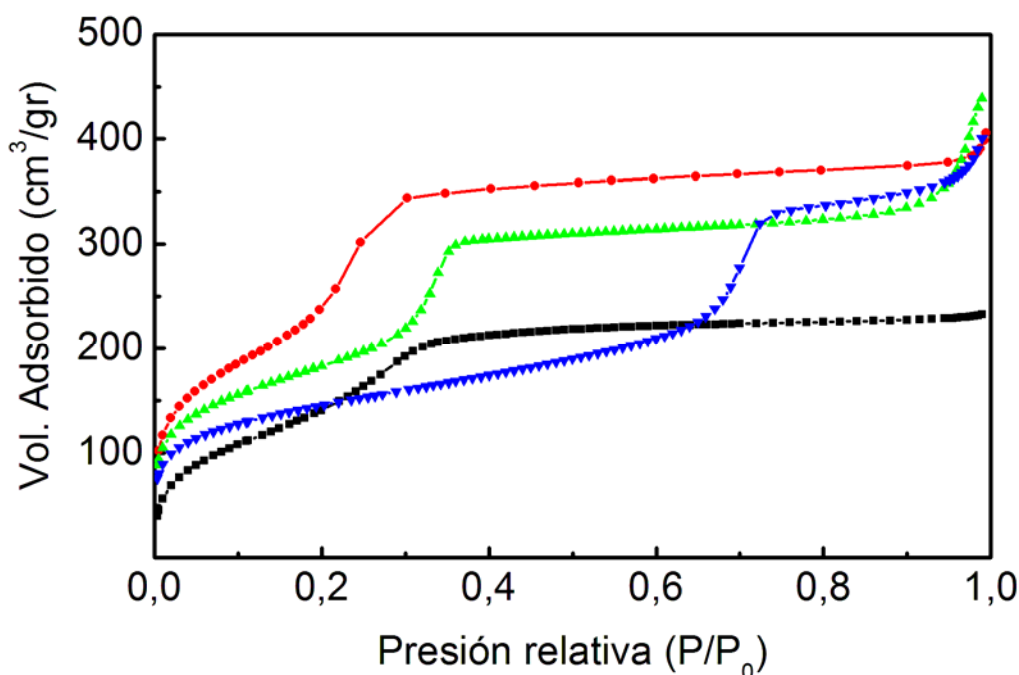


Figura 4-16. Isotermas de adsorción de N_2 de los catalizadores mesoporosos en su forma calcinada: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4) y (▼) Co/SB15.

No obstante, hay que considerar que la incorporación de la fase densa de Co_3O_4 en el catalizador, provoca un efecto de “dilución” del soporte. Para interpretar correctamente las variaciones en las propiedades texturales de los soportes tras la incorporación del cobalto, es preciso corregir los valores de área y volumen de poro de los catalizadores, de acuerdo con su contenido de Co_3O_4 . Por ello, en la Tabla 4-4 se ha incluido también el valor del área superficial corregida con el contenido de cobalto de cada catalizador ($\text{Área soporte} = \text{Área}/[100 - \%\text{peso}(Co_3O_4)]$) y el porcentaje de pérdida de área que éste representa con respecto al área del soporte original. No se ha considerado necesario incluir el volumen de poro corregido, puesto que ambos parámetro (el área y volumen de poro corregidos) aportan esencialmente la misma información acerca del estado de la estructura mesoporosa tras la incorporación del cobalto.

Como se puede ver, los valores de pérdida de área ($\Delta\text{Área}$) real obtenidos tras la incorporación del metal varía entre el 5% y el 20% según el catalizador. Esta disminución de área puede atribuirse a un deterioro parcial de la estructura porosa en la etapa de incorporación del cobalto (impregnación y calcinación) o al bloqueo de una fracción de los canales del soporte, por las propias partículas de Co_3O_4 soportadas.

Tabla 4-4. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto mesoporosos.

| Catalizador | % peso Co | Área (m ² /gr) | V _{Poros} (cm ³ /gr) | d _{Poros} (nm) | Área soporte (m ² /gr) | ΔÁrea(%) |
|-------------|-----------|------------------------------|---|----------------------------|---|----------|
| Co/M41(3) | 19,3 | 711 | 0,44 | 3,2 | 965 | 21,0 |
| Co/M48 | 17,7 | 975 | 0,63 | 2,9 | 1285 | 6,8 |
| Co/M41(4) | 20,5 | 663 | 0,62 | 3,6 | 920 | 4,8 |
| Co/SB15 | 18,0 | 508 | 0,62 | 8,2 | 673 | 20,1 |
| Co/Si | 20,5 | 262 | 0,60 | -- | 357 | 7,7 |

Esto efecto de la incorporación del cobalto se discutirá con mayor detalle a lo largo de este apartado, en base a la información aportada por el resto de técnicas de caracterización.

Por otra parte, los catalizadores Co/M41(4) y Co/SB15 poseen un diámetro medio de poro inferior al de sus correspondientes soportes mesoporosos (Tabla 4-3). Esto se debe, probablemente, a un incremento del espesor de las paredes de los canales como consecuencia de la incorporación del cobalto en el interior de estos. En los catalizadores soportados sobre los materiales de menor diámetro de poro (CoM41(3) y CoM48), este efecto es menos acusado. Esto es debido a que la misma cantidad de cobalto se distribuye entre un mayor número de canales y, por lo tanto, el espesor adicional de las paredes en cada uno de ellos es menor.

En definitiva, los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂, permiten afirmar que al menos la mayor parte de la estructura mesoporosa permanece intacta tras el procedimiento de incorporación (impregnación y calcinación) del cobalto en todos los catalizadores mesoporosos preparados.

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

En la Figura 4-17 se pueden observar los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores de cobalto en su forma calcinada.

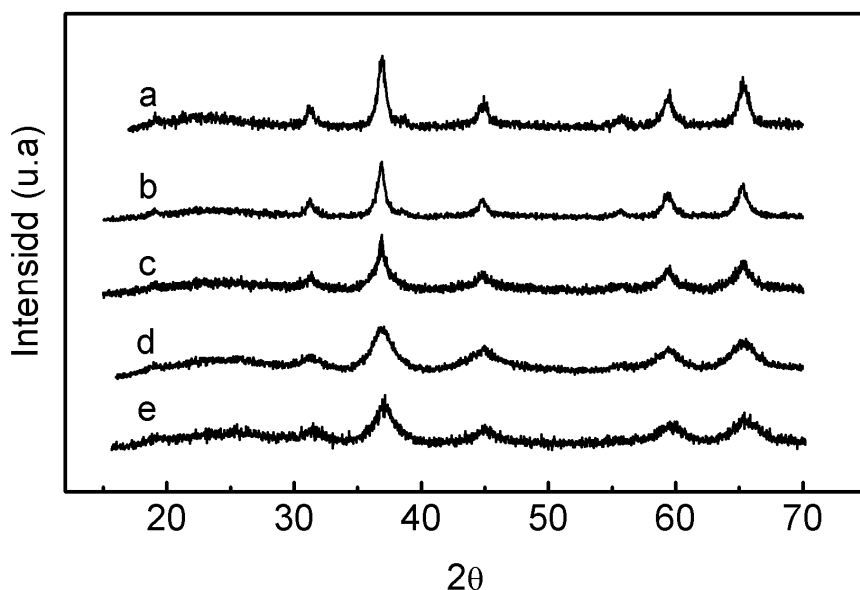


Figura 4-17. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/Si, (b) Co/SB15, (c) Co/M41(4), (d) Co/M41(3) y (e) Co/M48.

Como se puede ver, en todos los casos los difractogramas muestran reflexiones a valores de 2θ de $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $45,0^\circ$, $59,4^\circ$, y $65,4^\circ$, características de la fase espinela Co_3O_4 . Por lo tanto, ésta es la única fase cristalina de cobalto detectada para los distintos catalizadores. Otros autores han observado el mismo resultado en catalizadores de cobalto soportado en SiO_2 preparados a partir de nitrato de cobalto (35, 36, 37, 38). Entre los difractogramas de los distintos catalizadores se pueden apreciar claramente diferencias en la amplitud de los picos de difracción, lo que implica diferencias en el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas.

Empleando el algoritmo de Scherrer y las ecuaciones semiempíricas descritas en el apartado 3.4.1 del procedimiento experimental, se ha estimado el tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 y la dispersión del cobalto metálico para todos catalizadores. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 4-5. Como se observa, el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 es menor para los catalizadores preparados a partir de los soportes mesoporosos de menor diámetro medio de poro (Tabla 4-3). Este efecto es debido a que la estructura ordenada de canales de los soportes mesoporosos permite dispersar muy eficazmente la sal precursora de cobalto.

Tabla 4-5. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica de los catalizadores mesoporosos de cobalto estimados mediante difracción de rayos X.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D [Co^0] % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Co/M41(3) | 5,5 | 23,0 |
| Co/M48 | 5,1 | 25,0 |
| Co/M41(4) | 8,4 | 15,8 |
| Co/SB15 | 11,4 | 11,2 |
| Co/Si | 14,1 | 9,1 |

Esto reduce la sinterización de partículas de óxido de cobalto en la etapa de calcinación del soporte impregnado, puesto que la sal precursora de cobalto se encuentra distribuida entre un gran número de canales aislados entre sí. Por lo tanto, la estructura mesoporosa de los soportes ejercen un efecto de confinamiento sobre las partículas de Co_3O_4 alojadas en su interior, de modo que su tamaño queda determinado por el diámetro de poro del canal. Recientemente, Saib y col. (39) también observaron una relación directa entre el tamaño de poro de sílices amorfas de origen comercial y el diámetro medio de las partículas de Co_3O_4 soportadas. Sin embargo, al carecer estos materiales de estructura porosa ordenada y tener una distribución de diámetros de poro muy ancha, los efectos observados sobre el tamaño de partícula de Co_3O_4 fueron menores con respecto a los de este estudio.

Por otra parte, el tamaño medio de cristal del Co_3O_4 es muy similar en los catalizadores Co/M41(3) y Co/M48, de estructura monodireccional y tridireccional, respectivamente, y un diámetro medio de poro de aproximadamente 3 nm en ambos casos. Por lo tanto, la dimensionalidad de la estructura porosa no ejerce ningún efecto adicional sobre el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas.

Cabe destacar que todos los catalizadores mesoporosos poseen un tamaño medio de partícula de Co_3O_4 ligeramente superior al diámetro medio de poro de los correspondientes soportes (Tabla 4-3). Este resultado sugiere que en todos estos catalizadores existe una proporción de partículas de Co_3O_4 que no se encuentra en el interior de los canales y que presenta un tamaño mayor al diámetro medio de éstos. Este

efecto podría estar relacionado con la pérdida de área de los soportes mesoporosos tras la incorporación del cobalto, puesto que la presencia de éstas partículas de Co_3O_4 en la superficie externa del soporte mesoporoso podría bloquear el acceso a algunos de los canales.

Para obtener más información sobre la estructura de estos materiales se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores Co/M41(3) y Co/SB15. Las imágenes de TEM obtenidas se muestran en la Figura 4-18.

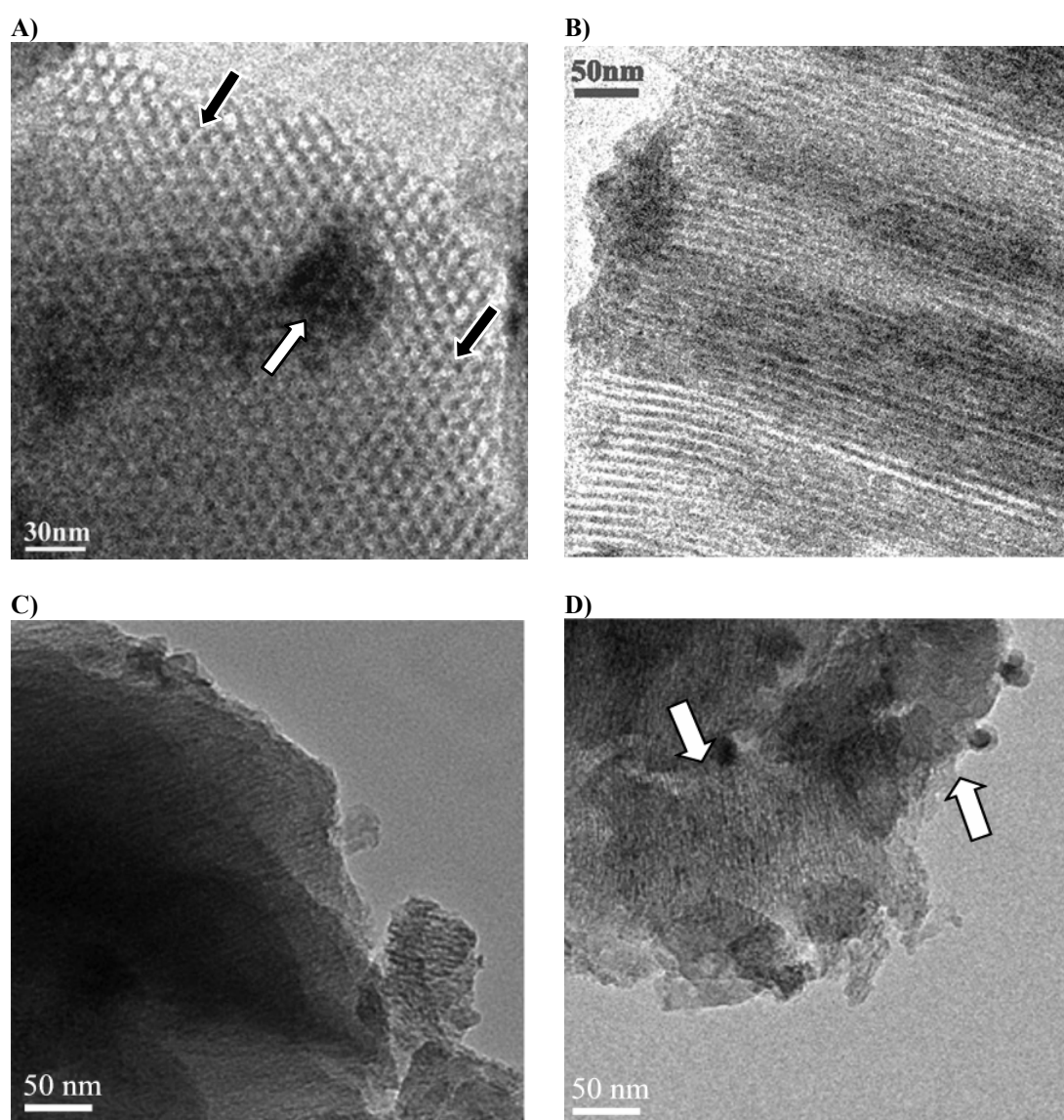


Figura 4-18. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores Co/SB15 en la dirección perpendicular (A) y paralela (B) del eje *c*, y Co/M41(3) (C y D) en la dirección paralela del eje *c*.

En estas imágenes se pueden observar contrastes debido a la geometría de la estructura del soporte mesoporoso del catalizador y contrastes debidos a la presencia de partículas de cobalto. Las imágenes del catalizador Co/SB15 muestran el empaquetamiento hexagonal de los canales mesoporosos a lo largo de las direcciones perpendicular (Figura 4-18 A) y paralela (Figura 4-18 B) al eje c. Estos resultados, junto con las isotermas de adsorción de los catalizadores, indican claramente que la estructura del material se mantiene tras la incorporación del cobalto. Las especies de cobalto se pueden localizar por el fuerte contraste que se observa en determinadas zonas de la imagen. No obstante, para identificar de forma inequívoca las distintas partículas de cobalto se ha empleado una sonda de microanálisis por energías dispersivas (XEDS).

La Figura 4-18 A muestra la imagen de la sección transversal de los canales mesoporosos (dirección [001], perpendicular al del eje c) del catalizador Co/SB15. En esta imagen se pueden observar dos tipos de contrastes debido a la presencia de partículas de cobalto. Las pequeñas zonas oscuras señaladas mediante flechas negras, indican la presencia de partículas de Co_3O_4 en el interior de los canales mesoporosos. Por otra parte, la zona oscura señalada con la flecha blanca, indica la presencia de partículas de Co_3O_4 sobre la superficie externa del soporte, fuera de sus canales mesoporos. Como se puede apreciar en la imagen, estas partículas parecen estar bloqueando el acceso a los canales mesoporosos, como habíamos sugerido anteriormente para explicar la pérdida de área tras la incorporación del cobalto. La imagen en la dirección paralela al eje c, Figura 4-18 B, muestra fuertes contrastes a lo largo de los canales mesoporoso del material. Sin embargo, como se puede ver en esta imagen, no todos los canales del material presentan este fuerte contraste, lo que indica que el llenado de los canales no es del todo uniforme.

En la Figura 4-18 C y D se muestran las imágenes del catalizador Co/M41(3) a lo largo del eje c, en la dirección paralela de los canales. Debido al menor diámetro de poro de este catalizador, resulta más difícil distinguir visualmente entre los contrastes debidos a la geometría del soporte mesoporoso (MCM-41) y a las partículas de cobalto. Sin embargo, mediante la sonda XEDS se ha comprobado que al igual que en el catalizador Co/SB15, existen partículas de cobalto en el interior de los canales mesoporosos. En la Figura 4-18 D las flechas blancas señalan partículas de cobalto en la superficie externa del soporte con unas dimensiones muy superiores al diámetro medio de los canales mesoporosos.

A partir de las imágenes de TEM del catalizador Co/M41(3) se ha determinado la distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 . El resultado obtenido se muestra en la Figura 4-19 e indica claramente que el catalizador Co/M41(3) posee una distribución de tamaños de partícula bimodal con un máximo estrecho y pronunciado en 3 nm y otro más amplio centrado en 19 nm. La distribución de tamaños centrada en 3 nm se corresponde con las partículas de cobalto localizadas en el interior de los canales mesoporosos (70%), mientras que lógicamente la distribución de tamaños centrada en 19 nm representa la fracción de partículas situadas sobre la superficie externa del soporte M41(3).

Este resultado indica que en el catalizador Co/M41(3) una importante fracción de las partículas de Co_3O_4 se encuentran localizadas en el interior de los canales mesoporosos, cuyo diámetro medio de poro es de 3 nm, mientras que el resto se sitúan en el exterior de los canales mesoporosos formando partículas de mayor tamaño, como se había sugerido en base a los resultados de XRD.

Reducibilidad de las partículas de cobalto

Diversos autores han estudiado el proceso de reducción de los catalizadores Co/SiO₂ (35, 40, 41, 42). De acuerdo con sus resultados, la reducción del Co_3O_4 ocurre en dos etapas: 1) reducción de Co_3O_4 a CoO, y 2) reducción de CoO a Co^0 .

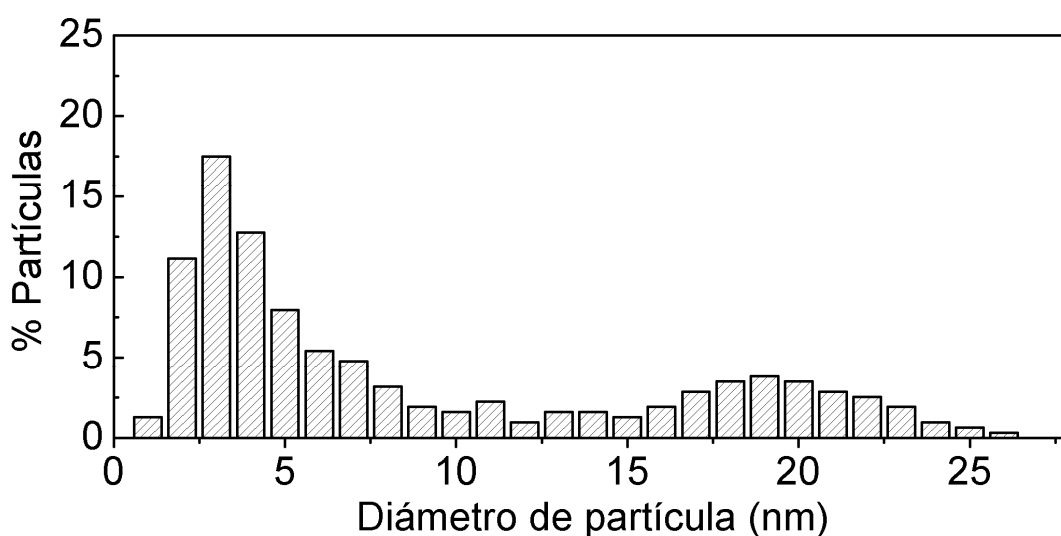


Figura 4-19. Distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 en el catalizador Co/M41(3).

El consumo de hidrógeno en la segunda etapa de reducción es 3 veces mayor que en la primera, según la estequiometría que describe las reacciones de reducción (ver apartado 3.4.2). No siempre es posible distinguir estas dos etapas de reducción en los perfiles de TPR, como es el caso, por ejemplo, de la reducción del Co_3O_4 (sin soportar), que muestra un perfil con un único pico asimétrico, debido a que ambas etapas ocurren a temperaturas muy próximas (43, 40). Sin embargo, cuando las partículas de Co_3O_4 se soportan en algún tipo de material inorgánico (SiO_2 , Al_2O_3), la interacción entre las partículas del óxido y del soporte provoca que ambas etapas del proceso de reducción ocurran a distintas temperaturas, por lo que resultan más fácilmente identificables.

En la Figura 4-20 se muestran los perfiles de TPR de los cuatro catalizadores mesoporosos y del catalizador Co/Si de referencia. Como se puede ver, los perfiles de los catalizadores mesoporosos resultan más complejos comparados con el del catalizador Co/Si.

La Figura 4-20 (e), (a) y (b) muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Co/Si, Co/M41(4) y Co/SB15, respectivamente. Todos ellos presentan dos picos de reducción intensos, entre 270 °C y 300 °C, que se corresponden con las dos etapas de reducción del Co_3O_4 anteriormente explicadas. Mientras que en el catalizador Co/Si se puede apreciar que la proporción entre ambos picos es de aproximadamente 3, en los catalizadores Co/SB15 y Co/M41(4) esta proporción es claramente inferior a 3. Por otra parte, a temperaturas superiores a 300 °C, el catalizador Co/Si muestra únicamente un pequeño pico a 520 °C, mientras que los catalizadores Co/M41(4) y Co/SB15 muestran importantes procesos de reducción entre 400 °C y 750 °C, que revelan en estos catalizadores la presencia de numerosas partículas de óxido de

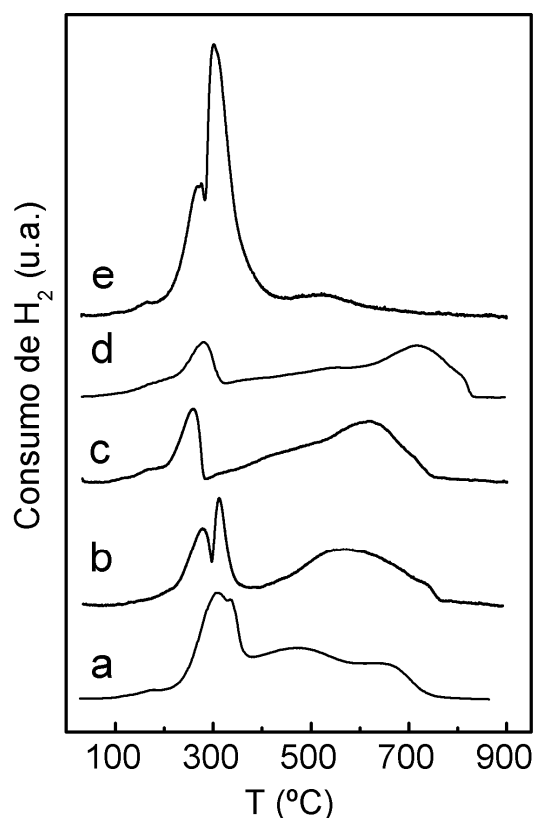


Figura 4-20. Perfiles de TPR para los catalizadores mesoporosos: (a) Co/SB15, (b) Co/M41(4), (c) Co/M48, (d) Co/M41(3) y el catalizador de referencia (e) Co/Si.

cobalto con una fuerte interacción con el soporte. Estos resultados indican que solo una parte de las partículas de CoO formadas en la reducción del Co_3O_4 se reduce a Co^0 a temperaturas relativamente bajas. El resto de partículas muestran una fuerte interacción con el soporte y no se reducen a Co^0 (como en el catalizador Co/Si) hasta alcanzar temperaturas mucho mayores.

Por otra parte, la Figura 4-20 (c) y (d) muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Co/M48 y Co/M41(3), respectivamente. Estos perfiles presentan un único pico de reducción a temperaturas inferiores a 300 °C, y una elevada proporción de procesos de reducción a temperaturas mayores. De acuerdo con estos perfiles, la etapa de reducción del Co_3O_4 a CoO ocurre a una temperatura similar con respecto al catalizador Co/Si, mientras que la segunda etapa de reducción no tiene lugar hasta alcanzar temperaturas muy elevadas. Este efecto es similar al observado para los catalizadores Co/SB15 y Co/M41(4) aunque mucho más acentuado e indica que la mayor parte de las partículas de CoO (procedentes de la reducción del Co_3O_4) se reducen a temperaturas superiores a 300 °C. Por otra parte, cabe destacar que las temperaturas de reducción de todos los picos en el catalizador Co/M48, aparecen desplazadas hacia menores valores (con diferencias de hasta 100 °C) con respecto al catalizador Co/M41(3). Este resultado sugiere que, con respecto al soporte monodireccional M41(3), la estructura tridireccional del soporte M48 podría favorecer la reducibilidad de las partículas de óxido de cobalto soportadas, al mejorar la accesibilidad del H_2 y la velocidad de eliminación del H_2O formada en el proceso de reducción.

En la Tabla 4-6 se muestra el grado de reducción de los distintos catalizadores de la serie obtenidos a partir del TPR de muestras previamente reducidas, como se explica en el apartado 3.4.2 del procedimiento experimental. Como se puede ver, el catalizador Co/Si presenta el mayor grado de reducción de la serie, mientras que para el resto de catalizadores el grado de reducción disminuye al disminuir el diámetro medio de poro del respectivo soporte. Los resultados obtenidos reproducen la misma tendencia que se ha observado cualitativamente en los perfiles de TPR.

La relación entre la reducibilidad (o el grado de reducción) de los catalizadores y el diámetro medio de poro de los respectivos soportes, sugiere que las diferencias en la reducibilidad de los catalizadores podría deberse a fenómenos de transferencia de materia limitante en las estructuras mesoporosas de los catalizadores.

Tabla 4-6. Grado de reducción de los catalizadores mesoporosos.

| Catalizador | Grado de reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/M41(3) | 38,0 |
| Co/M48 | 38,8 |
| Co/M41(4) | 67,6 |
| Co/SB15 | 78,2 |
| Co/Si | 96,0 |

En este sentido, algunos autores han propuesto que en catalizadores Co/SiO₂ con un diámetro de poro pequeño (con valores medios de 3 nm aproximadamente), el agua generada en la primera etapa de reducción del Co₃O₄ (a CoO) se podría acumular en los poros del catalizador debido a su baja difusividad. Esto ralentizaría la cinética de la reducción del óxido y favorecería la formación de especies tipo silicato de cobalto por reacción entre el agua, el soporte y el CoO (40, 44). Sin embargo, esta no puede ser la única razón de los cambios observados en la reducibilidad de estos catalizadores, puesto que en la literatura se ha descrito en numerosas ocasiones el aumento de la reducibilidad de las partículas de Co₃O₄ debido a la incorporación de metales promotores como el Pd, Pt, Ru, o Re (45, 72). Este efecto no sería posible si la reducibilidad fuese consecuencia solo de un fenómeno físico de limitación de transferencia de materia. De hecho, a pesar de las diferencias en las temperaturas de reducción de los perfiles de TPR de los catalizadores Co/M48 y Co/M41(3), la escasa diferencia entre el grado de reducción de ambos indica que el efecto de la difusividad del agua anteriormente planteado, es prácticamente inapreciable.

Como se ha mostrado anteriormente, otro aspecto íntimamente relacionado con el diámetro de poro del soporte mesoporoso, es el tamaño de las partículas de Co₃O₄ soportadas. Representando el grado de reducción obtenido para cada catalizador en función del tamaño medio de cristal de Co₃O₄, se obtiene una representación lineal como la que se muestra en la Figura 4-21.

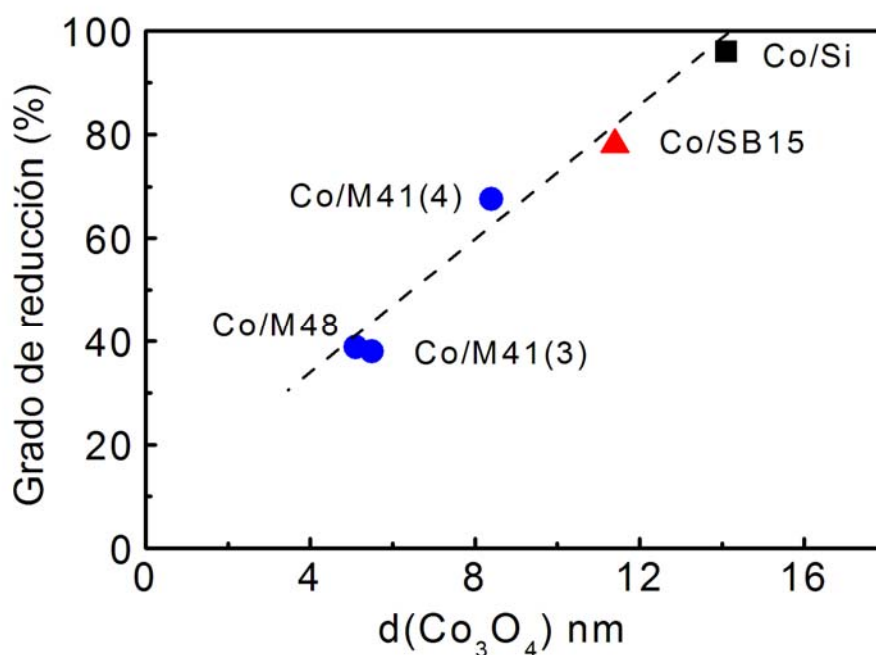


Figura 4-21. Relación entre el diámetro de las partículas de Co_3O_4 soportadas y su grado de reducción en los catalizadores mesoporosos y el catalizador Co/Si de referencia.

Este resultado indica que el grado de reducción está directamente relacionado con el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas. De hecho, diversos autores han observado una disminución de la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 al disminuir su tamaño, en catalizadores soportados sobre materiales convencionales (29, 35, 36, 40, 38, 46). Sun y col. (38) observaron, en catalizadores Co/SiO₂, que las partículas más pequeñas de óxido de cobalto (descritas como CoO_x) resultan mucho más difíciles de reducir, lo que origina perfiles de reducción con picos a temperaturas superiores a 400 °C. Otros autores han asignado los procesos de reducción a alta temperatura a especies mixtas de cobalto y silicio (de tipo Co_2SiO_4) formadas por reacción entre las partículas de óxido de cobalto parcialmente reducidas (CoO) y el soporte durante la propia reducción del óxido de cobalto (29). Sin embargo, las especies Co_2SiO_4 se reducen a temperaturas a partir de 800 °C (35) por lo que en ninguno de los catalizadores mesoporosos cabría esperar que se formaran exactamente este tipo de especies, al menos en cantidades apreciables.

Concluyendo, la caracterización de los catalizadores de cobalto soportados sobre materiales mesoporosos indica, en primer lugar, que al menos la mayor parte de la estructura mesoporosa de los soportes se conserva tras el procedimiento de

incorporación del cobalto, de acuerdo con las medidas de adsorción de N_2 y las imágenes de TEM de los catalizadores Co/M41(3) y Co/SB15. Los resultados de difracción de rayos X muestran que los catalizadores preparados a partir de los soportes mesoporosos de menor diámetro medio de poro, son los que poseen el menor tamaño medio de partícula de Co_3O_4 y, por lo tanto, la mayor dispersión de cobalto. Esto indica que la mayor parte del cobalto se distribuye a través de los distintos canales mesoporosos del soporte, y que éstos ejercen un efecto de confinamiento sobre las partículas de Co_3O_4 formadas en su interior. No obstante, junto con las imágenes de TEM, los resultados de XRD también indican que una parte del cobalto incorporado se encuentra en la superficie exterior del material mesoporoso, formando partículas de Co_3O_4 de gran tamaño. Éstas probablemente bloquean el acceso a una fracción de los canales mesoporosos, lo que explicaría la disminución de área de los distintos soportes tras la incorporación del cobalto. No obstante, no se puede descartar que se produzca un deterioro parcial de la estructura de los materiales mesoporosos tras la impregnación del cobalto que contribuya a la disminución de área observada. Los experimentos de reducción termoprogramada (TPR) indican que cuanto menor es el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas, menor es su reducibilidad. Además, los perfiles de TPR muestran la existencia de partículas Co_3O_4 con distintos tamaños en los catalizadores Co/SB15 y Co/M41(4). Sus perfiles de TPR muestran la reducción de partículas grandes (se reducen a temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$) y pequeñas (que se reducen a temperaturas muy superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$), especialmente en el catalizador Co/SB15. Sin embargo, los catalizadores Co/M41(3) y Co/M48 muestran únicamente procesos de reducción a Co^0 a alta temperatura, lo que sugiere que en estos catalizadores la distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 es más homogénea y que la proporción de partículas grandes es inferior con respecto a los catalizadores Co/M41(4) o Co/SB15. Este resultado podría estar relacionado con el tamaño de las partículas de los soportes. Como se ha visto, las medidas de adsorción de N_2 indican que los soportes M41(4) y SB15 poseen un tamaño de partícula mayor, con respecto a los materiales M41(3) y M48. Esto probablemente dificulta la distribución de la sal precursora del cobalto por los distintos canales de los soportes M41(4) y SB15, lo que favorece su acumulación en la superficie externa, y por lo tanto la formación de una mayor proporción de partículas de Co_3O_4 de gran tamaño.

4.2.1.3 Resultados catalíticos

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo a 220 °C, 20 bares de presión, una velocidad espacial de 13,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) y una relación H₂/CO=2. En la Figura 4-22 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo para los distintos catalizadores de la serie. Como se puede ver, todos los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos muestran una conversión de CO mayor a la del catalizador de referencia Co/Si. En general, los catalizadores mesoporosos muestran una cierta desactivación con el tiempo, hasta que tras aproximadamente 12 horas de reacción, se alcanza un estado pseudo-estacionario en el que la actividad tiende hacia un valor constante. En la Tabla 4-7 se muestran los valores de conversión inicial y en el régimen pseudo-estacionario, junto con los valores de actividad intrínseca (TOF, de las siglas en inglés del término “*turnover frequency*”) extrapolados a tiempo cero de reacción.

Tras aproximadamente 12 horas de reacción, el catalizador Co/SB15 es el más activo de la serie con una conversión de CO 2.2 veces superior a la del catalizador de referencia, Co/Si.

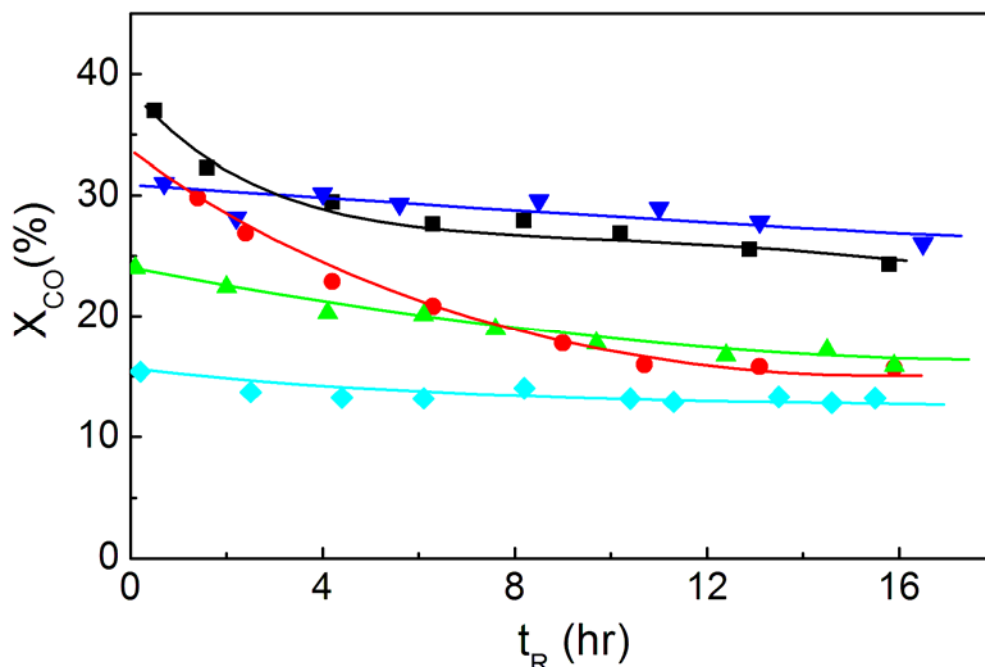


Figura 4-22. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores mesoporosos y de referencia: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4), (▼) Co/SB15, (◆) Co/Si.

El catalizador Co/M41(3) presenta también una elevada actividad catalítica, mientras que los catalizadores Co/M41(4) y Co/M48 resultan solo ligeramente más activos que el catalizador Co/Si.

Los catalizadores Co/M41(3) y CoM48 presentan una fuerte desactivación, que se produce en su mayor parte durante las primeras horas de reacción. El catalizador Co/M41(4) presenta también una fuerte desactivación aunque es más o menos constante a lo largo de todo el experimento. En general, las mayores velocidades de desactivación se han obtenido para los catalizadores con mayor dispersión y menor reducibilidad de la serie. Este resultado sugiere que la desactivación podría estar relacionada con la pérdida de centros activos, por reoxidación y/o aglomeración de las partículas de cobalto más pequeñas durante el transcurso de la reacción. La desactivación es especialmente significativa para el catalizador Co/M48, lo que sugiere que su estructura de poros tridireccional podría facilitar la aglomeración de partículas de cobalto.

La desactivación de los centros activos por reoxidación de las partículas de cobalto ha sido descrita por diversos autores (26, 47, 48, 49). Iglesia y col. (26, 47) observaron que para catalizadores de cobalto soportado en Al_2O_3 con dispersiones metálicas del 15 % o superiores, se produce una rápida desactivación inicial debido a la reoxidación de pequeñas partículas de cobalto metálico, por reacción con el agua formada en el transcurso de la reacción de FT. Recientemente, este efecto también se ha descrito para catalizadores Co/SiO₂ (28, 50, 51).

Tabla 4-7. Actividad catalítica de los catalizadores de cobalto soportados sobre materiales mesoporosos.

| Catalizador | X_{CO} (%), hr | | $\Delta(X_{\text{CO}})$, % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|-------------|-------------------------|-------|-----------------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| Co/M41(3) | 37,0 | 24,3 | 34,3 | 7,0 |
| Co/M48 | 29,8 | 15,7 | 47,3 | 5,9 |
| Co/M41(4) | 24,0 | 15,9 | 33,7 | 3,3 |
| Co/SB15 | 31,0 | 27,7 | 10,6 | 5,8 |
| Co/Si | 15,4 | 12,4 | 19,5 | 2,6 |

Bian y col. (52) observaron mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), que en catalizadores Co/SiO₂ de elevada dispersión (20%, determinado por XRD), las partículas de menor tamaño tienden a aglomerarse en determinadas condiciones de reacción. Por otra parte, Niemelä y col. (53) efectuaron pruebas de estabilidad en catalizadores Co/SiO₂ durante 5 días, llegando a la conclusión de que la deposición de ceras en los poros del catalizador o sobre los propios centros activos, provocaba una disminución de la accesibilidad de los reactantes a éstos, reduciendo la velocidad de reacción. Sin embargo, el tiempo de reacción de nuestros experimentos no es probablemente lo suficientemente largo como para poder observar estos efectos. Además, en la serie de catalizadores mesoporosos la desactivación más fuerte se ha observado para las muestras menos selectivas a hidrocarburos pesados, como más adelante se mostrará. No obstante, tampoco se puede descartar que en los catalizadores más selectivos a hidrocarburos pesados, la deposición de éstos sobre los centros activos contribuya a su desactivación.

Los catalizadores mesoporosos muestran valores de actividad intrínseca (TOF) superiores con respecto al catalizador de Co/Si de referencia. Los catalizadores Co/M41(3), Co/M48 y Co/SB15 presentan los valores de TOF más altos de la serie ($5,8 \cdot 10^{-2}$ a $7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), mientras que el catalizador Co/M41(4) posee un valor de TOF algo inferior ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Las variaciones de actividad intrínseca observadas, sugieren que la estructura mesoporosa de canales de los materiales estudiados podría influir no solo en el tamaño y reducibilidad de las partículas de cobalto, como se ha observado en el apartado de caracterización, sino también en su morfología. Esto modificaría la distribución de los distintos centros de adsorción de CO y, por lo tanto, la actividad intrínseca del catalizador, como de hecho se ha observado en los ensayos catalíticos.

Como se ha comentado en el capítulo de Introducción, en la literatura se acepta que la actividad intrínseca de los centros activos es constante (10, 54, 55). No obstante, estos trabajos basan sus conclusiones en catalizadores cuyas dispersiones metálicas y grados de reducción no abarcan un rango tan amplio como los del presente estudio. De hecho, recientemente algunos autores han observado variaciones de actividad intrínseca (38, 39, 43, 45, 56, 57). Éstas se han asociado a la formación de centros de adsorción de CO con mayor reactividad (38), a la influencia de las especies de cobalto oxidadas en las partículas parcialmente reducidas (43), a la formación preferencial de la fase hexagonal de cobalto metálico, más activa que la cúbica, en catalizadores Zr-Co/SiO₂

(56), o a cambios en las propiedades electrónicas del cobalto debido a la presencia de promotores (45). En los últimos años, la utilización de nuevas técnicas para investigar los cambios que tienen lugar sobre la superficie de los catalizadores han revelado que durante los primeros instantes de reacción, el CO se quimisorbe fuertemente sobre la superficie metálica produciendo cambios significativos en su morfología. Como consecuencia, se forman un gran número de defectos (sitios activos en picos, en terrazas, en valles...) en los cristales de cobalto, que a su vez generan distintos tipos de centros activos (57). Dependiendo del tamaño de partícula y de su reducibilidad, el efecto de la adsorción inicial de CO varía de un catalizador a otro, lo que hace muy difícil determinar cual es realmente la distribución y el número de centros activos en un catalizador.

En la Tabla 4-8 se incluyen los valores de selectividad (y de conversión de CO) en el estado pseudo-estacionario para los distintos catalizadores ensayados. Los catalizadores Co/Si y Co/SB15 (en este orden) poseen los mayores valores de selectividad a la fracción C₅₊ de hidrocarburos, y la menor selectividad a hidrocarburos ligeros (C₁-C₄). Por el contrario, los catalizadores Co/M41(4) y CoM41(3) muestran elevadas selectividad a metano e hidrocarburos de la fracción C₂-C₄ y una baja selectividad a hidrocarburos pesados (C₅₊). El catalizador Co/M48 posee, sin embargo, una menor selectividad a metano e hidrocarburos pesados (C₅₊) con respecto a éstos, mientras que su selectividad a la fracción C₂-C₄ de hidrocarburos, es la mayor de todos los catalizadores la serie ensayada.

Tabla 4-8. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores mesoporosos de cobalto en el periodo pseudo-estacionario.

| Catalizador | X _{co} (%) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------|-------------------|------|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/M41(3) | 24,3 | 5,1 | 10,3 | 84,6 | 22,8 | 27,8 | 49,4 | 0,79 |
| Co/M48 | 15,7 | 0,9 | 8,1 | 90,9 | 19,3 | 35,5 | 45,2 | 0,74 |
| Co/M41(4) | 15,9 | 0,8 | 5,5 | 93,7 | 21,6 | 24,8 | 53,6 | 0,83 |
| Co/SB15 | 27,7 | 1,2 | 5,0 | 93,8 | 19,5 | 14,5 | 66,0 | 0,85 |
| Co/Si | 12,4 | 0,9 | 2,7 | 96,4 | 14,9 | 14,9 | 70,0 | 0,89 |

En la Figura 4-23 se muestran las distribuciones de Anderson-Schulz-Flory de los distintos catalizadores de esta serie. Como se explica en el apartado 1.4.2.2, la pendiente de la representación de las distribuciones, es el logaritmo neperiano de la probabilidad de crecimiento de cadena ($\ln(\alpha)$). Todos los catalizadores muestran una disminución de esta pendiente, para hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre 9 y 12 (58). Este resultado indica que la probabilidad de crecimiento de cadena aumenta para los hidrocarburos pesados. Los catalizadores más selectivos a la fracción C_{5+} de hidrocarburos, Co/Si y Co/SB15, poseen la menor pendiente de la representación en el rango de hidrocarburos C_9-C_{40} . En la Tabla 4-8 se muestran los valores de probabilidad de crecimiento de cadena (α) en la fracción C_1-C_{40} obtenidos a partir de la distribución de ASF de cada catalizador. Su valor aumenta en el mismo sentido que la selectividad a C_{5+} , siendo el catalizador Co/M48 el que presenta el menor valor de α de esta serie de catalizadores.

En la Figura 4-24 se ha representado la relación de olefina a parafina (O/P) y la selectividad a hidrocarburos C_{5+} en la fracción total de hidrocarburos. Como se puede ver, la relación O/P disminuye cuanto mayor es la selectividad a hidrocarburos pesados, excepto para el catalizador Co/M41(3).

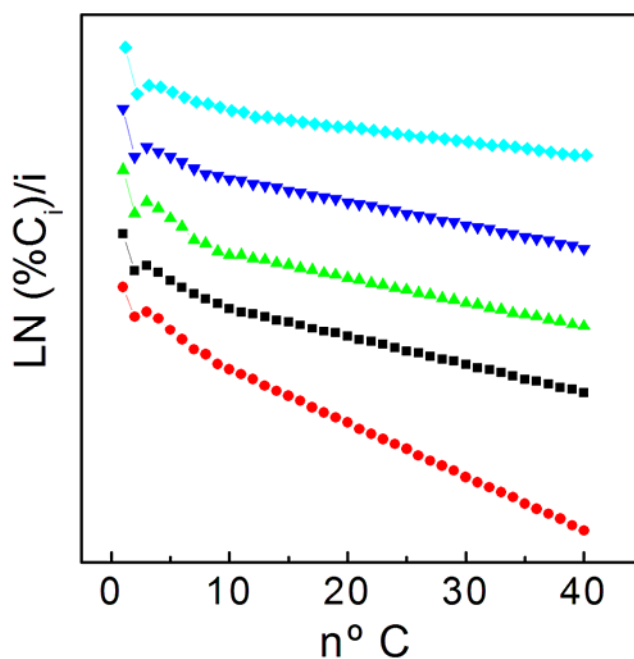


Figura 4-23. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores mesoporosos y de referencia: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4), (▼) Co/SB15, (◆) Co/Si.

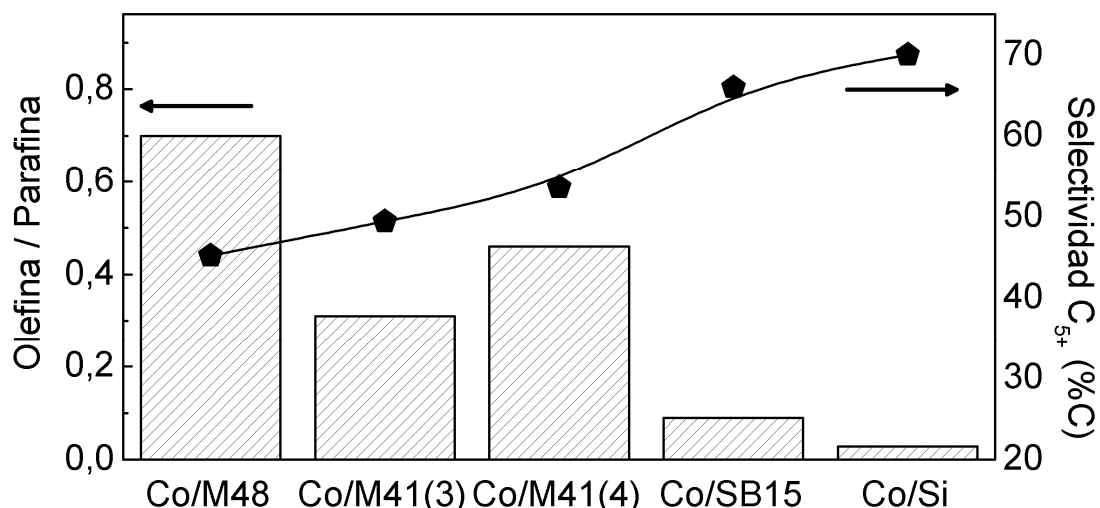


Figura 4-24. Relación olefina/parafina y selectividad a la fracción C₅₊ de hidrocarburos para los catalizadores mesoporosos y de referencia.

De acuerdo con los resultados catalíticos obtenidos y la caracterización físico-química de los catalizadores, se observa que la selectividad a CH₄ e hidrocarburos ligeros (C₂-C₄) disminuye al aumentar el tamaño (Tabla 4-5) y la reducibilidad de las partículas de Co₃O₄ soportadas (Tabla 4-6). Este efecto también ha sido descrito por diversos autores en la bibliografía (26, 27, 28, 29, 39, 38, 47, 59). Iglesia y col. (26, 27, 47) han propuesto, además, que la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas juega un papel fundamental en la selectividad a hidrocarburos pesados de los catalizadores de FT. De acuerdo con estos autores, en los catalizadores con una elevada densidad de centros activos y propiedades texturales que dificulten la difusividad de los productos (en especial de las α -olefinas), se favorece la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas, lo que crea nuevas cadenas en crecimiento sobre la superficie del catalizador y aumenta su selectividad a hidrocarburos pesados.

El catalizador Co/M48 presenta una selectividad a olefinas (fundamentalmente α -olefinas) muy superior a la del resto de catalizadores de la serie. Esto sugiere que su estructura porosa tridireccional podría facilitar la difusión de productos, disminuyendo por lo tanto, su tiempo medio de residencia en el interior de los poros del catalizador. Esto produciría una disminución de la velocidad de readsorción de α -olefinas y un incremento de su concentración en la corriente de productos, como de hecho se ha observado experimentalmente. Además, la baja selectividad a hidrocarburos pesados de este catalizador es consistente con los resultados obtenidos por Iglesia y col. (26, 27,

47). Por el contrario, el pequeño diámetro de poro (3,2 nm) de la estructura mesoporosa monodireccional del catalizador Co/M41(3), favorece probablemente la readsorción de α -olefinas, lo que puede explicar su baja selectividad a estos productos y su mayor selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos, con respecto al catalizador Co/M48 con similar dispersión metálica y grado de reducción.

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en esta serie de catalizadores, los factores que determinan la selectividad a hidrocarburos pesados son el grado de reducción de los catalizadores, que aumenta al disminuir la dispersión metálica, y la velocidad de la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas. La relación observada entre la reducibilidad y la selectividad a hidrocarburos pesados, CO_2 y compuestos oxigenados en los catalizadores de esta serie, indica que la presencia de especies oxidadas de cobalto en cantidades elevadas influye (como si se tratase de un promotor) en las propiedades catalíticas de las partículas de cobalto reducidas. En esta línea Ernst. y col. (29), han observado también que la presencia de óxidos de cobalto en las partículas (parcialmente) reducidas favorece la selectividad a hidrocarburos ligeros. Lapidus y col. (60) observaron en catalizadores Co/SiO₂ una disminución de la selectividad a hidrocarburos pesados al disminuir el grado de reducción. Estos autores propusieron la existencia de centros activos selectivos a CH₄ (e hidrocarburos ligeros) y centros activos selectivos al resto de hidrocarburos de mayor peso molecular, cuya proporción se incrementa con respecto a los primeros, al aumentar la reducibilidad de las partículas de cobalto.

Como se sabe, la 1^a etapa del proceso de hidrogenación de CO es la adsorción disociativa del CO sobre la superficie del cobalto (58, 61, 62). Para que ésta tenga lugar, los átomos de cobalto metálico deben ser capaces de retrodonar electrones de sus orbitales 'd' al orbital antienlazante $2\pi^*$ del CO, como se ha explicado en el apartado 1.3 de la introducción de la memoria. Una vez se ha disociado el CO, la carga de la especie de carbón activa formada queda estabilizada en el átomo de cobalto sobre el que se encuentra. Así, cuanto mayor sea la capacidad del átomo de cobalto para estabilizar esta carga, mayor será el tiempo de residencia de esta especie, mayor será el número de especies monoméricas -CH₂- incorporadas a éste y, finalmente, mayor será también el peso molecular del hidrocarburo formado. Por lo tanto, la capacidad para compartir electrones de los átomos de cobalto metálico en la superficie de las partículas de este

metal (es decir, las propiedades electrónicas de los centros activos), juega un papel fundamental en la actividad y la selectividad de los catalizadores de FT.

Por otra parte, como hemos visto, el grado de reducción de los catalizadores mesoporosos determinado por TPR disminuye cuanto menor es el tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 . Con respecto al catalizador Co/Si, el grado de reducción de los catalizadores mesoporosos es relativamente bajo (variando del 40% al 78%) por lo que, en la superficie de estos catalizadores habrá partículas totalmente reducidas (las más grandes), parcialmente reducidas y, probablemente, partículas de óxido de cobalto (CoO) y de silicato de cobalto, formado por reacción entre las partículas de CoO más pequeñas y el soporte (29).

Estos resultados permiten plantear dos hipótesis para explicar la influencia de las especies oxidadas de cobalto en la selectividad de los catalizadores de FT. Por una parte, es posible que las especies de cobalto oxidadas interactúen con las partículas de cobalto reducidas, y disminuyan su capacidad para retrodonar electrones a las especies adsorbidas sobre éstas. Si esto es así, cabría esperar que la superficie metálica de las partículas de cobalto parcialmente reducidas tuviese menor capacidad para disociar las especies de CO activas y para estabilizar la especies intermedias $^*\text{C}_x\text{H}_y$, tanto si provienen de la polimerización superficial de especies monoméricas como si provienen de la readsorción de α -olefinas. Por lo tanto, aumentaría la cantidad de CO adsorbido de forma no disociativa sobre la superficie del catalizador, lo que favorecería la selectividad a compuestos oxigenados y la reacción de desplazamiento de agua, aumentando la selectividad a CO_2 . Asimismo, también se produciría una disminución de la cantidad de especies $^*\text{C}_x\text{H}_y$ sobre la superficie de las partículas de cobalto metálico, lo que favorecería la selectividad a hidrocarburos de cadena corta (63). De acuerdo con esta primera hipótesis, las partículas de CoO actuarían a nivel electrónico sobre las partículas de Co^0 .

Por otra parte, se sabe que las partículas de CoO adsorben moléculas de CO aunque no son capaces de disociarlas (). Por ello, la presencia de estas partículas sobre la superficie del catalizador, podría favorecer la reacción entre cadenas de hidrocarburos en crecimiento sobre partículas de cobalto reducido, y moléculas de CO adsorbidas sobre partículas de CoO muy próximas a éstas. Si esto es así, se produciría un aumento de la concentración de moléculas de CO adsorbido sobre las partículas de cobalto metálico, favoreciendo la selectividad a alcoholes y CO_2 , y disminuyendo la

selectividad a hidrocarburos pesados, como ocurre en la hipótesis anterior. Esta segunda hipótesis plantea que las partículas de CoO actúen a nivel cinético, favoreciendo la reacción de inserción de CO frente a la reacción de formación de unidades monoméricas y de polimerización superficial para formar hidrocarburos pesados.

En conclusión, mediante difracción de rayos X, TEM y TPR, se ha observado que los catalizadores de cobalto soportado sobre materiales mesoporosos poseen una mayor dispersión metálica, y una menor reducibilidad con respecto al catalizador de referencia Co/Si soportado sobre SiO₂ amorfa. El menor tamaño de las partículas de cobalto y su inclusión en los canales mesoporosos del soporte, mejora la actividad intrínseca (TOF) de sus centros activos, lo que sugiere que los soportes mesoporosos podrían promover la formación preferencial de una de las fases del cobalto metálico o favorecer una determinada morfología de partícula de modo que exista una orientación preferencial de determinados planos cristalográficos. Por otra parte, la selectividad a los distintos productos depende básicamente de la reducibilidad de las partículas de cobalto, de modo que los catalizadores con mayores grados de reducción son los más selectivos a hidrocarburos pesados y los menos selectivos a olefinas, productos oxigenados y CO₂.

Todos los catalizadores mesoporosos son más activos que el catalizador Co/Si de referencia, siendo el catalizador Co/SB15 el que muestra la mayor conversión de CO de toda la serie ensayada, una buena estabilidad frente a la desactivación y, además, una selectividad a hidrocarburos pesados elevada. Por todo ello, los catalizadores basados en SBA-15 serán objeto de un estudio más detallado en un capítulo posterior de esta memoria.

4.2.1.4 Conclusiones

1) La utilización de materiales mesoporosos ordenados pura sílice como soportes para catalizadores de Fischer-Tropsch permite dispersar más eficazmente el cobalto comparado con una SiO₂ amorfa convencional.

2) La estructura de canales ordenada ejerce un efecto de confinamiento sobre las partículas de Co₃O₄, de modo que su tamaño medio disminuye cuanto menor es el diámetro de poro del material mesoporoso empleado como soporte. La dimensionalidad de la estructura mesoporosa no tiene un efecto apreciable sobre el tamaño de partícula del Co₃O₄.

3) El grado de reducción de las partículas de Co_3O_4 disminuye cuanto menor es su tamaño debido a un aumento de la interacción de las partículas de éstas. La dimensionalidad de la estructura mesoporosa tiene poca influencia en el grado de reducción de las partículas, cuyo valor viene determinado fundamentalmente por el tamaño de partícula.

4) Todos los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos muestran una mayor actividad inicial con respecto al catalizador de referencia Co/SiO_2 .

5) Todos los catalizadores de cobalto mesoporosos se desactivan parcialmente con el tiempo, especialmente durante las primeras horas de reacción. La desactivación inicial es mayor en los catalizadores con mayor dispersión de cobalto debido probablemente a la reoxidación y/o aglomeración de las partículas de cobalto más pequeñas.

6) En el estado pseudo-estacionario, todos los catalizadores mesoporosos muestran una actividad superior a la del catalizador Co/Si de referencia. El catalizador Co/SB15 es el más activo de la serie, con una actividad 2.2 veces mayor que el catalizador convencional Co/Si , y una selectividad a la fracción de hidrocarburos C_{5+} similar.

7) La selectividad a hidrocarburos pesados aumenta significativamente con el tamaño y la reducibilidad de las partículas de cobalto, mientras que el contenido de olefinas muestra la tendencia opuesta.

8) La selectividad a productos oxigenados es mayor para los catalizadores menos reducibles, lo que sugiere que la capacidad de disociación de los centros activos en las partículas parcialmente reducidas muy próximos o en contacto con las especies Co^{n+} de éstas, es menor con respecto a la de los centros activos en partículas muy reducibles.

9) El catalizador Co/M48 presenta una selectividad a olefinas muy superior al resto de catalizadores, probablemente debido a que su estructura tridireccional facilita la difusión de α -olefinas evitando su readsorción.

4.2.2 Influencia de la incorporación de metales en el material MCM-41

Como hemos visto, la utilización de materiales mesoporosos ordenados (MCM-41, MCM-48 y SBA-15) como soportes para catalizadores de cobalto, permite mejorar la dispersión de las partículas de óxido de cobalto con respecto al soporte SiO_2 convencional. No obstante, la disminución en el tamaño de partícula del Co_3O_4 produce también una disminución de su reducibilidad, lo que limita el número de centros activos del catalizador.

Con la finalidad de modificar la interacción de las partículas de óxido de cobalto soportadas y la superficie del material MCM-41, se han alterado sus propiedades físico-químicas superficiales incorporando un metal en la estructura de SiO_2 del material. Para ello, se han preparado materiales Me-M41 conteniendo Mn, Sn, Al, Ti, Zr, o Ce además de Si en su composición, tal como se describe en el apartado 3.2.2.1.3 de la memoria. En los siguientes apartados se describen las propiedades de estos materiales y la influencia de la presencia de los distintos metales incorporados en las paredes del material MCM-41 en las propiedades físico-químicas y catalíticas de las partículas de cobalto. La caracterización se ha llevado a cabo mediante adsorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD), reducción termoprogramada (TPR) y espectroscopía infrarroja combinada con la adsorción/desorción de piridina.

4.2.2.1 Estructura y propiedades texturales de los soportes

La incorporación de un heteroátomo metálico en la pared de los canales del material MCM-41 produce en algunos casos, una ligera alteración en el grado de ordenamiento de su estructura mesoporosa, como se deduce de los respectivos difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 4-25.

Este efecto es más significativo en las muestras con Al, Sn o Mn, en cuyos difractogramas resulta difícil distinguir las difracciones típicas de los planos (1,1,0), (2,0,0) y (2,1,0), característicos del material MCM-41. En publicaciones previas se han observado efectos similares para Al (64), Ti (65), Mn (66), Ce (67), Sn (68) y Zr (69).

En la Figura 4-26 se muestran las isotermas de adsorción de los distintos materiales Me-M41. En todos los casos se puede apreciar la forma típica de la isoterma de materiales mesoporosos (isoterma tipo IV) con una distribución estrecha de

diámetros de poro. No obstante, la incorporación de un metal en las paredes de los canales afecta sensiblemente a la estructura mesoporosa, observándose variaciones importantes de la cantidad de N_2 adsorbido dependiendo del metal incorporado.

Las principales propiedades texturales obtenidas del análisis de las isotermas de adsorción de N_2 y el contenido de metal incorporado en cada caso se incluyen en la Tabla 4-9. Como se puede ver, en general los valores de área superficial obtenidos fueron buenos comparados con los del material MCM-41 (pura sílice) de similar diámetro de poro. Dependiendo del metal incorporado, el diámetro de poro de las muestras obtenidas varió de 3,2 nm hasta 3,8 nm.

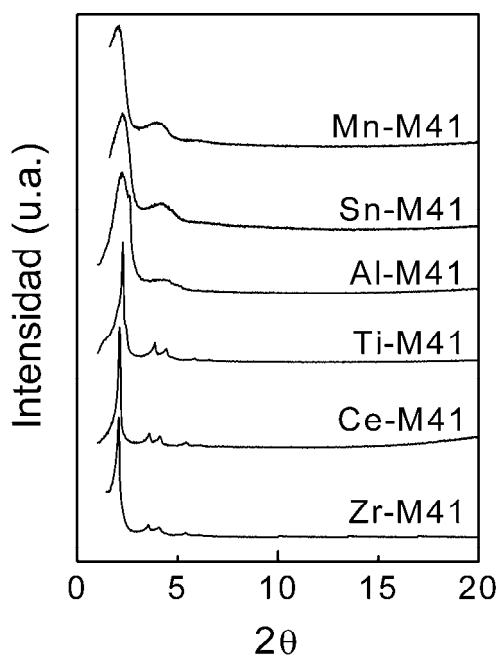


Figura 4-25. Difractogramas de rayos X de los materiales Me-M41 calcinados.

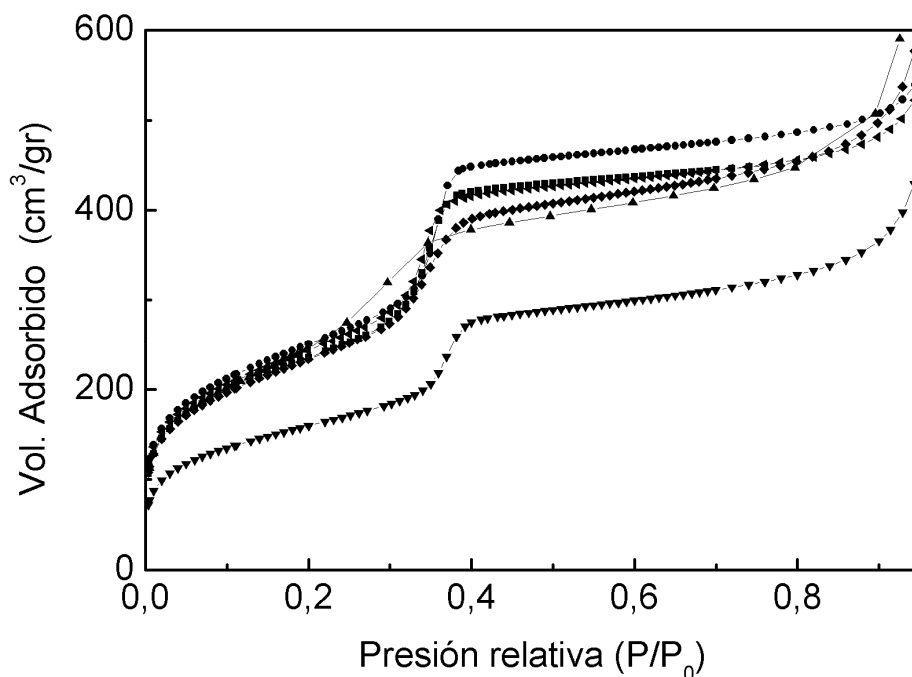


Figura 4-26. Isotermas de adsorción de N_2 para los materiales Me-M41, donde Me es en cada caso: (■) Ce, (●) Zr, (▲) Al, (▼) Mn, (◆) Sn, (▷) Ti.

Tabla 4-9. Propiedades texturales de los materiales mesoporosos Me-MCM-41.

| Muestra | % peso Me | Me/Si (at/at) | Área (m ² /gr) | V _{poro} (cm ³ /gr) | d _{poro} (nm) |
|---------|-----------|---------------|---------------------------|---|------------------------|
| Mn-M41 | 4,6 | 40 | 577 | 1,46 | 3,8 |
| Sn-M41 | 5,5 | 71 | 850 | 1,45 | 3,6 |
| Al-M41 | 4,0 | 22 | 922 | 1,05 | 3,2 |
| Ti-M41 | 6,0 | 25 | 886 | 1,01 | 3,6 |
| Ce-M41 | 2,4 | 202 | 854 | 1,07 | 3,6 |
| Zr-M41 | 4,5 | 68 | 908 | 1,28 | 3,6 |

El grado de incorporación del metal en el sólido fue bueno para la mayoría de los materiales sintetizados, puesto que para un contenido de metal nominal del 5% en peso, el contenido real de metal varía entre el 4% y el 6%. Sin embargo, en el caso del material Ce-M41 el grado de incorporación fue inferior al esperado.

Cabe comentar que la incorporación de Al en el material MCM-41 ha dado lugar a la aparición de centros ácidos Brönsted y Lewis, como se observa en el espectro de infrarrojo de la Figura 4-27. Como se observa, la mayor parte de los centros ácidos son de tipo Lewis (banda a 1450 cm⁻¹). La disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los centros Brönsted (a 1545 cm⁻¹) con la temperatura, indica que este tipo de centros son débiles. De hecho a la temperatura de desorción de 350 °C no se han observado centros Brönsted en este material.

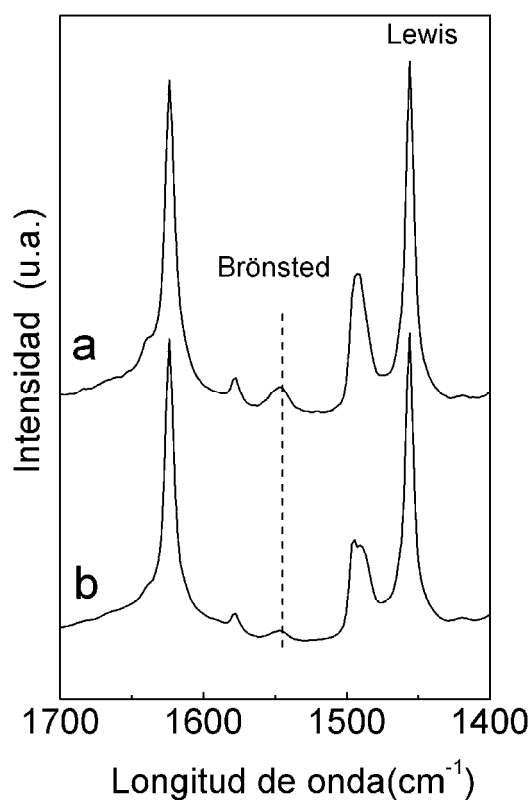


Figura 4-27. Espectro de IR de piridina del material Al-M41 a la temperatura de desorción de (a) 150 °C y (b) 250 °C.

4.2.2.2 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

A partir de los distintos soportes Me-M41 se prepararon los catalizadores de cobalto por impregnación con una disolución etanólica de nitrato de cobalto, secado y calcinación, como se describe en el apartado 3.3.1 del capítulo Procedimiento experimental. Puesto que los valores de área superficial y diámetro medio de poro del material M41(4) (MCM-41 pura sílice) son similares a los de la mayoría de materiales Me-M41, se ha incluido también el catalizador Co/M41(4) en algunas de las tablas y gráficas que a continuación se presentan, a efectos comparativos. De este modo se podrá estudiar con mayor facilidad la influencia del metal incorporado en el material Me-M41 sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de las partículas de cobalto soportadas en él, por comparación con el catalizador Co/M41(4).

Propiedades texturales

En la Figura 4-28 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ de los distintos catalizadores en su forma calcinada.

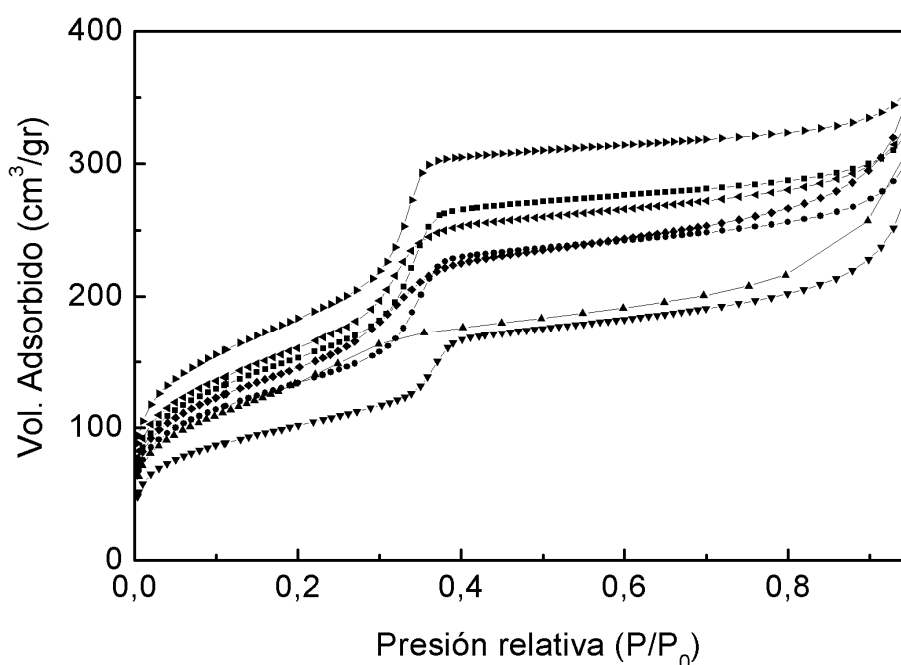


Figura 4-28: Isotermas de adsorción de de N₂ para los catalizadores Co/Me-M41, donde Me es en cada caso: (■) Ce, (●) Zr, (▲) Al, (▼) Mn, (◄) Sn y (►) Ti, y para el catalizador (◄) Co/M41(4) de referencia.

En todos los casos se puede observar la forma de la isoterma de los materiales mesoporosos de partida (Figura 4-26), lo que indica que la estructura no se deteriora significativamente debido a la incorporación del cobalto. No obstante, la cantidad de N₂ adsorbido en cada caso varía notablemente con respecto al del soporte respectivo, lo que es debido al efecto de dilución del soporte tras la incorporación del cobalto, como se ha visto en el apartado anterior.

La Tabla 4-10 muestra el contenido de cobalto de cada catalizador, las principales propiedades texturales, junto con el área corregida del soporte (teniendo en cuenta el efecto de dilución) y el porcentaje de pérdida de área del soporte de cada catalizador tras incorporar el cobalto. Los resultados obtenidos muestran importantes variaciones en la pérdida de área dependiendo del metal incorporado en la estructura mesoporosa. El catalizador Co/Al-M41 muestra la mayor pérdida de área, mientras que el catalizador Co/Zr-M41 presenta la menor disminución de área superficial tras la incorporación del cobalto. El resto de catalizadores muestran disminuciones del área superficial de entre el 12% y el 14%.

En general, todos los catalizadores presentan valores similares de área superficial (entre 500 m²/gr y 660 m²/gr) y diámetro medio de poro (entorno a 3,5 nm), a excepción del catalizador Co/Mn-M41 que muestra un área sensiblemente inferior a la del resto de catalizadores de la serie.

Tabla 4-10. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportados en materiales Me-M41.

| Catalizador | %Co (peso) | Área (m ² /gr) | V _{Poro} (cm ³ /gr) | d _{Poro} (nm) | Área _{soporte} (m ² /gr) | ΔÁrea(%) |
|-------------|------------|---------------------------|---|------------------------|--|----------|
| Co/M41(4) | 20,5 | 663 | 0,62 | 3,6 | 966 | 4,8 |
| Co/Al-M41 | 19,4 | 501 | 0,50 | 3,2 | 922 | 26,2 |
| Co/Mn-M41 | 18,3 | 367 | 0,96 | 3,8 | 577 | 15,3 |
| Co/Sn-M41 | 18,8 | 533 | 0,92 | 3,5 | 850 | 15,7 |
| Co/Zr-M41 | 19,1 | 626 | 0,82 | 3,6 | 908 | 6,8 |
| Co/Ce-M41 | 19,8 | 555 | 0,69 | 3,6 | 854 | 16,3 |
| Co/Ti-M41 | 16,4 | 586 | 0,77 | 3,5 | 886 | 14,8 |

Como ya se ha discutido en el apartado anterior, la disminución de área y volumen de poro tras la incorporación del cobalto. Está relacionada, al menos en parte, con el bloqueo de canales por partículas de Co_3O_4 situadas en el exterior de estos y al deterioro parcial de la estructura de canales mesoporosos del soporte.

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

Los difractogramas de rayos X de los distintos catalizadores Co/Me-M41 y del catalizador Co/M41(4) en su forma calcinada, se muestran en la Figura 4-29. Como se puede observar, en todos los casos las reflexiones obtenidas indican la formación de la estructura espinela Co_3O_4 como única fase cristalina (35, 36, 37, 38). La anchura de los picos de difracción indica que el óxido de cobalto está altamente disperso sobre los distintos soportes mesoporosos.

La estimación del tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 mediante difracción de rayos X se incluye en la Tabla 4-11. Los resultados obtenidos muestran una gran variación en el tamaño de partícula de Co_3O_4 (y por tanto, de la dispersión metálica), para los distintos catalizadores Co/Me-M41 de esta serie.

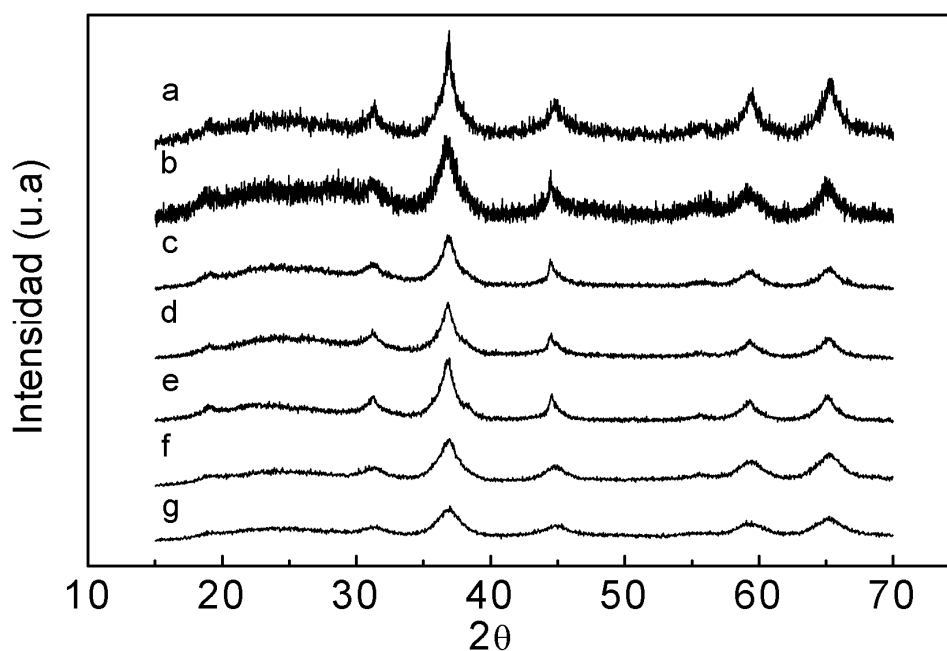


Figura 4-29. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/M41(4) y Co/Me-M41, donde Me es en cada caso: (b) Ce, (c) Zr, (d) Al, (e) Mn, (f) Sn y (g) Ti.

Tabla 4-11. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en Me-M41.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D [Co^0] % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Co/M41(4) | 8,4 | 15,8 |
| Co/Mn-M41 | 7,1 | 18,1 |
| Co/Zr-M41 | 6,5 | 19,7 |
| Co/Ce-M41 | 5,8 | 22,1 |
| Co/Sn-M41 | 5,6 | 22,9 |
| Co/Al-M41 | 6,0 | 21,4 |
| Co/Ti-M41 | 4,6 | 27,9 |

El tamaño medio de partícula de Co_3O_4 decrece para los catalizadores soportados sobre los materiales Me-M41 en el orden $\text{Mn} > \text{Zr} > \text{Al} > \text{Ce} > \text{Sn} > \text{Ti}$. De acuerdo con los resultados mostrados en el apartado 4.2.1, el diámetro medio de poro del soporte mesoporoso pura sílice determina en gran medida el tamaño medio de las partículas de cobalto. Sin embargo, en los catalizadores Co/Me-M41 los resultados indican que existe un efecto adicional.

En la Figura 4-30 se representa el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 de los catalizadores en función del diámetro medio de poro del respectivo soporte. Como se puede ver, excepto en el caso del catalizador Co/Al-M41, la incorporación de cualquiera de los metales empleados en las paredes de los canales mesoporosos del material MCM-41, favorece la formación de partículas de Co_3O_4 de menor tamaño con respecto a soportes mesoporosos pura sílice de similares propiedades texturales. El mayor efecto sobre el tamaño de partícula se observa para el catalizador Co/Ti-M41. Como se sabe, los catalizadores Co/ TiO_2 muestran elevadas dispersiones de cobalto debido a la mayor interacción Co-soporte (70), que evita la sinterización de las partículas de Co_3O_4 durante la calcinación de los soportes impregnados. Posiblemente, los valores de dispersión obtenidos en esta serie (excepto para el catalizador Co/Al-M41) son, de igual modo, consecuencia de una mayor interacción Co-soporte debido a la presencia de un metal en las paredes del soporte.

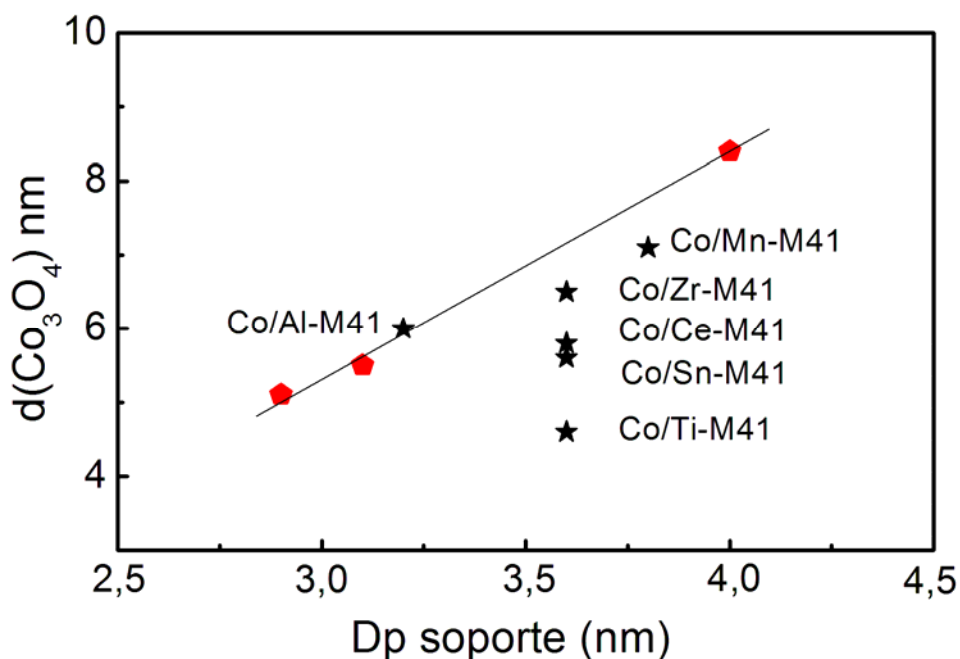


Figura 4-30. Tamaño medio de partícula de Co_3O_4 en función del diámetro medio de poro del soporte mesoporoso para los catalizadores soportados sobre materiales (●) M41 pura sílice y (★) Me-M41.

Algunos autores han observado efectos similares sobre el tamaño de partícula en catalizadores de cobalto soportados en SiO_2 que incorporan junto con el cobalto algún metal promotor como Zr (71) o Mn (72).

Cabe comentar que todos los catalizadores muestran un tamaño medio de partícula de Co_3O_4 algo superior al diámetro medio de poro del soporte correspondiente (ver Tabla 4-9). Esto indica que una parte del cobalto se encuentra en el exterior de los mesoporos formando partículas de mayor tamaño que, como ya se ha indicado, podrían bloquear el acceso a una fracción de los canales del material.

Reducibilidad de las partículas de cobalto

En la Figura 4-31 se muestran los perfiles obtenidos para los catalizadores Co/Me-M41, donde también se incluye la muestra CoM41(4) a efectos comparativos. Los perfiles de TPR obtenidos son muy complejos y presentan múltiples procesos de reducción en un amplio rango de temperaturas (de 300 °C a 900 °C). La forma del perfil de reducción en este rango de temperaturas varía significativamente dependiendo del metal incorporado en la estructura del soporte mesoporoso.

Todos los catalizadores muestran procesos de reducción a alta temperatura, lo que indica que poseen partículas de cobalto interaccionando intensamente con el soporte. En general, se observa una mayor proporción de éstos en los catalizadores Co/Me-M41 comparado con el catalizador Co/M41(4), lo que indica una mayor interacción cobalto-soporte en los primeros.

Los catalizadores Co/Zr-M41, Co/Ce-M41 y Co/Mn-M41 muestran, además, dos picos de reducción a temperaturas inferiores a 300 °C, que se corresponden con las dos etapas de reducción del Co_3O_4 a Co^0 . Este resultado revela la presencia en estos catalizadores de partículas de cobalto con una menor interacción con el soporte.

Sin embargo, los catalizadores Co/Al-M41, Co/Ti-M41 y Co/Sn-M41 muestran un único pico a temperaturas inferiores a 350 °C que se corresponde con la 1ª etapa de reducción (Co_3O_4 a CoO), lo que indica que la gran mayoría de las partículas soportadas interaccionan fuertemente con el soporte. Este resultado sugiere que la naturaleza del metal incorporado influye en la interacción Co-soporte y por lo tanto en la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas.

El grado de reducción de los catalizadores Co/Me-M41 se incluye en la Tabla 4-12. Todos ellos presentan grados de reducción inferiores al del catalizador Co/M41(4). De entre ellos, los catalizadores que contienen Zr, Mn y Sn son los que muestran (en este orden), los mayores grados de reducción (<50%), mientras que los de Al y Ti son los menos reducibles. La Figura 4-32 muestran el grado de reducción de los catalizadores Co/Me-M41 en función del tamaño medio de las partículas de óxido de cobalto, Co_3O_4 . Como se puede ver, el grado de reducción de todos los catalizadores disminuye al disminuir el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas.

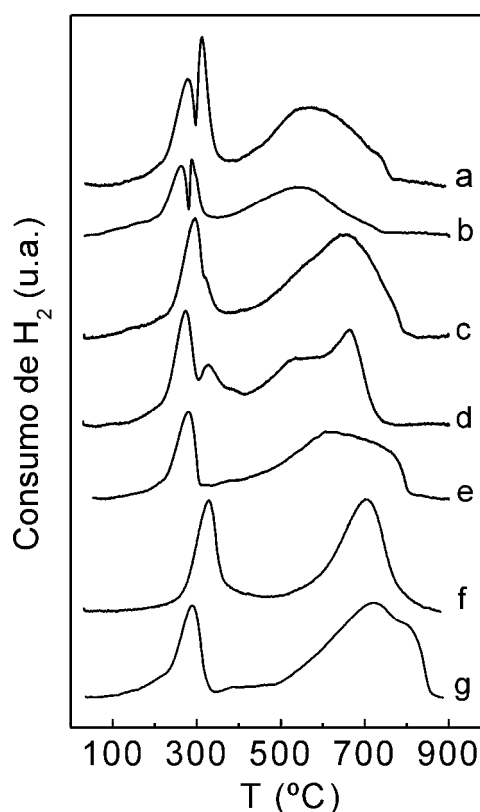


Figura 4-31. Perfiles de TPR de los catalizadores (a) Co/M41(4) y Co/Me-M41 donde Me es cada caso: (b) Zr, (c) Ce, (d) Mn, (e) Sn, (f) Al y (g) Ti.

Tabla 4-12. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados en materiales Me-M41.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/M41(4) | 67,6 |
| Co/Mn-M41 | 53,0 |
| Co/Zr-M41 | 54,9 |
| Co/Ce-M41 | 45,9 |
| Co/Sn-M41 | 51,0 |
| Co/Al-M41 | 37,3 |
| Co/Ti-M41 | 36,3 |

Por lo tanto, en general la presencia de los metales no tiene un efecto directo sobre la reducibilidad de las partículas de cobalto soportados sobre éstos.

En resumen, la incorporación de metales en el material MCM-41 vía síntesis ha producido una disminución del grado de ordenamiento del material mesoporoso resultante de acuerdo con las medidas de XRD obtenidas.

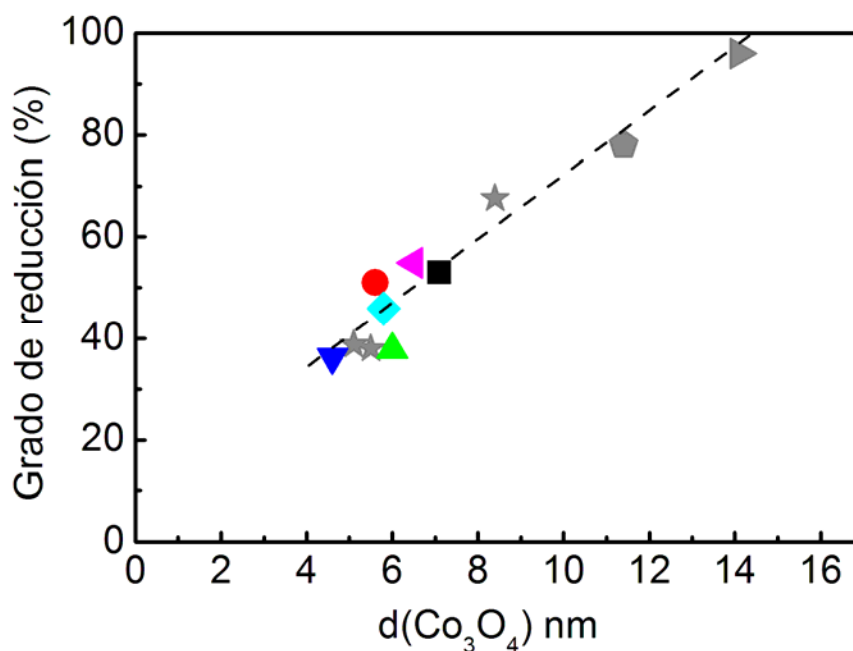


Figura 4-32. Grado de reducción de los catalizadores Co/Me-M41, donde Me es: (▼) Ti, (◆) Ce, (●) Sn, (■) Mn, (▲) Zr, (▲) Al, y de los catalizadores sobre materiales pura sílice (★) Co/M41S, (▲) Co/SB15, (▲) Co/Si, en función del diámetro de partícula.

A pesar de ello, todos los materiales Me-M41 presentan en general elevados valores de área y distribuciones estrechas de diámetro de poro. Por otra parte, los resultados obtenidos por XRD y TPR indican que la presencia de los metales en estos soportes favorece la formación de partículas de Co_3O_4 de menor tamaño y por ello menos reducibles. No obstante, al igual que en los catalizadores mesoporosos estudiados en el apartado anterior, el diámetro medio de partícula obtenido por XRD para los distintos catalizadores, sugiere la formación de partículas de Co_3O_4 relativamente pequeñas en el interior de los canales de los soportes mesoporosos, y de partículas de mayor tamaño en la superficie exterior éstos. Los perfiles de TPR obtenidos para los distintos catalizadores indican también la existencia de partículas de distintos tamaños cuyos procesos de reducción tienen lugar a mayores temperaturas cuanto mayor es su interacción con el soporte.

4.2.2.3 Resultados catalíticos

En la Figura 4-33 se muestra la evolución de la conversión en función del tiempo, para los distintos catalizadores de la serie y el catalizador Co/M41(4), a efectos comparativos. El catalizador Co/Sn-M41 se ha excluido de las distintas figuras y tablas de este apartado puesto que, sorprendentemente, mostró una actividad catalítica muy baja (< 2%). Este resultado indica que la presencia de Sn bloquea la capacidad de adsorción de CO e H_2 de las partículas de cobalto en este catalizador.

Como se puede observar, el resto de catalizadores ensayados se desactivan paulatinamente con el tiempo, si bien la velocidad de desactivación varía sensiblemente dependiendo del catalizador. En la Tabla 4-13 se muestran los valores de conversión inicial y final (en el régimen pseudo-estacionario), junto con la actividad intrínseca (TOF) extrapolada a tiempo cero de reacción, para evitar desviaciones debido a las distintas velocidades de desactivación de cada muestra.

En el estado pseudo-estacionario, los catalizadores más activos de esta serie son (en este orden) Co/Ce-M41, Co/M41(4) y Co/Zr-M41, mientras que los catalizadores Co/Al-M41 y Co/Ti-M41 muestra una actividad muy similar entre sí y ligeramente inferior a la del catalizador Co/Zr-M41. El catalizador Co/Mn-M41 muestra la menor actividad de todos los catalizadores de la serie.

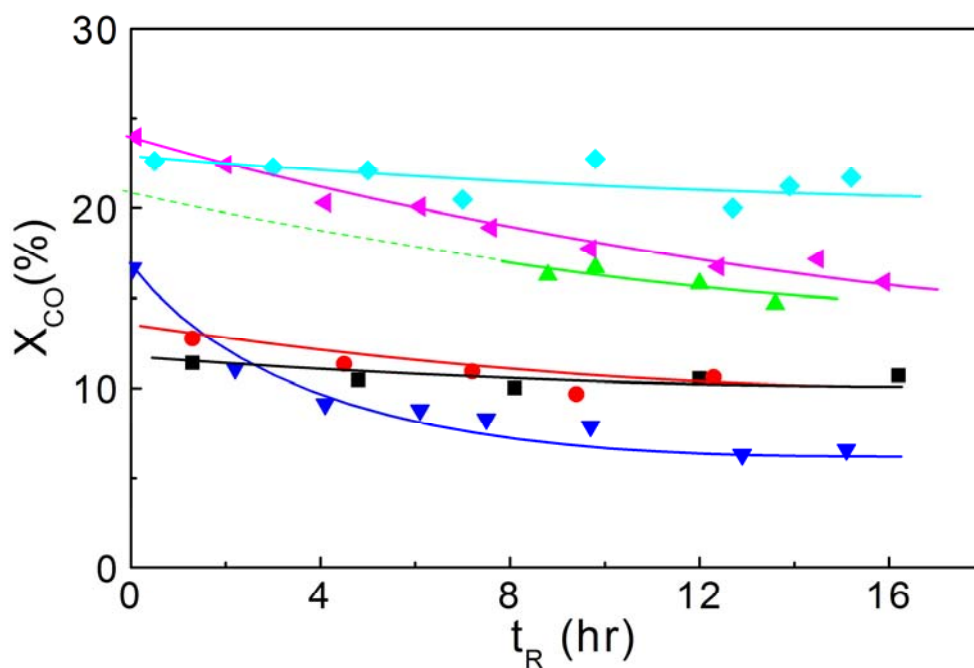


Figura 4-33. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (◀) Co/M41(4) y catalizadores Co/Me-M41 donde Me es: (●) Ti, (◆) Ce, (■) Al, (▲) Zr (▼) Mn.

Los catalizadores Co/Al-M41, Co/Ti-M41 y Co/Ce-M41 muestran una excelente resistencia a la desactivación, mientras que la muestra Co/Mn-M41 muestra una rápida desactivación, especialmente durante las 4 primeras horas de reacción. Asimismo, el catalizador Co/M41(4) muestra una velocidad de desactivación prácticamente constante, hasta que tras 12 horas de reacción se suaviza sensiblemente y tiende a estabilizarse. En el caso del catalizador Co/Zr-M41 no se pudieron registrar las primeras horas de reacción debido a problemas técnicos, por lo que no se muestra en la tabla los valores iniciales de conversión y TOF.

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos, la incorporación de Al, Ce o Ti mejora la estabilidad de los centros activos de los catalizadores, mientras que la presencia de Mn, sin embargo, tiene el efecto contrario y muestra el mayor porcentaje de desactivación tras 15 horas de reacción, debido sobre todo a la rápida desactivación inicial. El catalizador Co/Al-M41 es el que menos se desactiva tras aproximadamente 16 horas de reacción. La mejora de la estabilidad de los catalizadores frente a la desactivación es especialmente destacable en el caso del catalizador Co/Ce-M41 ya que junto con el catalizador Co/M41(4), muestra la mayor actividad inicial.

Tabla 4-13. Actividad de los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos Me-MCM-41

| Catalizador | X_{CO} (%mol), hr | | $\Delta(X_{CO})$, % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|-------------|---------------------|-------|----------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| Co/M41(4) | 24,0 | 15,9 | 33,7 | 3,3 |
| Co/Mn-M41 | 16,6 | 6,5 | 60,8 | 2,8 |
| Co/Al-M41 | 11,4 | 10,5 | 7,9 | 2,4 |
| Co/Ti-M41 | 12,8 | 9,5 | 25,8 | 2,5 |
| Co/Ce-M41 | 22,6 | 19,8 | 12,4 | 3,4 |
| Co/Zr-M41 | -- | 13,6 | -- | -- |

Sin embargo, a diferencia de éste, tras 15 horas de reacción el catalizador Co/Ce-M41 conserva la mayor parte de su actividad inicial y muestra el mayor valor de conversión de CO de todos los catalizadores de esta serie, como ya se ha comentado.

En el apartado 4.2.1 se ha sugerido que la aglomeración y/o reoxidación de partículas de cobalto, es probablemente el origen de la desactivación de los catalizadores con mayor dispersión metálica y bajo grado de reducción. No obstante, en la serie de catalizadores Co/Me-M41 no se observa una correlación entre el tamaño de partícula (o dispersión metálica), el grado de reducción y la desactivación del catalizador. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que las diferencias en las velocidades de desactivación se deben a la presencia del metal que en cada caso se ha incorporado en la estructura del soporte.

En el catalizador Co/Ce-M41, la mejora de la estabilidad de las partículas de Co frente a la reoxidación podría estar relacionado con las propiedades redox del Ce. Este metal posee la capacidad de oxidarse y reducirse fácilmente, pasando de su forma Ce³⁺ a su forma Ce⁴⁺, y ha sido descrito por diversos autores como una “bomba” de electrones (73). Por esto, se ha planteado la hipótesis de que el Ce evite la reoxidación de las partículas de cobalto más próximas, transfiriéndole electrones y actuando como ánodo de sacrificio frente a la desactivación por reoxidación. En el caso de los catalizadores Co/Al-M41 y Co/Ti-M41, la baja conversión de CO conlleva una baja presión parcial de H₂O en el medio de reacción, lo que podría inhibir el mecanismo de reoxidación de partículas de cobalto metálica incluso a pesar de su pequeño tamaño. El

comportamiento del catalizador Co/Mn-M41 indica que la presencia de Mn favorece la reoxidación de sus centros activos.

En el caso del catalizador Co/Zr-M41, la actividad (tras 8 horas de reacción) es ligeramente inferior a la de Co/M41(4), probablemente como consecuencia del descenso de reducibilidad, debido al menor tamaño de las partículas de Co_3O_4 en el catalizador. De acuerdo con diversos autores, el Zr mejora la reducibilidad y la dispersión del cobalto (74, 75). Sin embargo, en el caso del catalizador Co/Zr-M41, el efecto promotor no ha sido el esperado. Probablemente la oclusión del Zr en las paredes de los canales del material MCM-41 no le ha permitido interactuar con el cobalto del mismo modo que cuando se encuentra como partículas dispersas sobre la superficie del soporte.

Por otra parte, la actividad intrínseca (inicial) de los catalizadores Co/Me-M41 es similar a la del catalizador Co/M41(4). Esto indica que al tratarse de materiales mesoporosos ordenados de similar diámetro de poro, el efecto de ésta sobre la estructura de las partículas de cobalto (orientación de planos cristalográficos, formación de fases preferenciales, etc...) es probablemente similar en todos los casos. Las ligeras variaciones observadas sugieren que no existe un efecto apreciable sobre la capacidad de los centros Co^0_s para activar y disociar el CO, debido a la presencia metales en la estructura en el soporte de los catalizadores.

En la Tabla 4-14 se muestran los resultados selectividad en el periodo pseudo-estacionario alcanzado tras aproximadamente 16 horas de reacción.

Tabla 4-14. Resultados de actividad y selectividad para los catalizadores Co/Me-M41.

| Catalizador | X _{co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|------|------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | HC | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/M41(4) | 15,9 | 0,8 | 5,5 | 93,7 | 21,6 | 24,8 | 53,6 | 0,83 |
| Co/Mn-M41 | 6,5 | 1,5 | 1,1 | 97,4 | 21,4 | 37,3 | 41,3 | 0,82 |
| Co/Al-M41 | 10,5 | 4,8 | 7,3 | 87,9 | 35,1 | 33,0 | 31,8 | 0,72 |
| Co/Ti-M41 | 9,5 | 7,5 | 13,3 | 79,2 | 37,9 | 37,7 | 24,4 | 0,71 |
| Co/Ce-M41 | 19,8 | 0,7 | 6,9 | 92,4 | 22,8 | 31,1 | 46,1 | 0,82 |
| Co/Zr-M41 | 13,6 | 1,2 | 7,2 | 91,5 | 23,7 | 28,8 | 51,1 | 0,83 |

El catalizador Co/M41(4) es el más selectivo a hidrocarburos pesados y el menos selectivo a fracción C₂-C₄ de esta serie de catalizadores, siendo también uno de los catalizadores menos selectivos a metano, alcoholes y CO₂. Los catalizadores Co/Zr-M41 y Co/Ce-M41 muestran una selectividad a CO₂ y alcoholes similar a la del catalizador de referencia, mientras que su selectividad a hidrocarburos pesados (C₅₊) es menor y su selectividad a metano y a hidrocarburos C₂-C₄ es mayor. Por otra parte, el catalizador Co/Mn-M41 muestra la menor selectividad a metano y alcoholes de todos los catalizadores de esta serie, y una selectividad muy similar (entorno al 40%) a las fracciones C₂-C₄ y C₅₊ de hidrocarburos. Finalmente, los catalizadores Co/Al-M41 y Co/Ti-M41 son los más selectivos a metano, hidrocarburos C₂-C₄, alcoholes y CO₂, y los menos selectivos a hidrocarburos pesados.

En la Figura 4-34 se muestra la distribución de ASF para los distintos catalizadores ensayados. Los catalizadores Co/M41(4), Co/Zr-M41, Co/Ce-M41 y Co/Mn-M41 poseen las distribuciones de ASF con la pendiente menos pronunciada, es decir, con la mayor probabilidad de crecimiento de cadena, siendo los catalizadores Co/M41(4) y Co/Zr-M41 los que muestran la menor pendiente.

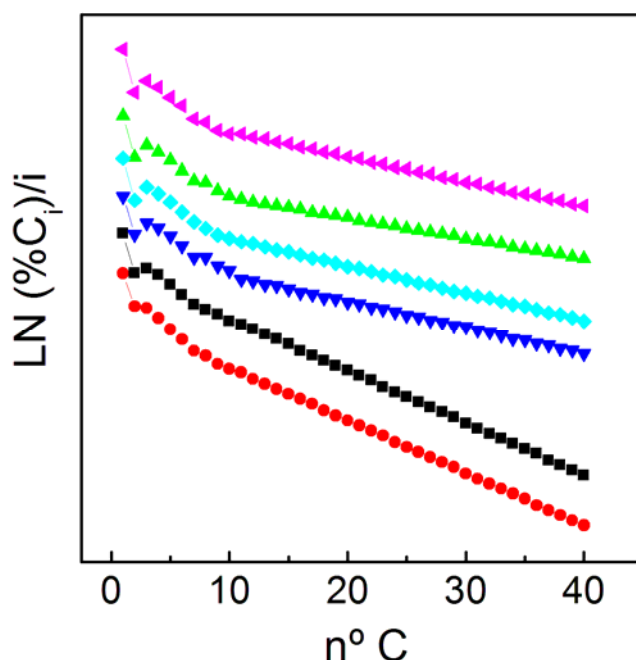


Figura 4-34. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores (◀) Co/M41(4) y catalizadores Co/Me-M41 donde Me es: (●) Ti, (◆) Ce, (■) Al, (▲) Zr (▼) Mn.

Sin embargo, los catalizadores Co/Al-M41 y Co/Ti-M41 poseen las mayores pendientes en la distribución de productos de ASF y, por lo tanto, los menores valores de probabilidad de crecimiento de cadena. La probabilidad de crecimiento de cadena (α) para los catalizadores de esta serie en el rango de hidrocarburos considerado (C_1 a C_{40}) se incluye en la Tabla 4-14. El valor de α varía en el mismo sentido que la selectividad a hidrocarburos pesados (C_{5+}).

En general, la selectividad a hidrocarburos pesados varía con el grado de reducción, de modo que los catalizadores Co/M41(4), Co/Zr-M41 con mayor grado de reducción, muestran los mayores valores de selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos, frente a los catalizadores Co/Al-M41 y Co/Ti-M41 que son los menos reducibles de la serie y los menos selectivos a hidrocarburos pesados.

Por otra parte, también se ha observado una variación significativa de la selectividad a olefinas dependiendo del catalizador. En la Figura 4-35 se muestra la selectividad a olefinas y a la fracción C_{5+} de hidrocarburos para esta serie de catalizadores. De acuerdo con la literatura, en general los catalizadores (con similar contenido de cobalto) más selectivos a hidrocarburos pesados muestran un menor contenido a olefinas. Sin embargo, esta relación no se cumple en la serie de catalizadores Co/Me-M41.

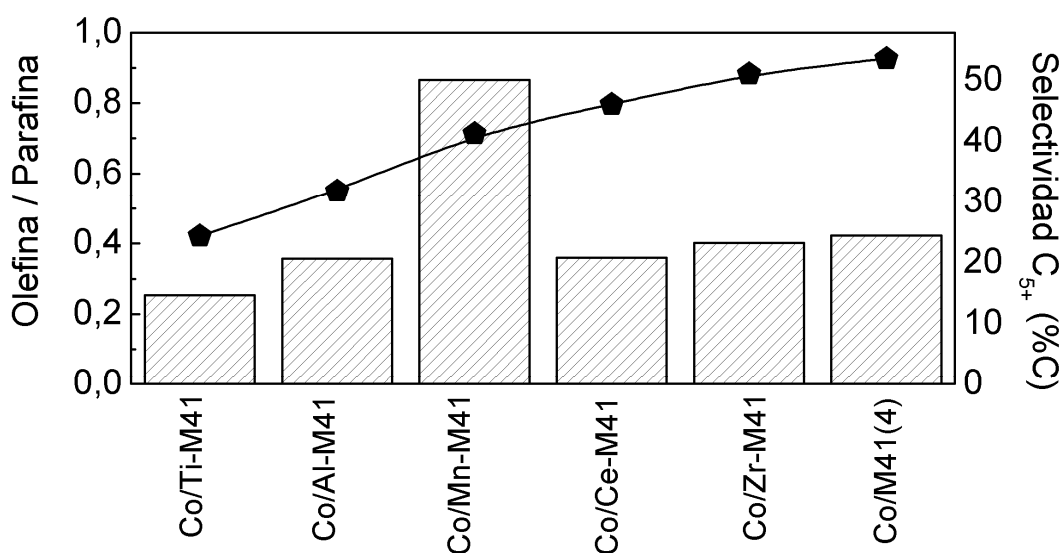


Figura 4-35. Relación olefina/parafina y selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos para los catalizadores mesoporosos Co/Me-M41 y Co/M41(4) de referencia.

Como se puede ver, en esta serie hay un aumento progresivo de la selectividad a olefinas en el orden Co/Ti-M41, Co/Al-M41 Co/Ce-M41, Co/Zr-M41, Co/M41 y Co/Mn-M41, independientemente de la selectividad a hidrocarburos pesados. El catalizador Co/Mn-M41 es, con diferencia, el más selectivo a olefinas. De acuerdo con algunos autores (72, 76), la presencia de Mn favorece la selectividad a olefinas de cadena corta (en el rango C₂-C₆). De acuerdo con los resultados obtenidos, el Mn podría inhibir la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas, lo que junto con el aumento de la selectividad a olefinas produciría también un descenso de la selectividad a hidrocarburos pesados.

Por otra parte, cabe destacar que en el catalizador Co/Al-M41 la proporción de olefinas internas en la fracción de hidrocarburos es muy superior (16% en base carbono) comparado con el resto de catalizadores de la serie (entre 1% y 2% en base de carbono). Este efecto puede explicarse por la presencia de centros ácidos Brønsted que dan lugar a reacciones de isomerización de doble enlace de las α -olefinas producidas en la SFT.

4.2.2.4 Conclusiones

1) La incorporación de metales en las paredes del material MCM-41 provoca una disminución del grado de ordenamiento de la estructura mesoporosa de canales, como se ha observado por XRD. A pesar de ello, todos los materiales Me-M41 presentan en general elevados valores de área y distribuciones estrechas de diámetro de poro.

2) La incorporación de metales en las paredes del material MCM-41 produce un incremento de la interacción entre el cobalto y el soporte que disminuye el tamaño medio de las partículas de Co₃O₄ y por tanto mejora la dispersión del cobalto.

3) El grado de reducción de las partículas de Co₃O₄ se ve ligeramente alterado por la presencia de los metales incorporados en la estructura de MCM-41, siendo el tamaño de partícula de Co₃O₄ lo que determinada principalmente su reducibilidad.

4) La incorporación de metales en la estructura mesoporosa del material MCM-41 no afecta a la actividad intrínseca de las partículas de cobalto en los catalizadores Co/Me-M41. Por lo tanto, la presencia de estos en el soporte mesoporoso no afecta a las propiedades electrónicas del cobalto incorporado.

5) Sin embargo, la presencia de Ce mejora la estabilidad de los centros activos, lo que probablemente está relacionado con la capacidad de este metal para ceder electrones. El Mn produce un efecto contrario y acelera la velocidad de desactivación.

6) El catalizador Co/Ce-M41 es el más activo de la serie tras 16 horas de reacción, mostrando un 30% más de actividad que el catalizador Co/M41(4).

7) En general, la selectividad a hidrocarburos pesados aumenta con el grado de reducción de los catalizadores, siendo las muestras Co/M41(4) y Co/Zr-M41 las más selectivas a la fracción C_{5+} de hidrocarburos. La presencia de Mn en las paredes del soporte mesoporoso aumenta la selectividad a olefinas de cadena corta.

9) El catalizador Co/Al-M41 posee una elevada selectividad a olefinas lineales internas debido a la presencia de centros ácidos Brønsted que promueven la isomerización de las α -olefinas.

10) Finalmente, el catalizador Co/Sn-M41 no muestra prácticamente actividad catalítica, lo que sugiere un bloqueo de los centros activos de las partículas de cobalto.

4.2.3 Influencia del Pt en el catalizador Co/Al-M41

Como hemos visto en el apartado anterior, la incorporación de metales en la estructura del material mesoporoso MCM-41 produce un incremento de la interacción entre el cobalto y el soporte. Como consecuencia, los catalizadores Co/Me-M41 muestran un descenso del tamaño y de la reducibilidad de sus partículas de Co_3O_4 , con respecto al catalizador soportado sobre MCM-41 pura sílice de similar diámetro medio de poro.

Por ello, se ha utilizado Pt como metal promotor con el objetivo de favorecer la reducción de las partículas más pequeñas de Co_3O_4 manteniendo la elevada dispersión que se ha observado en los catalizadores Co/Me-M41. El catalizador se ha preparado por coimpregnación de ambos metales sobre el soporte Al-M41, como se describe en el apartado 3.3.1 de la memoria. La caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante adsorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD) y reducción termoprogramada (TPR).

4.2.3.1 Propiedades físico-químicas del catalizador

Propiedades texturales

En la Figura 4-36 se muestran las isotermas de adsorción de los catalizadores Co/Al-M41 con y sin metal promotor. En ambos casos la forma de la isoterma es similar a la del material Al-M41 (Figura 4-26) aunque la cantidad de N₂ adsorbido en los catalizadores es menor. Este efecto es más acusado en el catalizador Co/Al-M41, cuya pendiente a la presión de condensación capilar es también menos pronunciada.

A partir del análisis de la isoterma de adsorción se han determinado el área superficial, el volumen de poro y el diámetro medio de poro que, junto con el contenido de Co y Pt, se incluyen en la Tabla 4-15. Teniendo en cuenta el contenido metálico de cada muestra se ha determinado la pérdida de área corrigiendo el efecto de dilución del soporte tras la incorporación del Co. Con respecto al soporte, la disminución de área es menor en el catalizador PtCo/Al-M41.

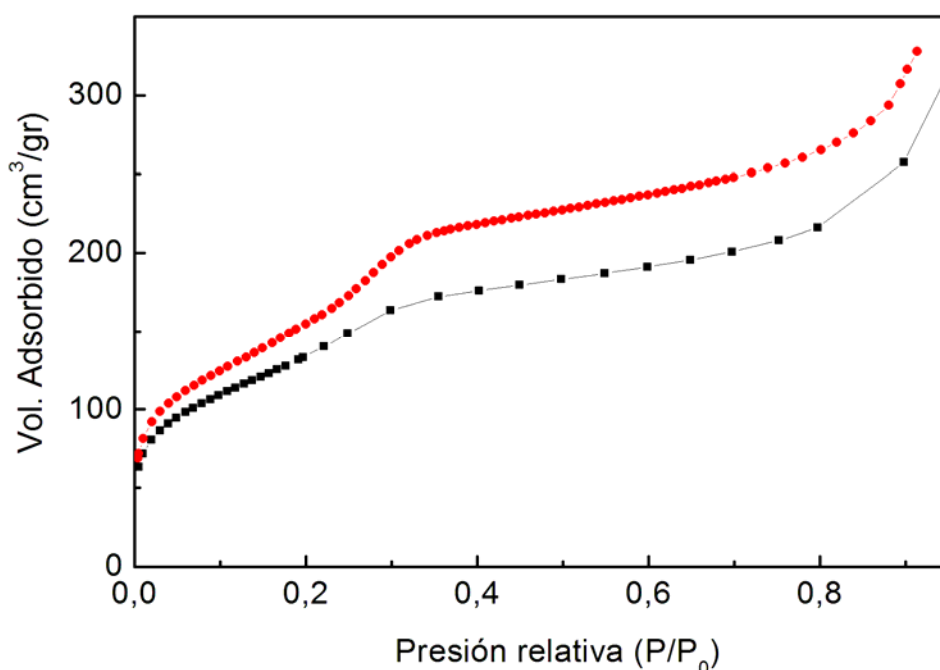


Figura 4-36. Isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores (■) Co/Al-M41 y (●) PtCo/Al-M41.

Tabla 4-15. Contenido metálico y principales propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre Al-M41.

| Catalizador | %Co (peso) | %Pt (peso) | Área (m ² /gr) | V _{Poros} (cm ³ /gr) | d _{Poros} (nm) | Área _{soporte} (m ² /gr) | ΔÁrea(%) |
|-------------|---------------|---------------|------------------------------|---|----------------------------|---|----------|
| Co/Al-M41 | 19,4 | -- | 501 | 0,95 | 3,2 | 681 | 26,2 |
| PtCo/Al-M41 | 20,5 | 0,5 | 587 | 1,01 | 3,2 | 808 | 12,3 |

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores PtCo/Al-M41 y Co/Al-M41 en su forma calcinada se muestran en la Figura 4-37. En ambos casos las reflexiones obtenidas indican la formación de la estructura espinela Co_3O_4 como única fase cristalina. La anchura de los picos de difracción indica que los cristales de Co_3O_4 poseen un gran número de defectos, lo que a su vez indica que el tamaño de las partículas de este óxido es pequeño.

La estimación del tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 y de la dispersión metálica del cobalto mediante difracción de rayos X se incluye en la Tabla 4-16.

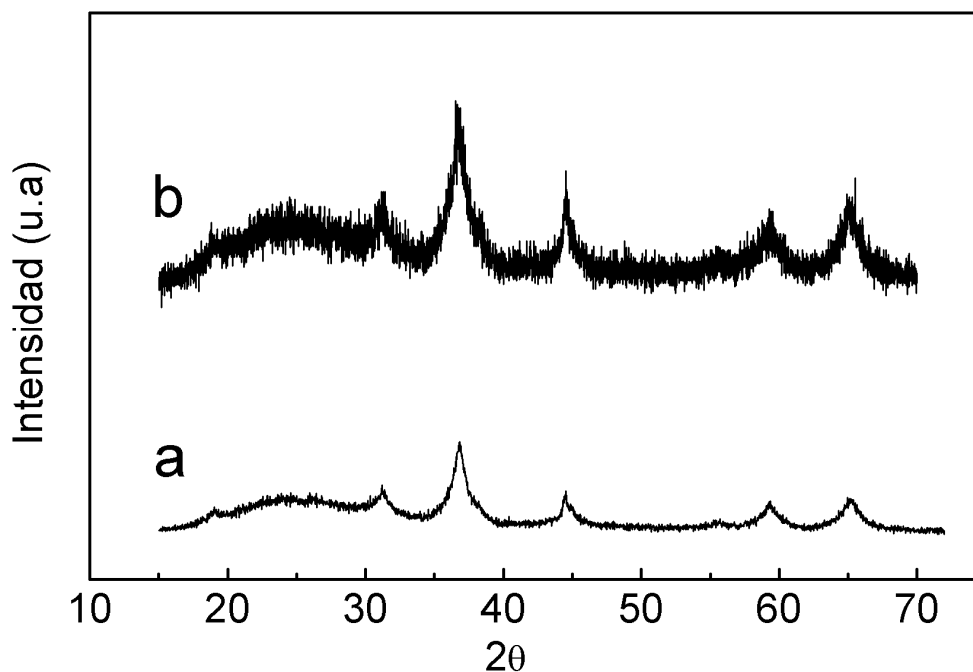


Figura 4-37. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/Al-M41 y (b) PtCo/Al-M41(4)

Tabla 4-16. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en Al-M41.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D [Co^0] % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Co/Al-M41 | 6,0 | 21,4 |
| PtCo/Al-M41 | 5,6 | 22,9 |

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de Pt no afecta significativamente al tamaño de las partículas de Co_3O_4 . Los dos catalizadores muestran un diámetro medio de la partícula de Co_3O_4 algo superior al diámetro medio de poro del soporte correspondiente (ver Tabla 4-9). Este resultado indica, como se ha visto en el apartado 4.2.1, que una parte del cobalto se encuentra en el exterior de los mesoporos formando partículas de mayor tamaño. Éstas bloquean el acceso a una parte de los canales de las partículas del soporte mesoporosos y producen la disminución de área observada (Tabla 4-15).

Reducibilidad de las partículas de cobalto

En la Figura 4-38 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores soportados sobre Al-M41 con y sin metal promotor. El perfil obtenido para el catalizador PtCo/Al-M41 muestra un drástico descenso de las temperaturas de reducción con respecto a Co/Al-M41.

La incorporación del Pt afecta a la temperatura de los dos picos de reducción observados en el catalizador Co/Al-M41. El pico a menor temperatura se corresponde con la reducción del Co_3O_4 a CoO, mientras que el pico a mayor temperatura representa la reducción de CoO altamente disperso e interaccionando fuertemente con el soporte. En el primer pico se observa un descenso de 137 °C con respecto a la temperatura de reducción en el catalizador sin Pt. La disminución de la temperatura de reducción de las especies de CoO altamente dispersas es aún más significativa. Así, el segundo pico de reducción en el catalizador Co/Al-M41 se observa en el perfil de TPR del catalizador PtCo/Al-M41, como un proceso de reducción de tres etapas representadas por un pico intenso y ancho cuya temperatura máxima es de 360 °C, y dos hombros a temperaturas de 290 °C, y 470 °C.

La drástica disminución de las temperaturas de reducción de ambos óxidos en el catalizador PtCo/Al-M41 es debida a la capacidad del Pt para activar las moléculas de hidrógeno (77, 78). Este efecto es conocido como “spillover” e implica la activación y difusión de moléculas de H₂ desde la superficie de las partículas de Pt, hasta la superficie del soporte (Al-M41) y de las partículas de Co₃O₄ y CoO donde produce la reducción de éstas.

El grado de reducción de los dos catalizadores se incluye en la Tabla 4-17. Como se puede ver, el incremento debido a la presencia de Pt es excepcional y refleja claramente el efecto observado cualitativamente en los perfiles de TPR.

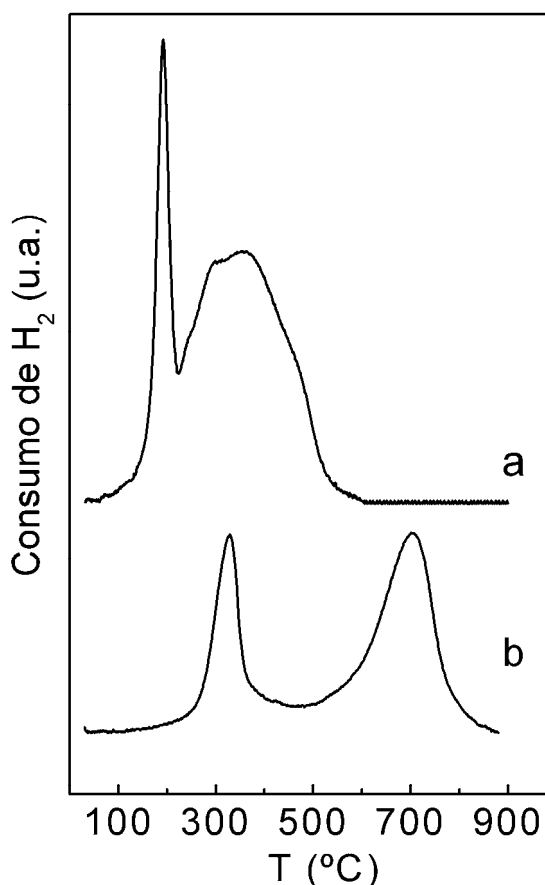


Figura 4-38. Perfil de TPR de los catalizadores (a) PtCo/Al-M41 y (b) Co/Al-M41.

Tabla 4-17. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados en Al-M41 con y sin metal promotor.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/Al-M41 | 58,9 |
| PtCo/Al-M41 | 96,3 |

4.2.3.2 Resultados catalíticos

En la Figura 4-39 se muestra la evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores Co/Al-M41 con y sin metal promotor. Ambos catalizadores muestran una excelente estabilidad frente a la desactivación en el periodo de tiempo ensayado.

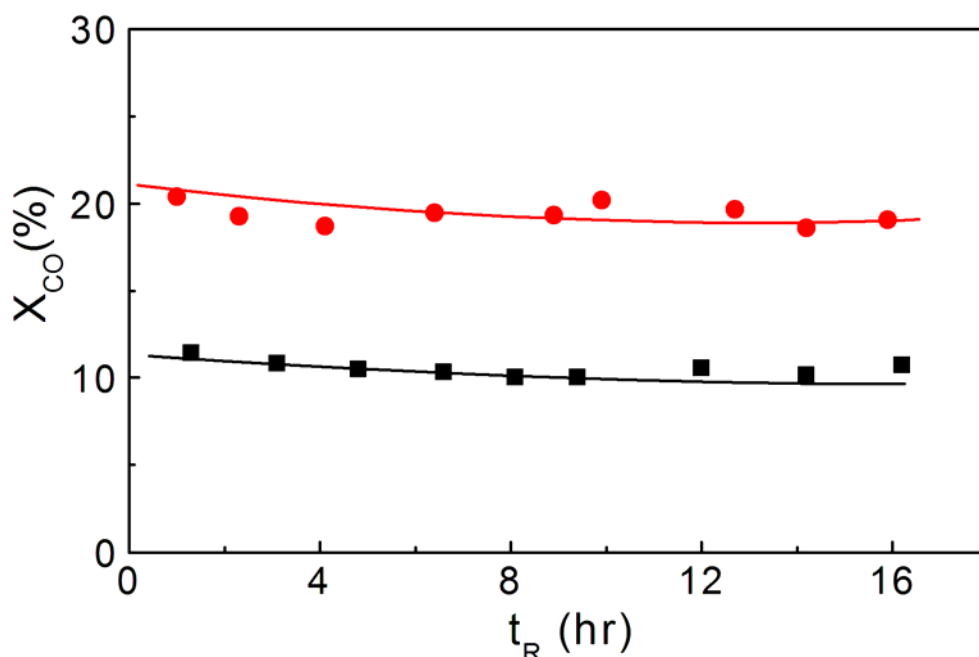


Figura 4-39. Conversión de CO con el tiempo para el catalizador (■) Co/Al-M41 y (●) PtCo/Al-M41.

La actividad del catalizador PtCo/Al-M41 es notablemente superior a la del catalizador Co/Al-M41 durante todo el experimento. En la Tabla 4-18 se muestran los valores de conversión de CO inicial y en el estado pseudo-estacionario, junto con el valor de la actividad intrínseca (TOF) de cada catalizador extrapolado a tiempo cero.

En el estado pseudo-estacionario de la reacción, el catalizador PtCo/Al-M41 muestra una conversión de CO 1,9 veces superior a la del catalizador sin metal promotor. De acuerdo con los resultados de caracterización, este incremento de la actividad es debido al aumento del número de centros activos en el catalizador PtCo/Al-M41, como consecuencia del drástico aumento de su grado de reducción (96,3%) frente al catalizador Co/Al-M41 (37,7%).

Tabla 4-18. Actividad de los catalizadores soportados sobre Al-M41 con y sin metal promotor

| Catalizador | X _{CO} (%mol), hr | | Δ(X _{CO}), % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|-------|------------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| Co/Al-M41 | 11,4 | 10,5 | 7,9 | 2,4 |
| PtCo/Al-M41 | 20,4 | 19,8 | 2,9 | 1,7 |

La actividad intrínseca de ambos catalizadores es muy similar, lo que indica que la presencia de Pt no modifica de forma apreciable las propiedades electrónicas de las partículas de cobalto, al menos en lo referente a la adsorción y disociación de las moléculas de CO sobre los centros activos.

En la Tabla 4-19 se muestran los valores de selectividad a hidrocarburos, junto con los valores de conversión, en el régimen pseudo estacionario de la reacción. La selectividad a CO₂, CH₄ e hidrocarburos C₂-C₄ del catalizador PtCo/Al-M41 es significativamente inferior con respecto al catalizador sin metal promotor. La selectividad a alcoholes es similar en ambos casos, mientras que la selectividad a hidrocarburos pesados es notablemente mayor en el catalizador con Pt.

La Figura 4-40 muestra la distribución de productos de ASF para ambos catalizadores. Como se puede ver, la pendiente de la representación (cuyo valor representa la probabilidad de crecimiento de cadena) es menor en el catalizador PtCo/Al-M41. El valor de la probabilidad de crecimiento de cadena (α) para ambos catalizadores se incluye en la Tabla 4-19. El valor de α es notablemente inferior en el catalizador sin metal promotor, como cabría esperar de acuerdo con los valores de selectividad obtenidos.

Por otra parte, cabe destacar que la concentración de olefinas en la fracción de hidrocarburos del catalizador PtCo/Al-M41 es muy similar a la del catalizador Co/Al-M41 (en ambos casos del 35% en base carbono). Este resultado indica que el “*spillover*” de H₂ no favorece la hidrogenación de especies intermedias de reacción adsorbidas sobre las partículas de cobalto.

Tabla 4-19. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores mesoporosos soportados sobre Al-M41 con y sin metal promotor.

| Catalizador | X _{co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|-----|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | HC | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/Al-M41 | 10,5 | 4,8 | 7,3 | 87,9 | 35,1 | 33,0 | 31,8 | 0,72 |
| PtCo/Al-M41 | 19,8 | 2,0 | 6,3 | 91,7 | 22,3 | 28,9 | 48,8 | 0,81 |

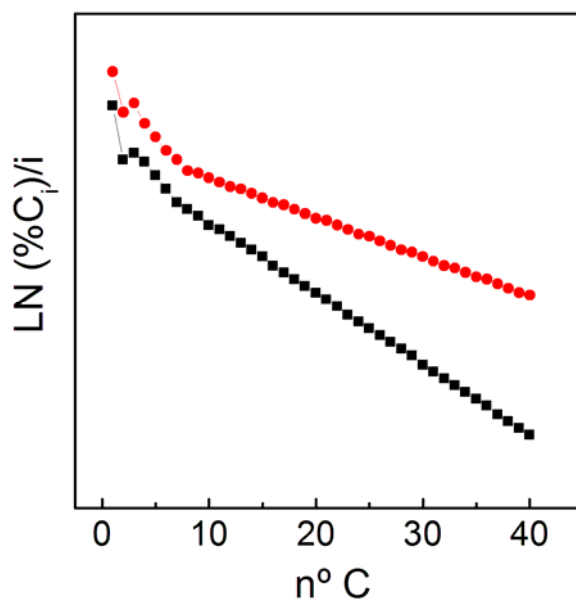


Figura 4-40. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores (●) PtCo/Al-M41 y (■) Co/Al-M41

4.2.3.3 Conclusiones

1) La presencia de Pt en el catalizador de cobalto soportado sobre Al-M41 mejora notablemente la reducibilidad y mejora ligeramente la dispersión de las partículas de cobalto soportadas con respecto al catalizador sin metal promotor.

2) La actividad intrínseca de ambos catalizadores para la SFT es similar, lo que indica que no hay efectos de tipo electrónico sobre las partículas de cobalto debido a la presencia de Pt.

3) Ambos catalizadores muestran una excelente resistencia a la desactivación.

4) La conversión de CO del catalizador con Pt es muy superior a la del catalizador sin metal promotor, debido al aumento del número de centros activos (Co_S^0) como consecuencia del incremento de la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas en PtCo/Al-M41.

5) En el catalizador con Pt, la selectividad a hidrocarburos pesados es mayor mientras que la selectividad a metano, hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y CO_2 es menor, como consecuencia del incremento de reducibilidad de las partículas de cobalto.

4.2.4 Catalizadores de cobalto soportado en SBA-15

Los mejores resultados de actividad y selectividad en la serie de catalizadores mesoporosos pura sílice con distinto diámetro de poro (apartado 4.2.1), se han obtenido para el catalizador soportado en el material SBA-15 (Co/SB15). Por este motivo se ha decidido investigar con mayor profundidad las posibilidades de este material como soporte para catalizadores de cobalto de FT.

En este apartado se investigará la influencia de diversos parámetros sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de las partículas de cobalto soportadas en el material SBA-15. En particular, se ha estudiado la influencia del contenido de cobalto, de la naturaleza de la sal precursora, de la adición de pequeñas cantidades de metales promotores y de las propiedades físico-químicas superficiales del soporte SBA-15 modificado mediante diversos tratamientos post-síntesis.

La caracterización físico-química incluye adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), reducción termoprogramada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y, en algunos casos, microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.4.1 Influencia del contenido de cobalto

La serie de catalizadores Co/SB15 con distinto contenido de cobalto se preparó por impregnación con nitrato de cobalto, empleando la cantidad adecuada de la sal precursora, para obtener catalizadores con un contenido de cobalto de aproximadamente el 10%, 20%, 30% y 40% en peso. Posteriormente, los catalizadores se calcinaron a 300 °C durante 10 horas, como se indica en el apartado 3.3.1 de la memoria.

4.2.4.1.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Propiedades texturales

En la Figura 4-41 se muestran las isotermas de adsorción de todos los catalizadores de esta serie y del soporte mesoporoso SB15, a efectos comparativos. La forma de las isotermas de adsorción es muy similar en todos los casos, mientras que la cantidad de N₂ adsorbido en los catalizadores es menor cuanto mayor es el contenido de cobalto.

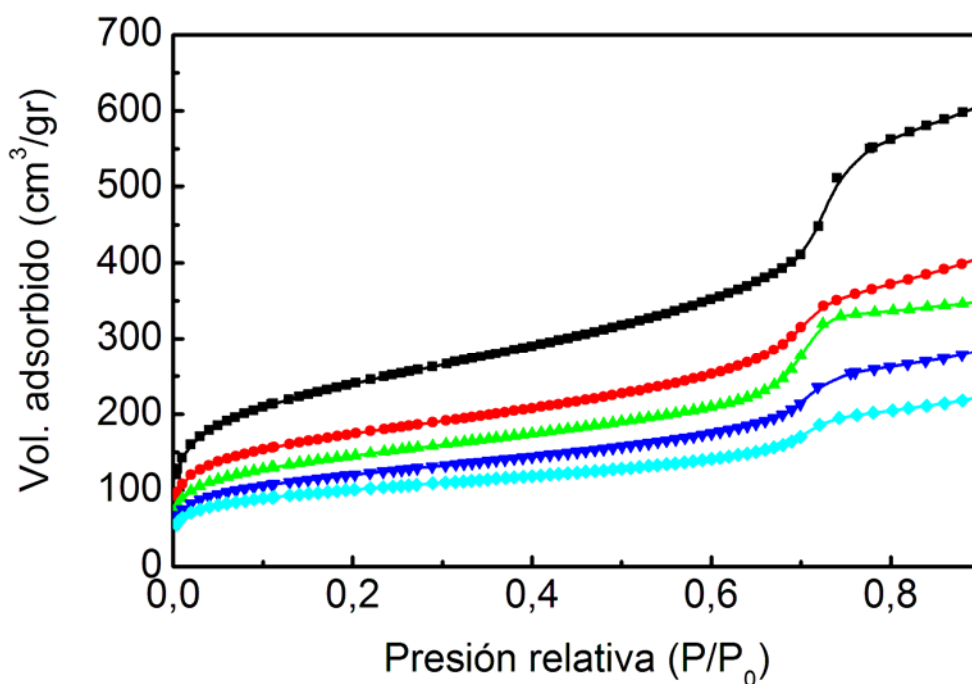


Figura 4-41. Isotermas de adsorción de N_2 del soporte mesoporoso (■) SB15 y los catalizadores (●) 10Co/SB15, (▲) Co/SB15, (▼) 30Co/SB15 y (◆) 40Co/SB15.

La Tabla 4-20 muestra los valores de área superficial, volumen y diámetro medio de poro, obtenidos a partir del análisis de las isotermas de adsorción. También se ha incluido el contenido de cobalto de cada catalizador, el área del soporte teniendo en cuenta el efecto de dilución y el porcentaje de pérdida área ($\% \Delta \text{Área}$) tras la incorporación del cobalto.

Tabla 4-20. Propiedades texturales del soporte SB15 y los catalizadores mesoporosos Co/SB15 con distinto contenido de cobalto.

| Catalizador | % Co (peso) | Área (m^2/gr) | V_{Poro} (cm^3/gr) | D_{Poro} (nm) | Área _{SB15} (m^2/gr) | $\Delta \text{Área}$ (%) |
|-------------|-------------|-------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| SB15 | -- | 842 | 1,18 | 9,4 | 842 | -- |
| 10Co/SB15 | 9,2 | 607 | 0,83 | 8,7 | 694 | 17,6 |
| Co/SB15 | 18,0 | 508 | 0,62 | 8,4 | 673 | 20,1 |
| 30Co/SB15 | 28,7 | 421 | 0,60 | 8,3 | 691 | 17,9 |
| 40Co/SB15 | 40,8 | 305 | 0,49 | 8,2 | 686 | 18,5 |

Todos los catalizadores muestran una pérdida de área de aproximadamente el 20% con respecto al soporte SB15, lo que indica que la estructura mesoporosa no se altera significativamente tras la incorporación del cobalto, incluso para contenidos elevados de éste. Por otra parte, al aumentar el contenido de cobalto se produce una disminución del diámetro medio de poro del catalizador con respecto al soporte SB15. Este efecto es debido probablemente al aumento del espesor de las paredes de los canales debido a la incorporación del cobalto sobre éstas. El hecho de que la pérdida de área sea muy similar en todos los catalizadores, mientras que el diámetro medio de poro disminuye al aumentar el contenido de cobalto, sugiere que en todos los casos al menos la mayor parte del cobalto incorporado se distribuye uniformemente por los distintos canales del material mesoporoso.

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

Los difractogramas de rayos X de los distintos catalizadores en su forma calcinada se muestran en la Figura 4-42. Como se puede ver, en todos los casos las reflexiones obtenidas indican la formación de la fase espinela Co_3O_4 .

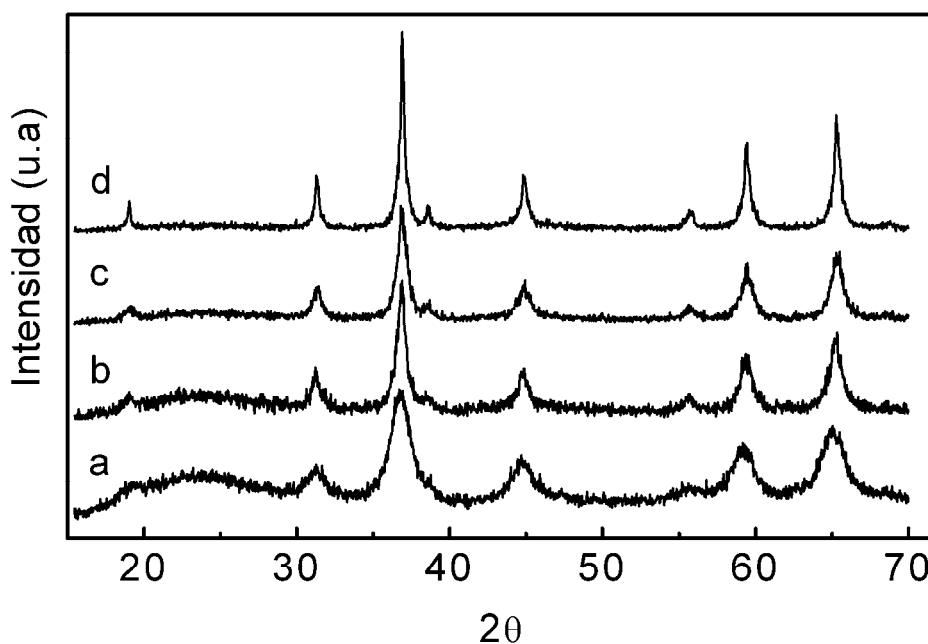


Figura 4-42. Difractogramas de rayos X de los catalizadores: (a) 10Co/SB15, (b) Co/SB15, (c) 30Co/SB15, (d) 40Co/SB15.

La mayor anchura de los picos de difracción en los catalizadores con menor contenido de cobalto, indica la formación de cristales de Co_3O_4 de menor tamaño.

El diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y la dispersión metálica del cobalto calculados a partir de los correspondientes difractogramas de rayos X, se muestran en la Tabla 4-21. Como se puede ver, el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 aumenta con el contenido de cobalto, mientras que lógicamente, la dispersión metálica sigue la tendencia opuesta.

Cabe destacar que el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 es mayor al diámetro medio de poro del soporte en todos los casos, salvo en el catalizador 10Co/SB15. Como se ha visto anteriormente (apartado 4.2.1), esto indica la formación de partículas de Co_3O_4 de gran tamaño en la superficie externa del soporte mesoporoso. Los resultados obtenidos indican que al aumentar el contenido de cobalto, probablemente aumenta la proporción de cobalto que queda sobre la superficie externa de las partículas del soporte. Así, al aumentar la proporción de partículas de Co_3O_4 grandes, aumenta el tamaño medio de cristal observado por difracción de rayos X.

Tabla 4-21. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en SB15.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D [Co^0] % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 10Co/SB15 | 6,2 | 20,5 |
| Co/SB15 | 11,4 | 11,2 |
| 30Co/SB15 | 13,8 | 9,3 |
| 40Co/SB15 | 17,6 | 7,3 |

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha investigado la naturaleza de las especies de cobalto en la superficie de los distintos catalizadores. En la Figura 4-43 se representan los espectros de la energía de enlace de la componente 2p del cobalto, para los distintos catalizadores mesoporosos en su forma calcinada.

Los catalizadores con un contenido de cobalto del 20% y 40% en peso, poseen la banda de energía de la componente $2p_{3/2}$ del cobalto a 780,5 eV. La posición de esta

banda y con la casi total ausencia del pico satélite (a aproximadamente 787 eV), es típica para las especies Co^{2+} y Co^{3+} de la fase espinela Co_3O_4 (79).

Por lo tanto, estos espectros indican que la fase mayoritaria sobre la superficie de los catalizadores calcinados con un contenido de cobalto igual o superior al 20%, es la espinela Co_3O_4 .

Sin embargo, en el catalizador 10Co/SB15, el máximo del pico de la componente $2p_{3/2}$ aparece desplazado a valores de energía mayores (781,8 eV), presentando además un hombro ancho a altos valores de energía de enlace y un pico satélite a 787 eV. La anchura a media altura de la señal $2p_{3/2}$ (4,3 eV) junto con la elevada intensidad del pico

satélite, sugieren la existencia de varias especies de cobalto (Co^{2+} y Co^{3+}) distintas. En efecto, la deconvolución del pico $2p_{3/2}$ muestra la presencia de bandas de energía a 780,5 eV atribuibles a Co_3O_4 (79), y a 782,4 eV atribuibles a especies Co^{2+} en simetría octaédrica típicas del CoO y Co_2SiO_4 . La relación de intensidades entre el pico satélite y el pico principal (0,85) indica que se trata de Co_2SiO_4 . El desplazamiento hacia mayores energías de enlace obtenido para el Co_2SiO_4 frente a los datos de la literatura, en torno a 781,3 eV, (80) puede atribuirse a su alta dispersión. Por otra parte, cabe señalar que la presencia de partículas de Co_3O_4 en el catalizador 10Co/SB15 se ha observado claramente por difracción de rayos X.

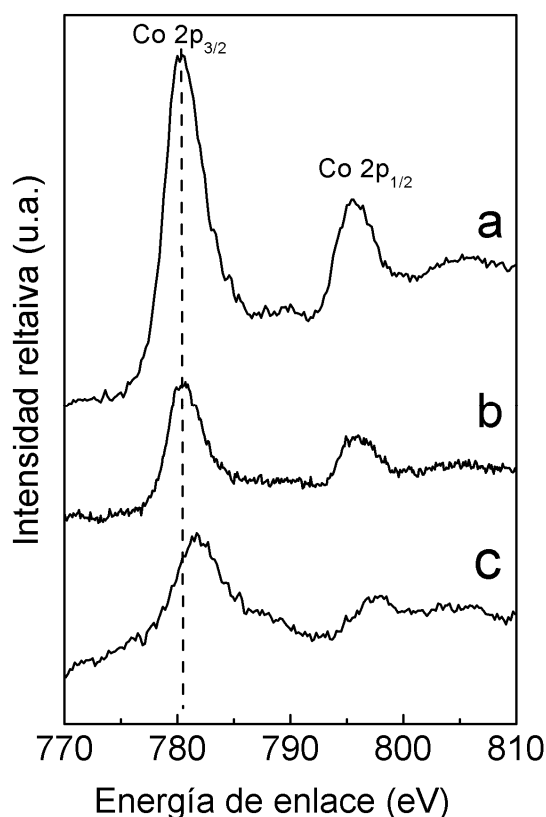


Figura 4-43. Espectro de XPS del Co^{2p} en catalizadores: (a) 40Co/SB15, (b) Co/SB15 y (c) 10Co/SB15.

Reducibilidad de las partículas de cobalto

Los experimentos de reducción termoprogramada muestran diferencias significativas en la reducibilidad de los distintos catalizadores Co/SB15, dependiendo

del contenido de cobalto. En la Figura 4-44 se muestran los perfiles de TPR correspondientes.

Los catalizadores Co/SB15, 30Co/SB15 y 40Co/SB15 muestran dos picos a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 350 °C), que se corresponden con las dos etapas de reducción del Co_3O_4 a Co^0 (35, 40, 41, 42). El pico entre 297 °C - 307 °C (dependiendo del catalizador) se corresponde con la reducción del Co_3O_4 a CoO , y el pico situado entre 317 °C - 337 °C representa la reducción del CoO a Co^0 . Por otra parte se observan también picos de reducción a temperaturas entre 377 °C y 627 °C, lo que indica la presencia de partículas de cobalto con una fuerte interacción Co-soporte.

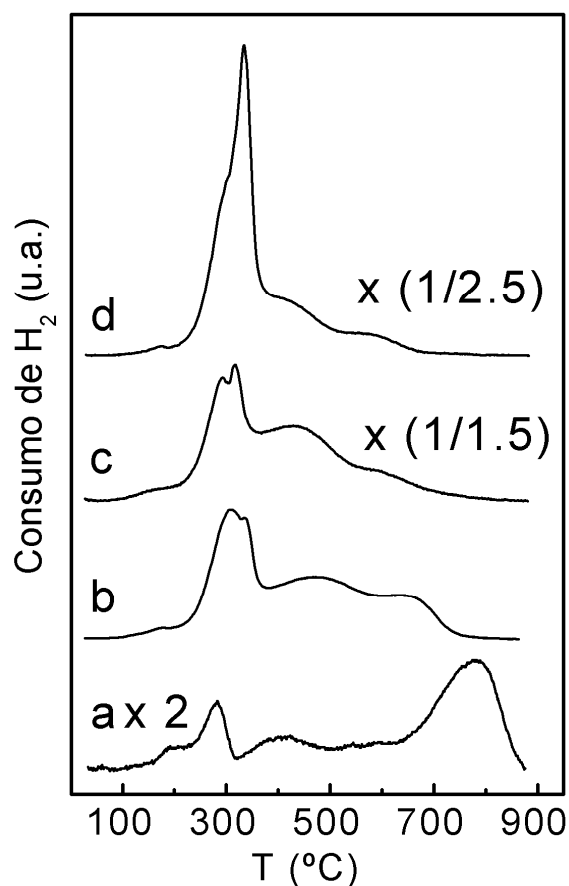


Figura 4-44. Perfil de temperatura de los catalizadores (a) 10Co/SB15, (b) Co/SB15, (c) 30Co/SB15, (d) 40Co/SB15.

De acuerdo con la estequiometría de la reducción, la relación entre los picos correspondientes a las dos etapas de reducción debe de ser aproximadamente igual a 3, lo que se cumple para el catalizador 40Co/SB15. Sin embargo, al disminuir el contenido de cobalto se observa una drástica disminución de la proporción entre estos dos picos, mientras que aumenta la proporción y temperatura de los picos situados entre 377 °C y 627 °C. Estos resultados sugieren que al disminuir el contenido de cobalto de estos catalizadores, aumenta la interacción de una fracción de las partículas de CoO procedentes de la reducción de Co_3O_4 , que entonces se reduce a mayor temperatura.

Por otra parte, a bajas temperaturas el catalizador 10Co/SB15 muestra un pequeño pico asimétrico (con un máximo en 287 °C), que probablemente se corresponde con la reducción de Co_3O_4 a CoO , y dos picos muy anchos entre 377 °C y 877 °C, que indica la presencia de especies de cobalto interaccionando intensamente con el soporte. A diferencia de los perfiles obtenidos en los catalizadores de mayor

contenido de cobalto, la proporción de partículas de cobalto reducidas a baja (287 °C) y alta (>377 °C) temperatura, indican que las partículas de cobalto reducidas a alta temperatura no provienen de la reducción del Co_3O_4 , sino que se trata de partículas de cobalto distintas. El pico más intenso del perfil de TPR se registra a una temperatura de 777 °C, lo que indica que podría tratarse de silicatos de cobalto, cuya presencia, de hecho, se ha detectado para esta muestra por XPS (Figura 4-43).

El grado de reducción de los catalizadores de esta serie se incluye en la Tabla 4-22. Los resultados obtenidos indican claramente que cuanto mayor es el contenido de cobalto, mayor es el grado de reducción de los catalizadores, reproduciendo la tendencia observada de forma cualitativa en los perfiles de TPR. Este efecto es más acusado entre las muestras con un contenido de cobalto entre el 10% y el 30% en peso, mientras que se suaviza notablemente para contenidos mayores de cobalto.

Para estudiar con mayor profundidad la naturaleza de las especies de cobalto tras la reducción de los catalizadores, se efectuaron varias medidas de XPS de muestras reducidas in-situ. El tratamiento de reducción utilizado previamente a la medida de XPS, es el mismo que el empleado en los experimentos catalíticos y en la determinación del grado de reducción. En la Figura 4-45 se muestran los espectros de XPS de los catalizadores de cobalto mesoporosos en su forma reducida. Como se puede apreciar, la muestra 10Co/SB15 presenta un comportamiento diferente al de las muestras de mayor contenido de cobalto. La complejidad de los espectros obtenidos indica la presencia de varias especies de cobalto.

Tabla 4-22. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| 10Co/SB15 | 51,6 |
| Co/SB15 | 78,2 |
| 30Co/SB15 | 91,3 |
| 40Co/SB15 | 91,8 |

La deconvolución de la componente $2p_{3/2}$ del catalizador 20Co/SB15 (Figura 4-46) muestra la presencia de especies de cobalto a 778,2 eV y a 781,1 eV, más un satélite a 784,2 eV con una relación de intensidad satélite/pico principal igual a 0,43. El pico a 778,2 eV es atribuible a cobalto metálico (81), mientras que el pico a 781,1 eV con su satélite puede asignarse a CoO (82). La banda de energía correspondiente al CoO aparece desplazada hacia mayores valores con respecto a la literatura, lo que se puede atribuir a efectos de relajación del átomo debido a un menor tamaño de partícula (83). Para el catalizador

40Co/SB15 se observa un comportamiento similar pero con un desplazamiento de la energía de enlace asignable al CoO menor, con respecto al catalizador 20Co/SB15. Por otro lado, la proporción relativa de cobalto metálico es mayor en la muestra 40Co/SB15 que en la muestra 20Co/SB15, lo que indica un mayor reducibilidad del óxido de cobalto a altos contenidos de éste metal en los catalizadores soportados sobre SBA-15.

En la muestra 10Co/SB15 la deconvolución de la componente $Co2p_{3/2}$ (Figura 4-46) revela la presencia de dos especies a 777,5 eV y 781,5 eV más un satélite a 784,9 eV con una relación satélite/pico principal de 0,80. En general, los desplazamientos de energía de enlace hacia mayores valores son debidos a efectos de relajación del átomo tras el efecto fotoeléctrico cuando el tamaño de partícula es pequeño, como se ha comentado anteriormente. No obstante, para tamaños de partícula por debajo de un valor crítico, predominan los efectos de estado inicial sobre el desplazamiento de la energía de enlace, los cuales están directamente relacionados con la densidad de carga electrónica (84). En estos casos, cabría esperar un desplazamiento hacia menores valores de energía de enlace debido a la alta contribución de átomos

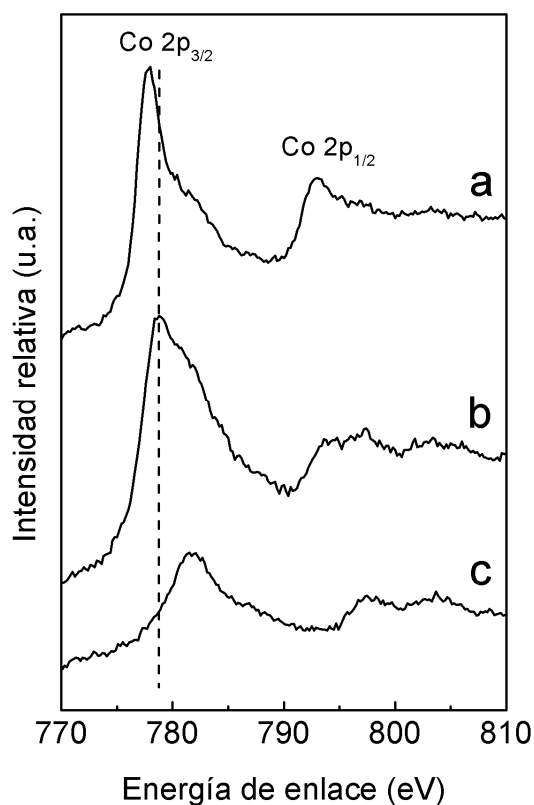


Figura 4-45. Espectros de XPS del Co^{2p} en los catalizadores (a) 40Co/SB15 (b) 20Co/SB15 y (c) 10Co/SB15.

metálicos superficiales, los cuales se caracterizan por su elevada insaturación. Por lo tanto, el desplazamiento de la energía de enlace hacia menores valores observado en el pico a 777,4 eV con respecto a la literatura ($778,0 \pm 0,2$ eV), puede relacionarse con un menor tamaño de la partícula de cobalto metálico (83). De hecho los resultados obtenidos por XRD indican que para la muestra 10Co/SB15 el tamaño medio de las partículas de cobalto soportados es inferior al del resto de catalizadores de esta serie con un mayor contenido de cobalto. Por otra parte, la componente a 781,5 eV puede atribuirse a Co_2SiO_4 (80) y/o CoO de tamaño de partícula pequeño. Sin embargo la relación satélite/pico principal (0,80) es inferior al que cabría esperar para un Co_2SiO_4 puro (0,85) (80), por lo que en este caso la contribución de CoO altamente disperso no puede descartarse.

Por lo tanto, en la superficie de los catalizadores reducidos se observa cobalto metálico y una proporción de especies parcialmente reducidas (CoO) que aumenta al disminuir el contenido de cobalto del catalizador. En el caso del catalizador 10Co/SB15, también existen partículas de Co_2SiO_4 formadas durante la calcinación del soporte impregnado, como se ha visto anteriormente (Figura 4-43).

En resumen, los datos de caracterización obtenidos en esta serie de catalizadores indican que la incorporación de cantidades crecientes de cobalto (del 10% al 40% en peso) en el material mesoporoso SBA-15 produce en todos los casos una pérdida de área de aproximadamente el 20% (con respecto al soporte original). Las medidas de difracción de rayos X obtenidas para los distintos catalizadores sugieren que parte de la disminución del área observada, se debe al bloqueo de canales por partículas de Co_3O_4

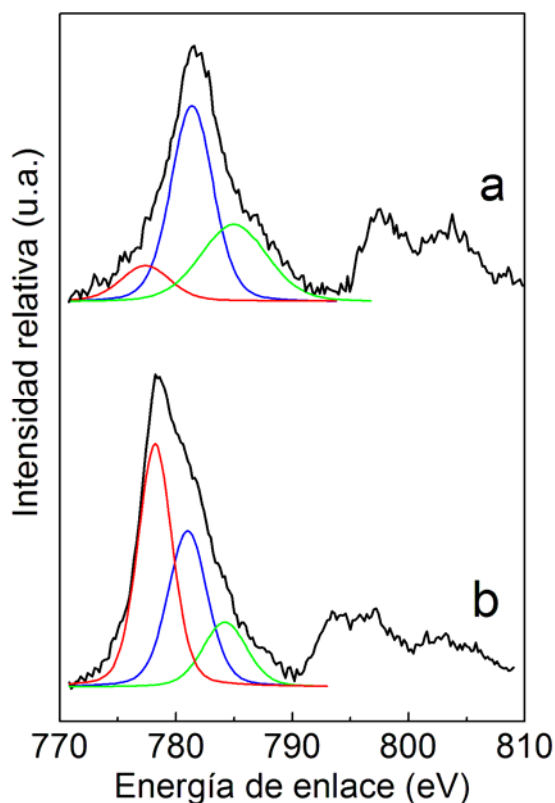


Figura 4-46. Deconvolución de los espectros Co^{2p} de XPS en los catalizadores reducidos: (a) 10Co/SB15 y (b) Co/SB15 en las componentes adscritas a (—) Co^0 , (—) CoO y (—) Co_2SiO_4 .

de gran tamaño formadas en la superficie exterior de soporte mesoporoso. No obstante, cabe comentar que no puede descartarse que el deterioro parcial de la estructura mesoporosa durante la incorporación del cobalto contribuya a la disminución (real) de área observada. Por otra parte, la caracterización físico-química de las partículas de cobalto soportadas sobre SBA-15, muestra importantes diferencias según el contenido de cobalto de los catalizadores. En los catalizadores con un contenido de cobalto igual o mayor al 20% en peso, se observa la formación de Co_3O_4 como fase mayoritaria de acuerdo con las medidas de difracción de rayos X y XPS de los catalizadores calcinados. Además, por difracción de rayos X se observa que la fase Co_3O_4 está más dispersa cuanto menor es el contenido de cobalto. Los perfiles de TPR de estos catalizadores indican que existe una distribución de tamaños grandes de partículas de Co_3O_4 que se reducen totalmente a cobalto metálico a temperaturas inferiores a 350°C , y una distribución de tamaños pequeños que interaccionan fuertemente con el soporte y cuya reducción a Co^0 ocurre a temperaturas más elevadas. De acuerdo con los perfiles obtenidos, la proporción de partículas grandes aumenta al aumentar el contenido de cobalto, lo que coincide con el aumento del tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 observado por rayos X. Las medidas de XPS de estas muestras reducidas indican la presencia de cobalto metálico y CoO , sobre la superficie de las muestras reducidas. La proporción de especies CoO aumenta al disminuir el contenido de cobalto.

La muestra 10Co/SB15 muestra un comportamiento diferente. Los resultados de XRD y XPS indican la formación de Co_3O_4 y Co_2SiO_4 altamente dispersos. El perfil de TPR de esta muestra corrobora la existencia de estas dos fases mostrando la reducción de Co_3O_4 a CoO a temperaturas inferiores a 350°C , la reducción del CoO a Co^0 entre 350°C y 500°C , y finalmente la reducción del Co_2SiO_4 a altas temperaturas ($>700^\circ\text{C}$). El espectro de XPS de este catalizador en su estado reducido, muestra la presencia de Co metálico, CoO y Co_2SiO_4 sobre su superficie.

4.2.4.1.2 Resultados catalíticos.

En la Figura 4-47 se muestran las curvas de conversión frente al tiempo para los distintos catalizadores de esta serie, en los ensayos de actividad catalítica llevados a cabo a 220°C , 20 bar, $13,5 \text{ L}(\text{CO}+\text{H}_2)/(\text{gr}\cdot\text{hr})$ y una relación H_2/CO igual a 2.

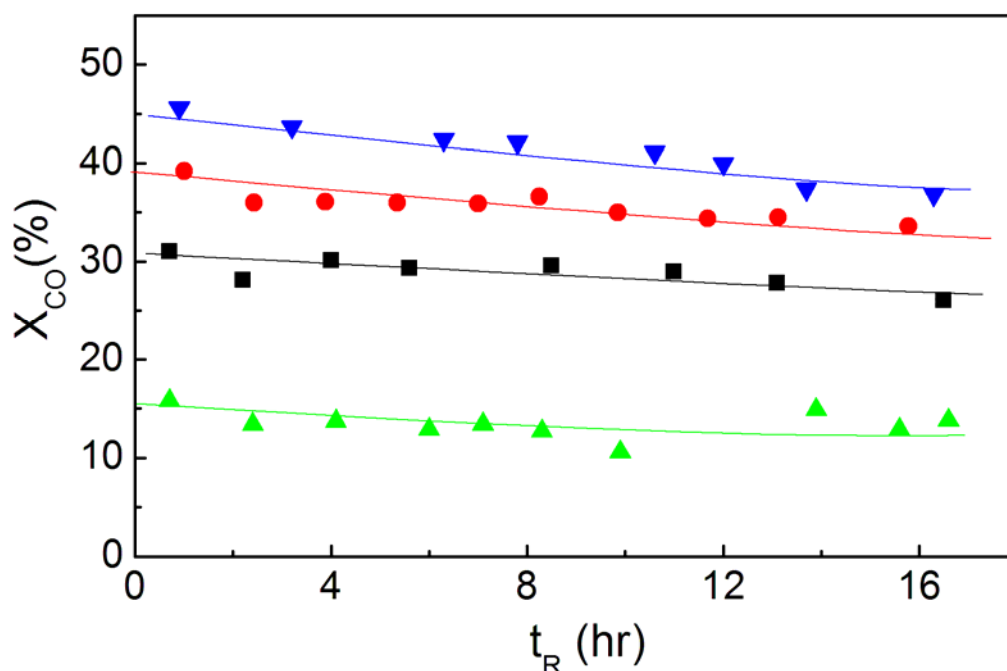


Figura 4-47. Conversión de CO en función del tiempo para la serie de catalizadores (▲) 10Co/SB15, (■) Co/SB15, (▼) 30Co/SB15 y (●) 40Co/SB15.

En la Tabla 4-23 se muestran los valores de conversión inicial y final de los distintos ensayos catalíticos, junto con el valor de la actividad intrínseca (TOF) de cada catalizador. La conversión de CO tras aproximadamente 16 horas de reacción en función del contenido de cobalto se representa en la Figura 4-48. Como se puede ver, la actividad catalítica en el estado pseudo-estacionario aumenta con el contenido de cobalto del catalizador, hasta alcanzar un máximo para la muestra con un 30% en peso de cobalto (30Co/SB15). Puesto que la actividad catalítica es proporcional al número de centros Co^0_{s} , como se ha mostrado anteriormente, este resultado indica que el contenido de cobalto que maximiza el número de centros activos, y por lo tanto la actividad catalítica, es de aproximadamente el 30% en peso, en catalizadores soportados sobre el material mesoporoso SB15.

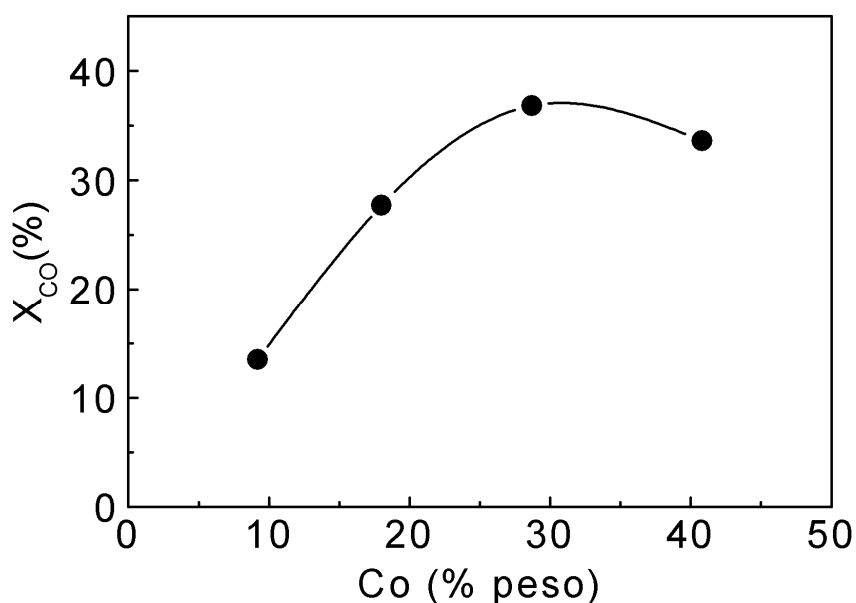
Por otra parte, la velocidad de desactivación de los catalizadores es mayor cuanto mayor es el valor de conversión inicial. Así, la muestra 30Co/SB15 presenta el mayor grado de desactivación de la serie ensayada, mientras que el catalizador 10Co/SB15, con la menor conversión inicial, muestra el grado de desactivación más bajo. Los catalizadores 40Co/SB15 y Co/SB15 presenta un grado de desactivación intermedio entre el del catalizador 30 Co/SB15 y 10Co/SB15.

Tabla 4-23. Actividad de los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto.

| Catalizador | X_{Co} (%mol), hr | | $\Delta(X_{\text{Co}})$, % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|-------|-----------------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| 10Co/SB15 | 15,8 | 13,8 | 12,6 | 4,4 |
| Co/SB15 | 32,0 | 27,7 | 13,4 | 5,8 |
| 30Co/SB15 | 45,6 | 36,8 | 19,3 | 5,6 |
| 40Co/SB15 | 39,2 | 33,6 | 14,3 | 4,3 |

Los valores de actividad intrínseca obtenidos para los catalizadores de esta serie son muy similares en todos los casos. Este resultado indica que a pesar de las diferencias en el grado de reducción y dispersión metálica entre los distintos catalizadores, la actividad catalítica por centro activo es constante. Por lo tanto, la conversión de CO de cada catalizador depende únicamente de su número de centros activos (Co^0 s).

En la Figura 4-49 se muestra la velocidad de reacción ($\text{mol CO} \cdot (\text{mol Co}^0 \cdot \text{seg})^{-1}$) extrapolada a tiempo cero en función de la dispersión metálica.

**Figura 4-48. Conversión de CO frente al contenido de cobalto para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto.**

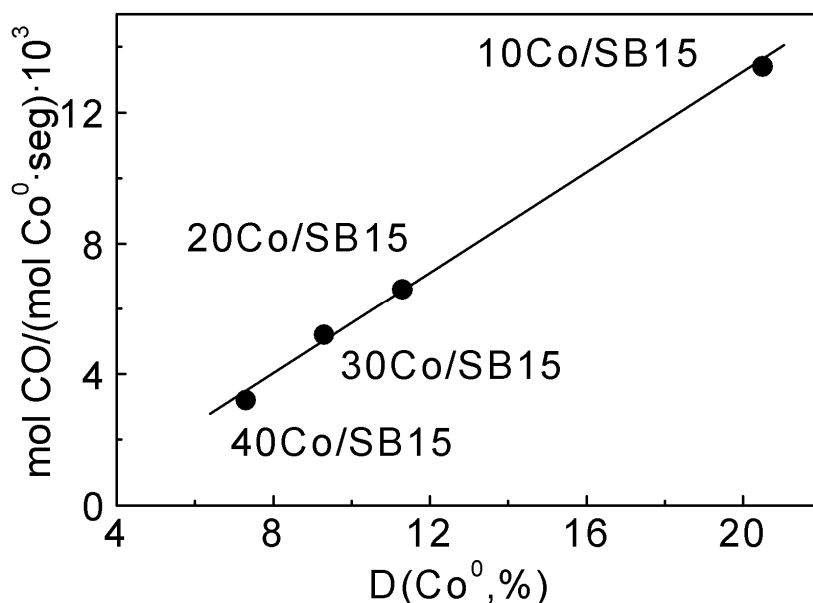


Figura 4-49. Velocidad de reacción frente a la dispersión metálica de cobalto para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto.

Como se puede ver, la velocidad de reacción entre los distintos catalizadores ensayados aumenta linealmente con la dispersión metálica.

La selectividad a las distintas fracciones de hidrocarburos (junto con los valores de conversión) en el estado pseudo-estacionario alcanzado tras aproximadamente 16 horas de reacción, se incluyen en la Tabla 4-24. En general se observa un aumento de la selectividad a hidrocarburos pesados y una disminución de la selectividad a metano, hidrocarburos C₂-C₄, CO₂ y alcoholes, al aumentar el contenido de cobalto.

Tabla 4-24. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportados en el material mesoporoso SB15 con distinto contenido de cobalto.

| Catalizador | X _{co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|------|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| 10Co/SB15 | 13,5 | 6,3 | 10,9 | 82,8 | 28,4 | 25,3 | 46,3 | 0,83 |
| Co/SB15 | 27,7 | 1,2 | 5,0 | 93,8 | 19,5 | 14,5 | 66,0 | 0,85 |
| 30Co/SB15 | 36,8 | 1,1 | 3,3 | 95,6 | 21,3 | 15,5 | 63,2 | 0,85 |
| 40Co/SB15 | 33,6 | 0,7 | 3,9 | 95,4 | 18,5 | 14,8 | 66,7 | 0,85 |

Este efecto es más acusado entre los catalizadores 10Co/SB15 y Co/SB15, mientras que las variaciones indicadas son mucho menos significativas entre los catalizadores con un contenido de cobalto igual o superior al 20% en peso

Las diferencias en la selectividad de los catalizadores de mayor contenido de cobalto con respecto a 10Co/SB15 quedan igualmente reflejadas en las correspondientes distribuciones de ASF que se muestran en la Figura 4-50. Los valores de α calculados a partir de la pendiente de las representaciones gráficas de la Figura 4-50 se incluyen también en la Tabla 4-24. Como se puede observar, los catalizadores con un contenido de cobalto igual o superior al 20% en peso, muestran una distribución de ASF muy similar en todo el rango de hidrocarburos considerado, como refleja el valor de α obtenido (0,85). Sin embargo la distribución de ASF del catalizador 10Co/SB15 muestra una pendiente mayor en el rango C_1 a C_7 que indica una menor probabilidad de crecimiento para estos hidrocarburos en este catalizador con respecto al resto. De hecho, el catalizador 10Co/SB15 muestra el menor valor de α de todos los catalizadores de esta serie. Curiosamente, para hidrocarburos de más de 8 o 9 átomos de carbono, las distribuciones ASF de todos los catalizadores poseen una pendiente (probabilidad de crecimiento de cadena) muy similar.

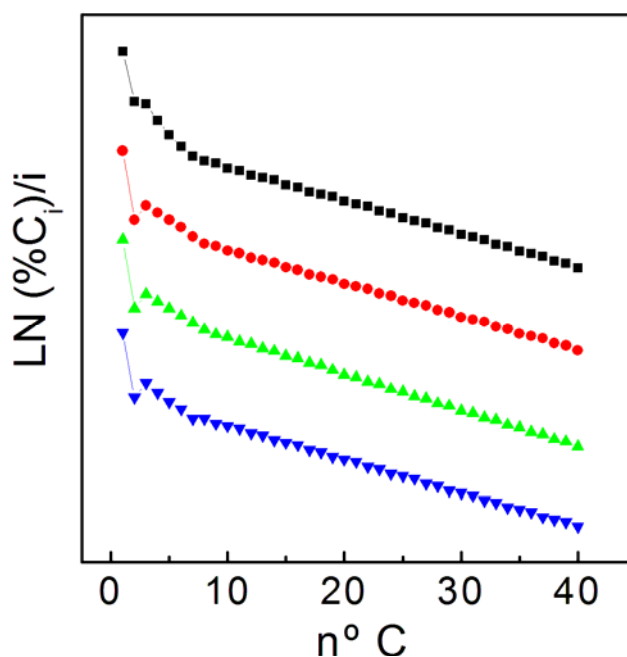


Figura 4-50. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores: (■) 10Co/SB15, (●) Co/SB15, (▲) 30Co/SB15 y (▼) 40Co/SB15.

En general, la selectividad a olefinas es baja para los catalizadores de esta serie, como se puede ver en la Figura 4-51, donde se representa la relación olefina/parafina (O/P) en la fracción de hidrocarburos de los distintos catalizadores. El catalizador 10Co/SB15 presenta el mayor valor de O/P (0,16), mientras que para el resto se han obtenidos valores muy similares (0,12 a 0,10).

Las variaciones observadas en la selectividad a las distintas fracciones de hidrocarburos son debidas a las diferencias en la reducibilidad de los catalizadores, de modo que los catalizadores menos selectivos a hidrocarburos pesados y más selectivos a hidrocarburos ligeros (C_1-C_4), CO_2 y alcoholes, son los que presentan un grado de reducción menor (10Co/SB15). Como ya se ha observado en el apartado 4.2.1, la presencia de especies parcialmente oxidadas en los catalizadores de cobalto favorece la selectividad a hidrocarburos ligeros, alcoholes, CO_2 y olefinas, debido a una disminución de la velocidad de readsorción de éstas sobre las partículas de cobalto parcialmente reducidas.

En definitiva, se ha observado que al aumentar el contenido de cobalto de los catalizadores soportados sobre SBA-15, no se produce ninguna alteración apreciable de su actividad intrínseca de acuerdo con los resultados de actividad catalítica y la estimación del número de centros activos (Co_s^0), calculado a partir de los valores de dispersión (XRD) y grado de reducción (TPR) del cobalto.

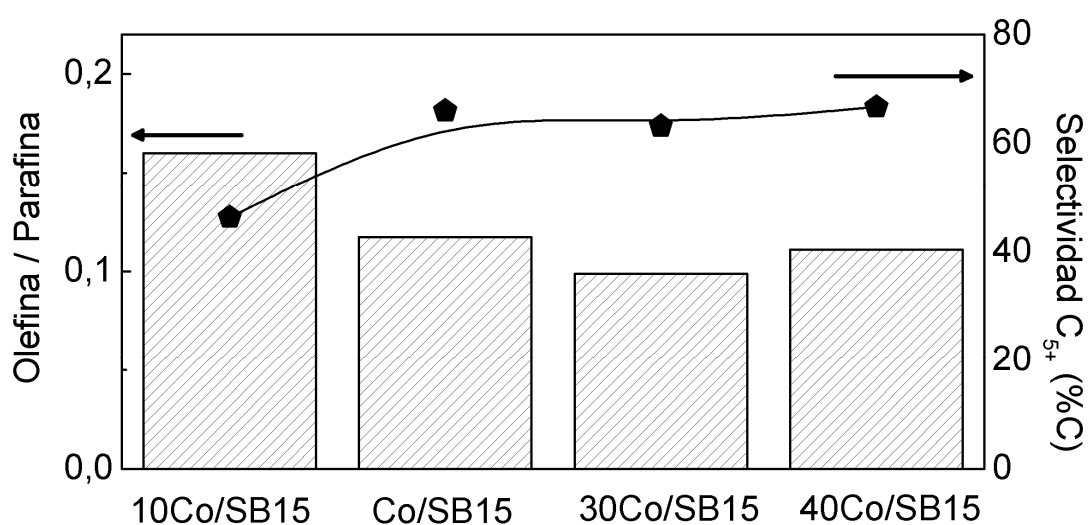


Figura 4-51. Relación olefina/parafina para los catalizadores mesoporosos de Co soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto.

Así, la conversión de CO aumenta al aumentar el contenido de cobalto, hasta alcanzar un máximo para el catalizador 30Co/SB15, lo que indica el número de centros activos es máximo para esta muestra. De acuerdo con los resultados de caracterización, al aumentar el contenido de cobalto mejora el grado de reducción de los catalizadores y disminuye la dispersión metálica, lo que produce efectos contrapuestos sobre el número de centros activos del catalizador. Así, para contenidos de cobalto del 10% al 30% (en peso), el aumento del grado de reducción de las partículas de cobalto compensa el efecto de la disminución de la dispersión metálica, por lo que el número de centros activos aumenta. Sin embargo, para contenidos de cobalto superiores al 30% en peso, el aumento del tamaño de partícula no va acompañado de un aumento significativo del grado de reducción, por lo que a pesar del mayor contenido de cobalto incorporado en el soporte, el número de centros activos disminuye. Por otra parte, la selectividad a hidrocarburos pesados saturados, aumenta en los catalizadores con mayor contenido de metal debido a la mejora de la reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas, lo que favorece la selectividad a hidrocarburos pesados y la reacción de readsorción de olefinas.

4.2.4.2 Influencia de la sal precursora de cobalto

Como hemos visto en el apartado 4.2.1, el material mesoporoso SBA-15 permite dispersar más eficazmente la fase activa de los catalizadores de cobalto comparado con SiO₂ convencional, manteniendo valores de reducibilidad elevados. Otros soportes mesoporosos, como MCM-41 o MCM-48, dispersan aún mejor las partículas de Co₃O₄ pero su reducibilidad es mucho menor, por lo que tanto la actividad como la selectividad a hidrocarburos pesados (C₅₊) de estos catalizadores es inferior a la de los catalizadores soportados sobre SBA-15.

Por otra parte, se ha observado que la actividad intrínseca de los centros activos en los catalizadores Co/SB15 con distinto contenido de cobalto es independiente de la dispersión metálica y de la reducibilidad. Por lo tanto, sería interesante explorar distintos precursores de cobalto que permitiesen mejorar la dispersión del cobalto en los catalizadores soportados sobre SBA-15, sin modificar de forma significativa la reducibilidad de las partículas de Co₃O₄ soportadas. De este modo se incrementaría la actividad manteniendo una elevada selectividad a hidrocarburos pesados.

Con este propósito se ha estudiado la influencia de la naturaleza química del precursor del cobalto en la reducibilidad y dispersión de las partículas de cobalto soportadas, así como en sus propiedades catalíticas. Los tres catalizadores de esta serie se han preparado por impregnación del soporte mesoporoso SB15 con una disolución etanólica utilizando un precursor metálico distinto en cada caso: nitrato de cobalto (Co/SB15), acetato de cobalto (Co(Ac)/SB15) y acetilacetonato de cobalto (Co(Aa)/SB15). El soporte impregnado fue posteriormente calcinado a 300°C durante 10 hr, como se describe en el apartado 3.3.1 del capítulo Procedimiento experimental.

4.2.4.2.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Propiedades texturales de los catalizadores

En la Figura 4-52 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores preparados a partir de distintas sales precursoras de cobalto. Como se observa, la forma de las isothermas es similar en todos los casos, lo que indica la presencia de la estructura mesoporosa del material SBA-15 tras la incorporación del cobalto.

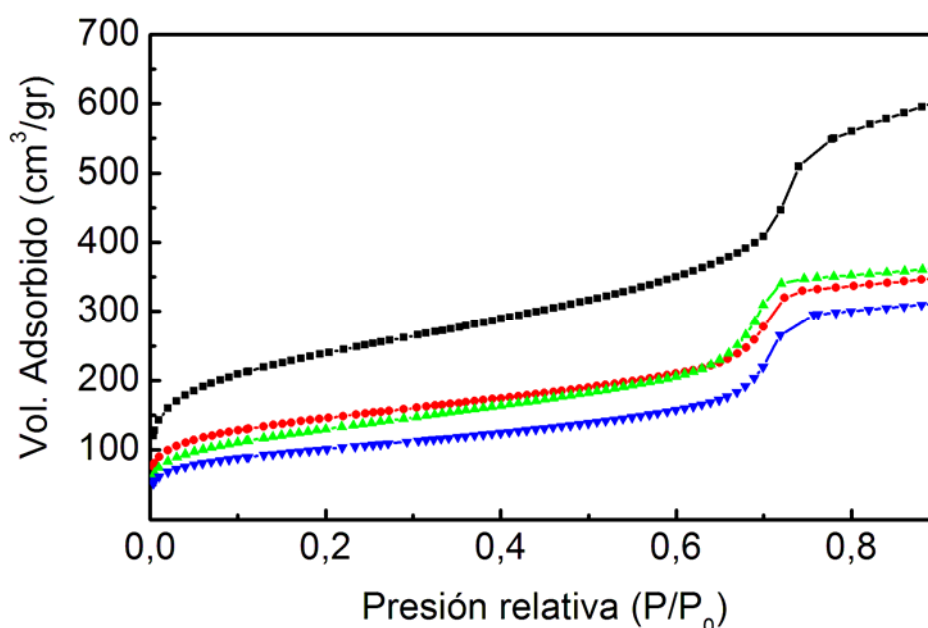


Figura 4-52. Isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores (●) Co/SB15, (▲) Co(Ac)/SB15, (▼) Co(Aa)/SB15 y del soporte mesoporoso (■) SB15.

No obstante, se produce una disminución del volumen de N₂ adsorbido y un desplazamiento del punto de inflexión desde una presión relativa de aproximadamente 0,73 para el soporte, a 0,69 para los catalizadores preparado a partir de precursores orgánicos de cobalto y a 0,71 para el catalizador preparado a partir de nitrato.

En la Tabla 4-25 se muestran el contenido de cobalto y las principales propiedades texturales de estos catalizadores, calculadas a partir del análisis de las isotermas. Los resultados muestran una disminución del área, volumen y diámetro medio de poro en los catalizadores con respecto al soporte SBA-15. En esta serie de catalizadores, la muestra preparada a partir de nitrato de cobalto (Co/SB15) presenta la menor pérdida de área, mientras el catalizador Co(Aa)/SB15 obtenido a partir acetilacetato de cobalto es el que presenta la mayor disminución de área y también de volumen de poro.

Tabla 4-25. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto preparados con distintos precursores soportados sobre el material mesoporoso SB15.

| Catalizador | % Co Peso | Área (m ² /gr) | V _{Poro} (cm ³ /gr) | D _{Poro} (nm) | Área _{SB15} (m ² /gr) | ΔÁrea (%) |
|-------------|--------------|------------------------------|--|---------------------------|--|--------------|
| SB15 | -- | 842 | 1,18 | 9,4 | -- | -- |
| Co/SB15 | 18,0 | 508 | 0,62 | 8,4 | 673 | 20,1 |
| Co(Ac)/SB15 | 17,5 | 467 | 0,62 | 8,6 | 613 | 27,2 |
| Co(Aa)/SB15 | 16,4 | 355 | 0,55 | 8,7 | 457 | 45,7 |

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

En la Figura 4-53 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados a partir de los distintos precursores de cobalto. El catalizador Co(Ac)/SB15 presenta señales de difracción de escasa intensidad correspondientes al óxido Co₃O₄, mientras que en el caso de Co(Aa)/SB15 no se observa ninguna reflexión. Estos resultados indican que el tamaño de las partículas de Co₃O₄ es muy cercano (Co(Ac)/SB15) o incluso inferior (Co(Aa)/SB15) al límite de detección del equipo de difracción de rayos X, o bien que la calcinación de los precursores orgánicos favorece la formación especies de cobalto (óxidos o silicatos) de naturaleza amorfa no detectables por rayos X.

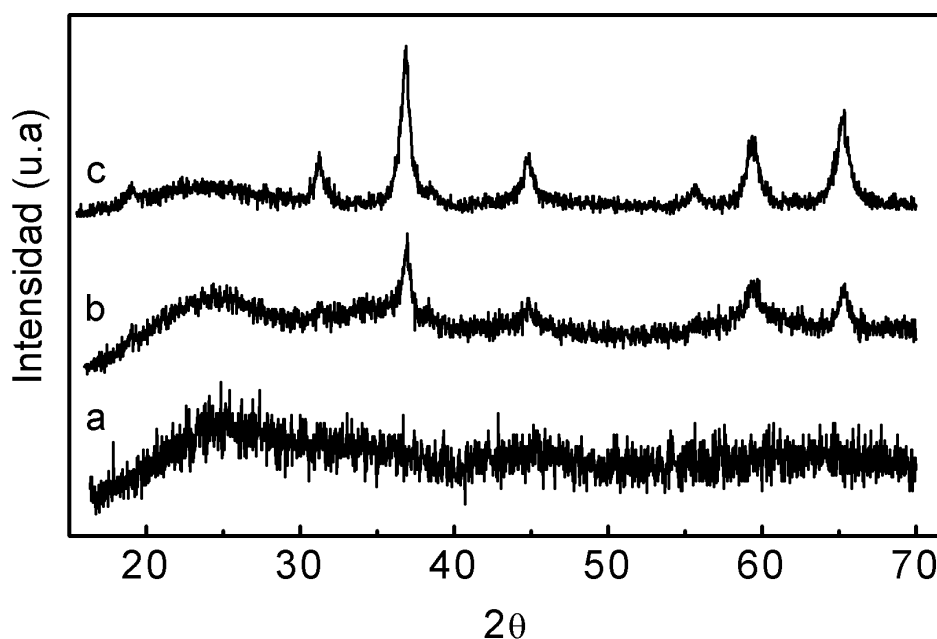


Figura 4-53. Difractogramas de rayos X de los catalizadores: (a) Co(Aa)/SB15, (b) Co(Ac)/SB15 y (c) Co/SB15.

Por lo tanto, no ha sido posible estimar el tamaño medio de las partículas de cobalto en los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos.

Para obtener más información sobre la estructura de los catalizadores mesoporosos se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del catalizador preparado a partir de acetato de cobalto (Co(Ac)/SB15). En la Figura 4-54 se muestran las imágenes de TEM obtenidas para este catalizador junto con las del catalizador Co/SB15 (ya discutidas en el apartado 4.2.1), a efectos comparativos.

La Figura 4-54 C muestra imágenes de TEM del catalizador Co(Ac)/SB15 (preparado a partir de acetato de cobalto) en la dirección [001], paralela al eje c. En ella se pueden apreciar una gran variedad de pequeñas zonas oscuras que indican la presencia de partículas de óxido de cobalto de aproximadamente 9,5 nm, localizadas en la superficie externa del material mesoporoso SBA-15. Por el contrario, en la Figura 4-54 B no se observa la formación de este tipo de partículas en el catalizador Co/SB15 (preparado a partir de nitrato de cobalto), y se puede observar cómo el cobalto queda distribuido a lo largo de los distintos canales mesoporosos del soporte.

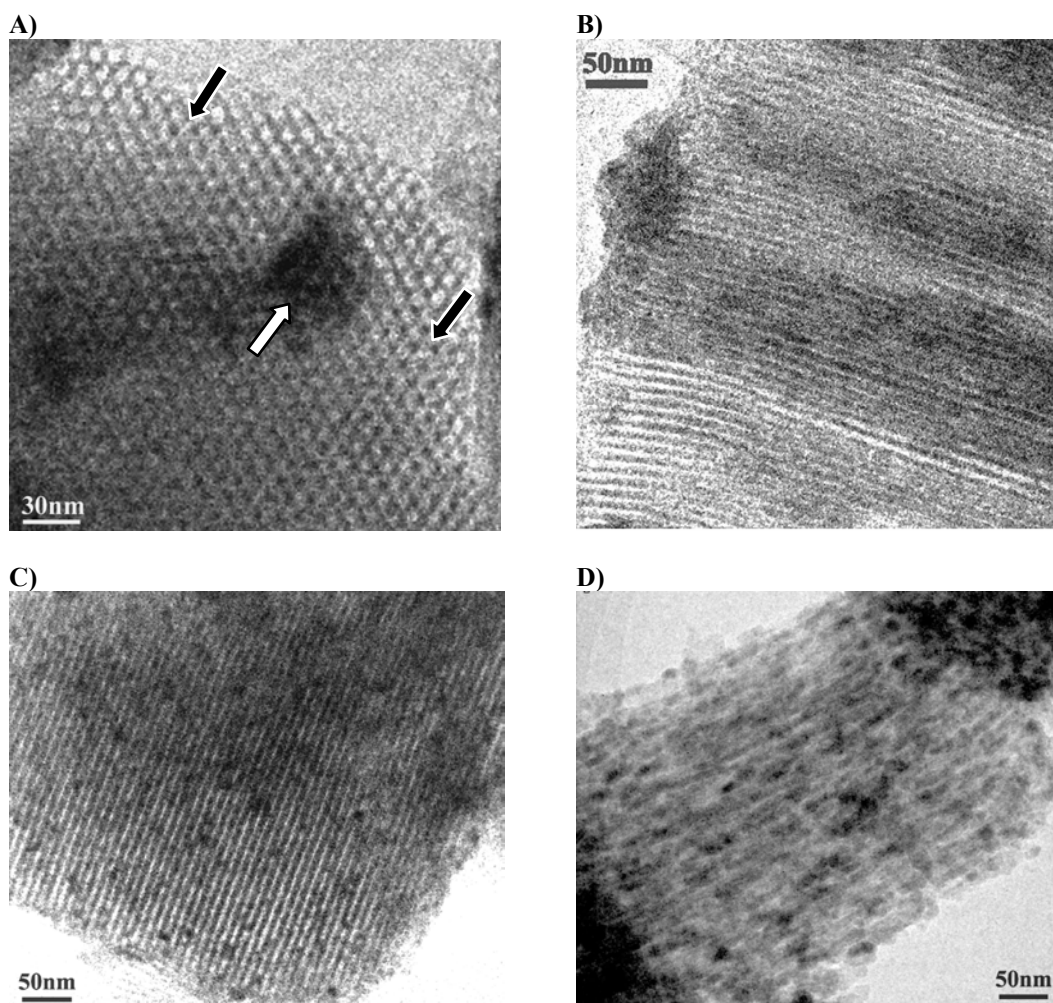


Figura 4-54. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores Co/SB15 en la dirección perpendicular (A) y paralela (B) al eje *c*, y Co(Ac)/SB15 en la dirección paralela (C) y perpendicular (D) al eje *c*.

Por otra parte, en la Figura 4-54 D se muestra la imagen de otra partícula del catalizador Co(Ac)/SB15 en donde no se distinguen claramente los canales mesoporosos ni las partículas de cobalto. Esta imagen sugiere la formación de una fase mixta de cobalto y SiO₂, lo que indica que las partículas de cobalto en el catalizador preparados a partir de acetato de cobalto, interaccionan intensamente con el soporte.

Mediante medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se ha estudiado más a fondo la naturaleza de las especies de cobalto en la superficie de los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15 en su forma calcinada. En la Figura 4-55 se muestran los espectros de la componente Co^{2p} obtenidos para ambos catalizadores, junto con el espectro del catalizador Co/SB15 a efectos comparativos. Los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15 muestran la transición Co2p_{3/2}, a mayor energía de enlace

(781,8 y 782,0 eV, respectivamente), comparada con la del catalizador Co/SB15 (780,4 eV). Además, los catalizadores preparados a partir de los precursores orgánicos de cobalto presentan un pico satélite de mayor intensidad relativa, que revela de forma clara la presencia de especies Co^{2+} en simetría octaédrica, que puede atribuirse a CoO (82) o silicato de cobalto (80) altamente dispersos. En el catalizador Co(Aa)/SB15, la relación de intensidad entre el pico satélite y el principal (aprox. 0,85) sugiere que se trata de silicato de cobalto (80). Sin embargo, en la muestra Co(Ac)/SB15, el desplazamiento del máximo hacia menores valores de energía de enlace y la mayor anchura de la banda, sugiere

la existencia de otra especie de cobalto. En efecto, la deconvolución del pico indica la presencia de Co_3O_4 (780,2 eV) y silicato de cobalto (782,4 eV). Por otra parte, en el catalizador Co/SB15 el espectro 2p del cobalto indica que la fase mayoritaria en la superficie del catalizador es Co_3O_4 , como ya se ha discutido en el apartado 4.2.4.1.1.

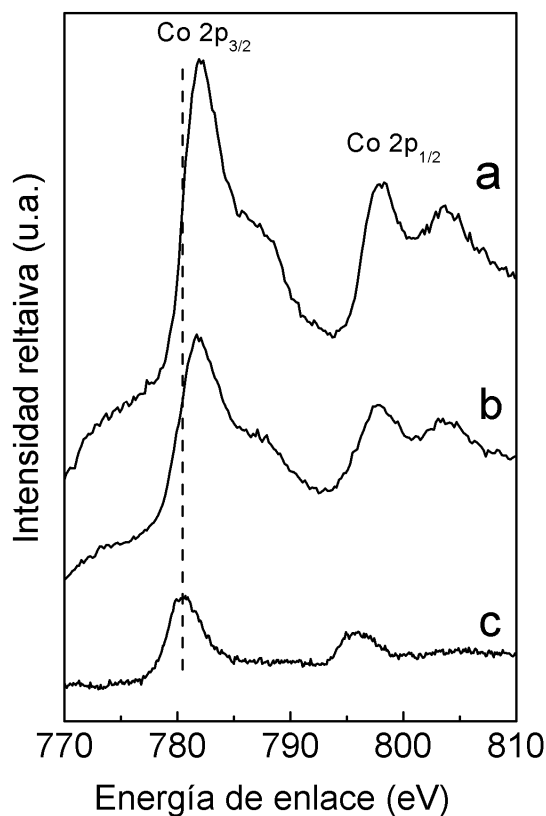


Figura 4-55. Espectro de XPS del Co^{2p} en los catalizadores (a) Co(Aa)/SB15, (b) Co(Ac)/SB15 y (c) Co/SB15.

Reducibilidad de las partículas del óxido de cobalto

Los perfiles de reducción termoprogramada de los catalizadores preparados a partir de los precursores orgánicos de cobalto, junto con el catalizador preparado con nitrato de cobalto, se muestran en la Figura 4-56.

El perfil de TPR del catalizador Co(Aa)/SB15 muestra un único pico de reducción con un máximo a una temperatura de 750 °C. Esta elevada temperatura de reducción y la ausencia de picos entre 300 °C y 350 °C, asignados a las dos etapas de reducción del Co_3O_4 , refuerzan la hipótesis de la formación de CoO y silicatos de cobalto tras la calcinación del material que se ha planteado anteriormente en base a los

resultados de difracción de rayos X (Figura 4-53) y XPS (Figura 4-55). Probablemente, el único pico observado en el perfil de TPR se corresponde con la reducción de silicatos de cobalto formados durante la calcinación del soporte impregnado o durante la propia reducción por reacción entre CoO altamente disperso y el soporte (29).

En el caso del catalizador $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$, sí se observa un pequeño pico de reducción a $305\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de un pico mucho menos intenso y más ancho entorno a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y un pico mucho más intenso y cuya temperatura máxima es de $780\text{ }^\circ\text{C}$. El primer pico probablemente es debido a la reducción de Co_3O_4 altamente

disperso, cuya presencia se ha observado también por XRD, TEM y XPS. El siguiente pico representa la reducción de una parte del CoO proveniente de la reducción del Co_3O_4 , mientras que el pico situado a $780\text{ }^\circ\text{C}$ se puede atribuir la reducción de silicatos de cobalto formados durante la calcinación o durante la propia reducción del catalizador. De acuerdo con los perfiles obtenidos, la reducibilidad de las partículas de cobalto en los catalizadores $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$ y $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$ es mucho menor que en el catalizador $\text{Co}/\text{SB15}$.

El grado de reducción de los catalizadores calculado a partir del consumo de hidrógeno de las muestras previamente reducidas in-situ, se muestra en la Tabla 4-26. Los resultados obtenidos reflejan claramente el comportamiento de los catalizadores en los experimentos de TPR de los catalizadores calcinados. Los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos de cobalto muestran un grado de reducción notablemente inferior al de $\text{Co}/\text{SB15}$, siendo la muestra $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$ la de menor grado de reducción de esta serie.

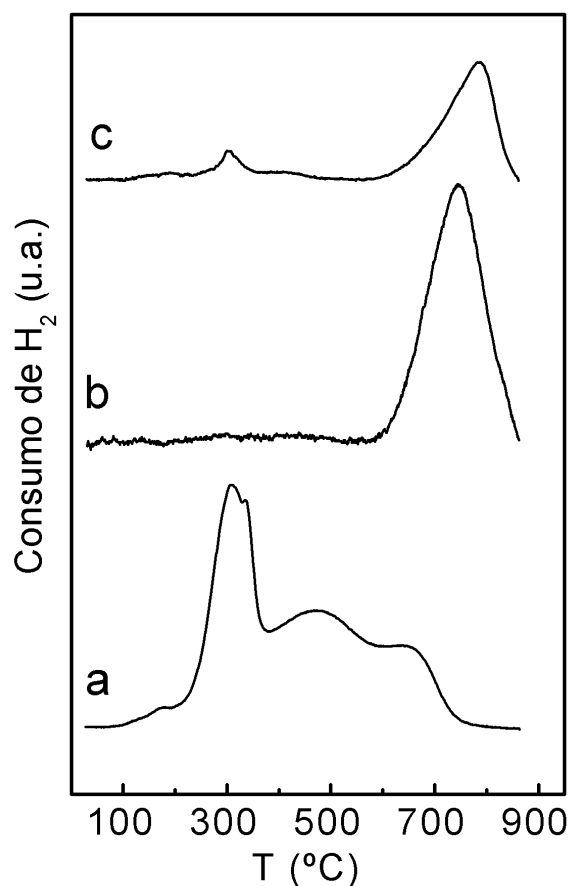


Figura 4-56. TPR de los catalizadores (a) $\text{Co}/\text{SB15}$, (b) $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$ y (c) $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$.

Tabla 4-26. Grado de reducción de los catalizadores preparados a partir de distintas sales precursoras.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/SB15 | 78,2 |
| Co(Ac)/SB15 | 38,5 |
| Co(Aa)/SB15 | 16,2 |

El conjunto de resultados obtenidos en la caracterización de los distintos catalizadores de esta serie, indica que la utilización de precursores orgánicos (acetato de cobalto y acetylacetonato de cobalto, en cada caso) favorece la interacción del cobalto y el soporte. En el catalizador Co(Aa)/SB15 la ausencia de reflexiones en el difractograma de rayos X, la presencia de Co_2SiO_4 detectada por XPS y el perfil de TPR con un único pico de reducción a 750 °C, indican inequívocamente que la mayor parte del cobalto soportado se encuentra en forma de Co_2SiO_4 altamente disperso. Esto supone que durante la calcinación se ha producido la descomposición del acetylacetonato de cobalto junto con la reacción entre las especies de cobalto formadas y la SiO_2 de las paredes de los canales de soporte SBA-15. Esto podría explicar la elevada disminución del área del soporte tras la incorporación del cobalto.

Por otra parte, en el catalizador Co(Ac)/SB15, la escasa intensidad de las señales de XRD indica la formación de partículas de Co_3O_4 . De hecho, las imágenes de TEM muestran la existencia de partículas de óxido de cobalto con un diámetro medio de aproximadamente 9,5 nm sobre la superficie externa del soporte mesoporoso. Además, también se observa en una de las imágenes la formación de una fase mixta Co-SiO₂ menos ordenada que la del soporte SBA-15. El hecho de que esta fase esté orientada en la dirección de los canales del material mesoporoso SB15 (Figura 4-54 D) indica que, probablemente, está se ha formado por reacción entre el cobalto y el soporte durante la etapa de calcinación del soporte impregnado. Los espectros de XPS indican claramente la existencia de Co_3O_4 y Co_2SiO_4 (en mayor cantidad), lo que refuerza la hipótesis de la fase mixta Co-SiO₂. Los perfiles de TPR muestran también claramente la presencia de especies de Co_3O_4 y Co_2SiO_4 altamente dispersas y con una fuerte interacción con el soporte. Probablemente, tras la impregnación con el precursor orgánico, la mayor parte del cobalto queda distribuido y atrapado en el interior de los canales mesoporosos del

soporte. Entonces, la mayor interacción de este precursor (orgánico) con el soporte evitaría la migración y aglomeración de las partículas de cobalto durante la descomposición de la sal. Sin embargo, al mismo tiempo favorecería también la reacción entre el cobalto y la sílice de las paredes de los canales para formar especies de tipo silicato de cobalto, como sugieren las imágenes de TEM y los resultados de XRD, XPS y TPR.

Cabe indicar que casi la totalidad de los catalizadores preparados y estudiados en la presente tesis, independientemente del tipo de soporte o la presencia de promotores, presentan un color negro debido a la presencia de las partículas del óxido de cobalto Co_3O_4 . Sin embargo, los catalizadores $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$ y $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$ presentan un color rosáceo y lila, respectivamente, lo que sugiere que en ambos casos el Co_3O_4 no es la fase de cobalto mayoritaria, como efectivamente ha demostrado la caracterización físico-química del cobalto.

4.2.4.2.2 Resultados catalíticos

En la Figura 4-57 se presentan los resultados de conversión de CO durante el transcurso del experimento. Como se puede ver, la actividad catalítica de los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos es muy inferior a la del catalizador $\text{Co}/\text{SB15}$. La baja actividad de estos catalizadores se debe a la baja reducibilidad de los catalizadores preparados a partir de los precursores orgánicos. Como se ha visto, las medidas de TPR y el grado de reducción obtenidos para los catalizadores $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$ y $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$ indican que tras la reducción, la mayor parte del cobalto se encuentra como CoO (altamente disperso), o como especies mixtas Co-SiO_2 de tipo silicato de cobalto, especies que son inactivas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

La desactivación es muy baja en todos los casos, a pesar de que los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos poseen partículas de cobalto altamente dispersas, cuya desactivación debería ser más rápida de acuerdo con los resultados observados en los catalizadores estudiados en apartados anteriores. Esto se debe probablemente a la baja actividad catalítica de los catalizadores $\text{Co}(\text{Ac})/\text{SB15}$ y $\text{Co}(\text{Aa})/\text{SB15}$, lo que origina que la presión parcial de H_2O sea también muy baja, disminuyendo la reoxidación de las partículas de cobalto activas.

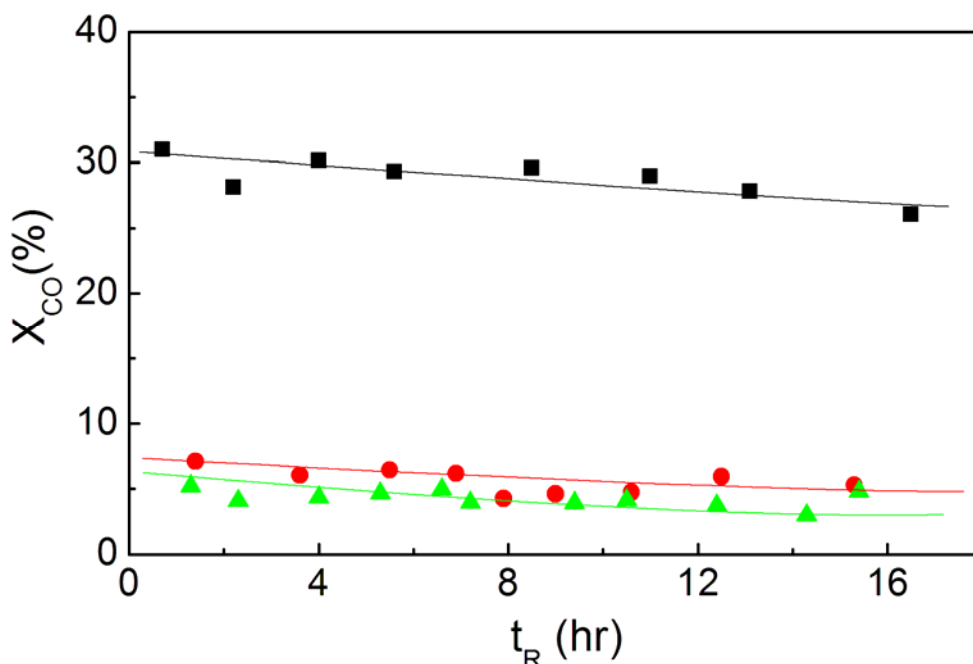


Figura 4-57. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (▲) Co(Ac)/SB15, (●) Co(Aa)/SB15 y (■) Co/SB15.

En la Tabla 4-27 se muestran los resultados de actividad y selectividad en el estado pseudo-estacionario. Los valores de TOF no se han calculado para los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15, ya que no ha sido posible estimar con fiabilidad el tamaño medio de partícula del cobalto.

Los catalizadores preparados a partir de los precursores orgánicos de cobalto presentan una elevada selectividad a hidrocarburos ligeros (C₁-C₄), así como a CO₂ y compuestos oxigenados.

Tabla 4-27. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportado en SBA-15 preparados a partir de distintos precursores.

| Catalizador | X _{CO} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|------|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/SB15 | 27,7 | 1,2 | 5,0 | 93,8 | 19,5 | 14,5 | 66,0 | 0,85 |
| Co(Ac)/SB15 | 4,8 | 6,2 | 10,6 | 83,2 | 33,5 | 30,9 | 35,6 | 0,78 |
| Co(Aa)/SB15 | 5,9 | 9,6 | 19,1 | 71,3 | 56,2 | 42,1 | 1,7 | 0,32 |

El efecto es más acusado en el catalizador Co(Aa)/SB15, cuyo grado de reducción (16,2 %) es significativamente inferior al del resto de catalizadores de esta serie. De hecho, en el experimento llevado con este catalizador, no se pudieron detectar hidrocarburos con más de 13 átomos de carbono.

En la Figura 4-58 se representa la distribución de ASF de estos catalizadores. En línea con los resultados de selectividad obtenidos, la probabilidad de crecimiento de cadena (α) de los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15 es sensiblemente inferior a la obtenida para el catalizador Co/SB15, como se puede apreciar en la pendiente (de mayor valor) obtenida para los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos. Los valores de α calculados a partir de la representación se incluyen en la Tabla 4-27.

Concluyendo este apartado, se ha observado que la utilización de precursores orgánicos favorece la interacción Co-soporte de modo que la mayor parte de las especies de cobalto formadas se encuentran altamente dispersas y son muy difícilmente reducibles.

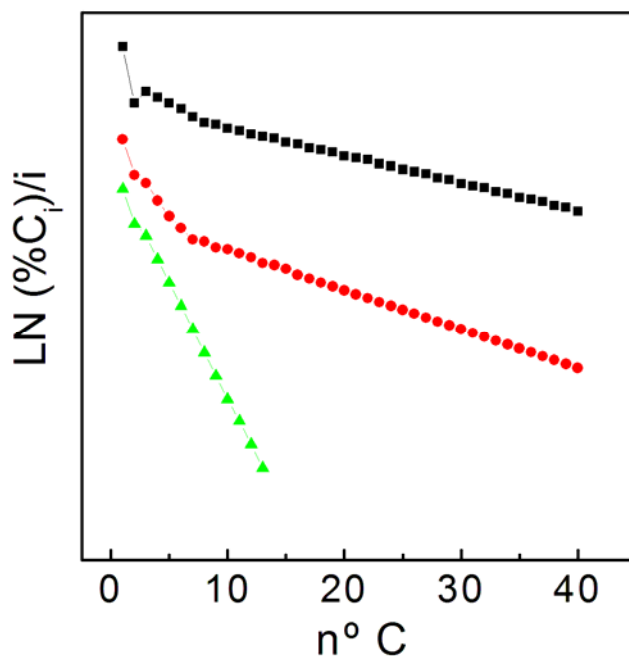


Figura 4-58. Distribución de ASF para los catalizadores (■) Co/SB15, (●) Co(Ac)/SB15 y (▲) Co(Aa)/SB15.

Estas propiedades se reflejan claramente en los resultados de los ensayos catalíticos, pues los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15 muestran una actividad muy inferior a la del catalizador Co/SB15, preparado a partir de nitrato de cobalto. Esto es consecuencia del escaso número de centros activos debido al bajo grado de reducción de los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos. Asimismo, la elevada selectividad a hidrocarburos ligeros, CO₂ y alcoholes también es consecuencia de la baja reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas en los catalizadores Co(Ac)/SB15 y Co(Aa)/SB15.

4.2.4.3 Influencia de la adición de Re y Mn

Como hemos visto a lo largo de los apartados anteriores, la utilización del material SBA-15 como soporte para catalizadores de FT basados en cobalto favorece la dispersión del cobalto aunque, sin embargo disminuye también su reducibilidad, con respecto a la SiO₂ amorfa. Por lo tanto, el número de centros activos queda limitado por la menor reducibilidad de estos catalizadores.

Con la finalidad de mejorar la dispersión y mantener valores de reducibilidad elevados, se han utilizado Re y Mn como metales promotores para catalizadores de cobalto soportados sobre el soporte mesoporoso SBA-15 con un contenido de cobalto nominal del 20% en peso.

Los catalizadores se prepararon mediante técnicas de coimpregnación empleando disoluciones etanólicas de los precursores metálicos correspondientes. Posteriormente, los soportes impregnados se secaron y calcinaron a 300 °C de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.

4.2.4.3.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

En la Tabla 4-28 se muestran los resultados de los análisis de absorción atómica de los distintos catalizadores con metales promotores. La cantidad de metal incorporado en cada caso fue la esperada, de acuerdo con las concentraciones utilizadas en la impregnación (1% Re y 2% de Mn, en peso) de los soportes.

Tabla 4-28. Contenido de cobalto, Re y Mn de los catalizadores soportados en SB15.

| Catalizador | % peso | | |
|-------------|--------|-----|-----|
| | Co | Re | Mn |
| Co/SB15 | 18,0 | -- | -- |
| ReCo/SB15 | 17,9 | 0,9 | -- |
| MnCo/SB15 | 17,8 | -- | 1,8 |
| ReMnCo/SB15 | 17,9 | 1,3 | 2,0 |

Propiedades texturales

En la Figura 4-59 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ de los distintos catalizadores preparados. Como se observa, todos los catalizadores presentan una isoterma similar a la del catalizador sin metal promotor.

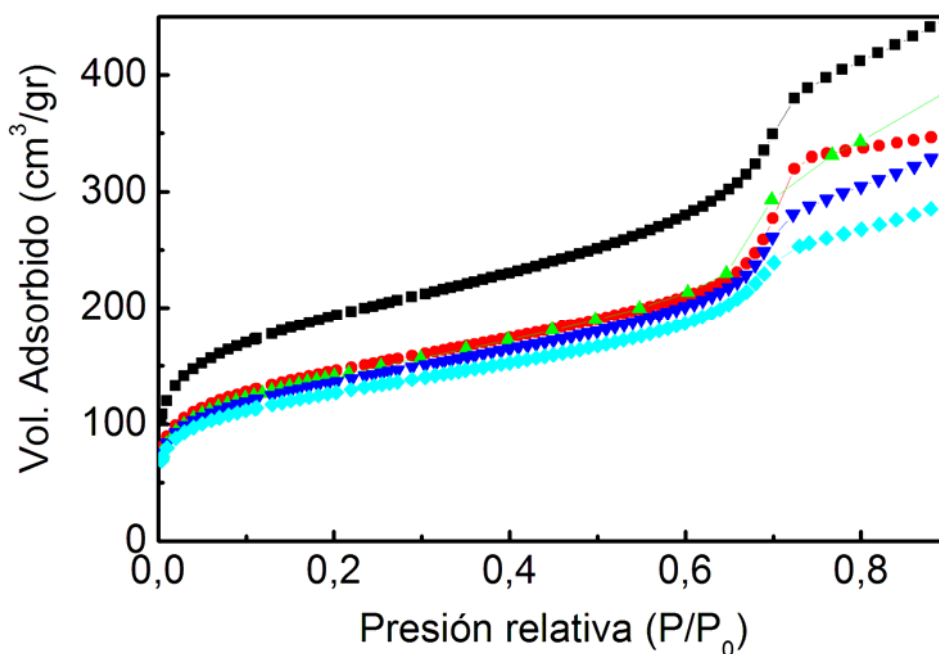


Figura 4-59. Isotermas de adsorción de N₂ para los catalizadores (▲) ReCo/SB15, (▼) MnCo/SB15, (◆) ReMnCo/SB15 y (●) Co/SB15 y el soporte (■) SB15.

Este resultado indica que no se produce un efecto adicional sobre la estructura mesoporosa como consecuencia de la incorporación los metales promotores conjuntamente con el cobalto. Las isothermas de los catalizadores presentan valores de adsorción de N_2 (por gramo de sólido) inferiores a los del soporte SB15, debido principalmente a la presencia de la fase densa de Co_3O_4 y de los óxidos de renio y manganeso (efecto de dilución), como ya se ha comentado en apartados anteriores.

La Tabla 4-29 muestra las principales propiedades texturales de estos materiales, el área corregida con el efecto de dilución (Área_{SB15}) y el porcentaje de pérdida de área para cada catalizador ($\Delta\text{Área}$). Los valores de área son muy similares entre los catalizadores Co/SB15 de referencia y ReCo/SB15, mientras que en los catalizadores MnCo/SB15 y ReMnCo/SB15 la pérdida de área es ligeramente superior.

Estructura y tamaño de partícula

En la Figura 4-60 se muestran los difractogramas de rayos X de los distintos catalizadores de esta serie. Todos los catalizadores muestran el difractograma típico de la fase espinela Co_3O_4 . Además, se puede apreciar claramente el incremento de anchura de los picos de difracción en los catalizadores MnCo/SB15 y ReMnCo/SB15, lo que indica que el tamaño de cristal es menor con respecto a los catalizadores ReCo/SB15 y Co/SB15.

Tabla 4-29. Propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportado en SBA-15 con metales promotores.

| Catalizador | Área (m^2/gr) | V_{Poroso} (cm^3/gr) | D_{Poroso} (nm) | Área_{SB15} (m^2/gr) | $\Delta\text{Área}$ (%) |
|-------------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| SB15 | 842 | 1,18 | 9,4 | -- | -- |
| Co/SB15 | 508 | 0,62 | 8,4 | 673 | 20,1 |
| ReCo/SB15 | 498 | 0,74 | 8,3 | 671 | 20,4 |
| MnCo/SB15 | 476 | 0,76 | 8,3 | 652 | 22,6 |
| ReMnCo/SB15 | 443 | 0,63 | 8,3 | 619 | 26,5 |

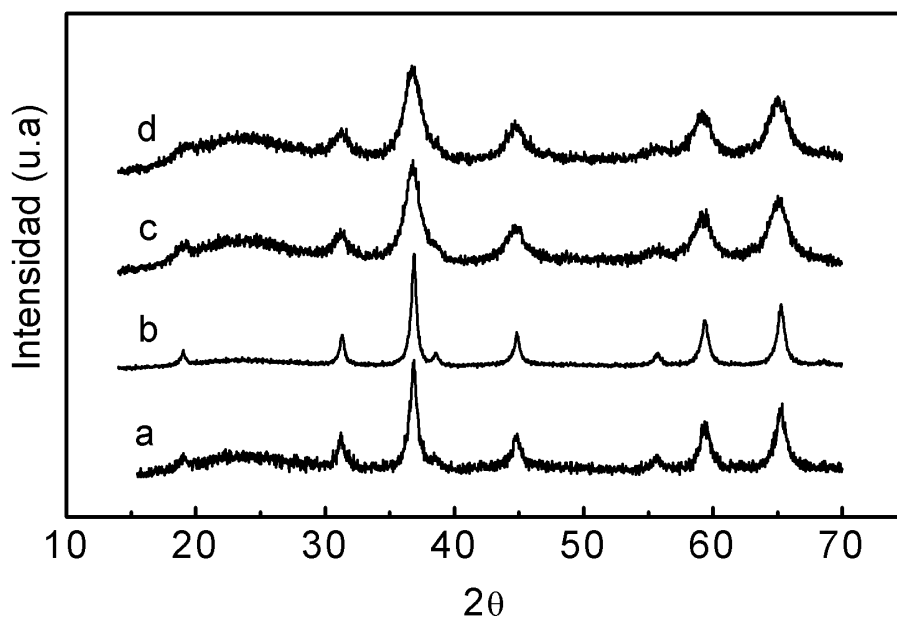


Figura 4-60. Difractograma de rayos X de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) ReCo/SB15, (c) ReMnCo/SB15 y (d) MnCo/SB15.

La estimación del diámetro medio de partícula a partir de la anchura a media altura del pico de difracción más intenso y la ecuación de Scherrer, se incluye en la Tabla 4-30. Los resultados obtenidos indican que la incorporación de Re provoca una ligera disminución del tamaño de partícula de Co_3O_4 , mientras que en el caso del Mn se observa una disminución mucho más significativa. En cambio, el catalizador ReMnCo/SB15 muestra un tamaño intermedio entre el de los catalizadores ReCo/SB15 y MnCo/SB15.

Tabla 4-30. Diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y dispersión metálica del cobalto en los catalizadores mesoporosos con metales promotores.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D $[\text{Co}^0]$ % |
|-------------|-----------------------------------|---------------------|
| Co/SB15 | 11,4 | 11,2 |
| ReCo/SB15 | 9,5 | 13,5 |
| MnCo/SB15 | 5,9 | 21,7 |
| ReMnCo/SB15 | 6,8 | 18,8 |

Con el objetivo de obtener más información sobre la naturaleza de las especies de cobalto en la superficie del catalizador, se llevaron a cabo medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores Co/SB15, ReCo/SB15 y MnCo/SB15 en su forma calcinada.

Los espectros de la componente 2p del cobalto obtenidos para los distintos catalizadores, se muestran en la Figura 4-61. Como se puede ver, los espectros de XPS son muy similares en todos los casos. Las muestras Co/SB15 y ReCo/SB15 presentan una única componente $2p_{3/2}$ a valores de energía de enlace de 780,5 eV (sin pico satélite), mientras que para la muestra MnCo/SB15 se observa un ligero desplazamiento a 780,1 eV. Estos resultados indican la presencia de Co_3O_4 disperso sobre la superficie de los catalizadores. El desplazamiento de energía de enlace en la muestra MnCo/SB15 puede atribuirse a efectos electrónicos asociados a la presencia de Mn.

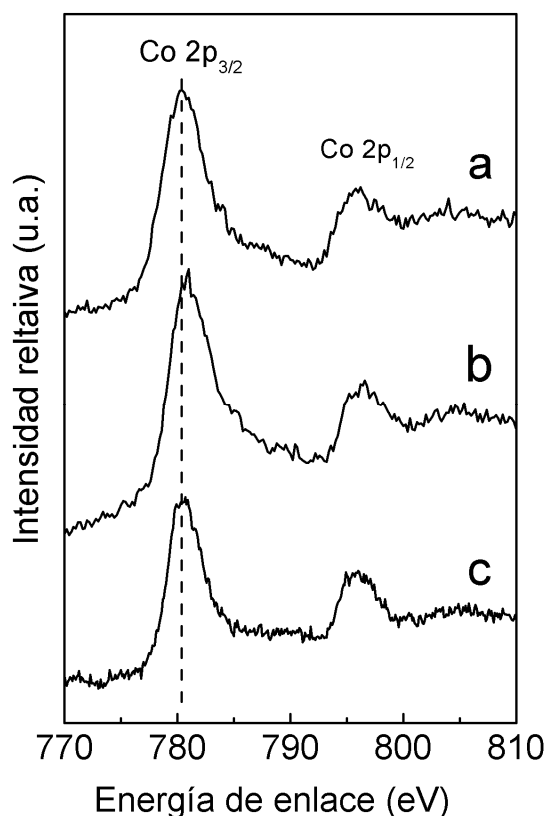


Figura 4-61. Espectros de XPS del Co^{2p} en los catalizadores (a) MnCo/SB15, (b) ReCo/SB15 y (c) Co/SB15.

Reducibilidad de las partículas de cobalto

El efecto de la adición de los distintos metales promotores en la reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas en el material mesoporoso SB15, se muestra en la Figura 4-62 donde se representan los perfiles de TPR obtenidos para los distintos catalizadores.

El perfil del catalizador que contiene Re como promotor (ReCo/SB15) muestra un primer pico de reducción (asignado a la reducción del Co_3O_4 a CoO) entorno a 296 °C, seguido de un segundo pico mucho más intenso a 362 °C con un hombro a

406 °C (reducción de partículas de CoO a Co⁰). Comparando el perfil de TPR de este catalizador con el de la muestra sin metal promotor y similar contenido de cobalto (Co/SB15), vemos que la presencia de Re mejora la reducibilidad de las especies con mayor interacción con el soporte, especialmente en la segunda etapa del proceso de reducción de (CoO a Co⁰). Este efecto está relacionado con la capacidad del Re para activar el H₂ (46, 85), lo que favorece la reducción de las partículas de CoO que interaccionan más intensamente con el soporte.

Por otra parte, el perfil de TPR obtenido para el catalizador MnCo/SB15 muestra que la adición de Mn afecta de forma significativa a

la de reducción de las partículas de CoO. El primer pico de reducción aparece a 283 °C, mientras que el segundo pico, que correspondería con la reducción de CoO a Co⁰, parece estar inhibido. Sí se observan, sin embargo, procesos de reducción a alta temperatura en forma de dos picos muy anchos cuyas temperaturas máximas son de aproximadamente 420 °C y 738 °C. El hecho de que existan dos picos anchos a elevadas temperaturas sugiere que hay partículas de cobalto con dos grados de interacción, fuerte y más fuerte, con el soporte. El efecto negativo del Mn en la reducibilidad de las partículas de Co₃O₄, es probablemente consecuencia de la disminución en el tamaño medio de partícula de Co₃O₄ (29, 35, 36, 38, 39) y a la interacción entre las partículas de Co y de MnO (76, 86).

Por último, el catalizador ReMnCo/SB15 muestra un comportamiento intermedio entre el de los catalizadores ReCo/SB15 y MnCo/SB15. La primera etapa del proceso de reducción (a 289 °C) es similar en todos los catalizadores de esta serie.

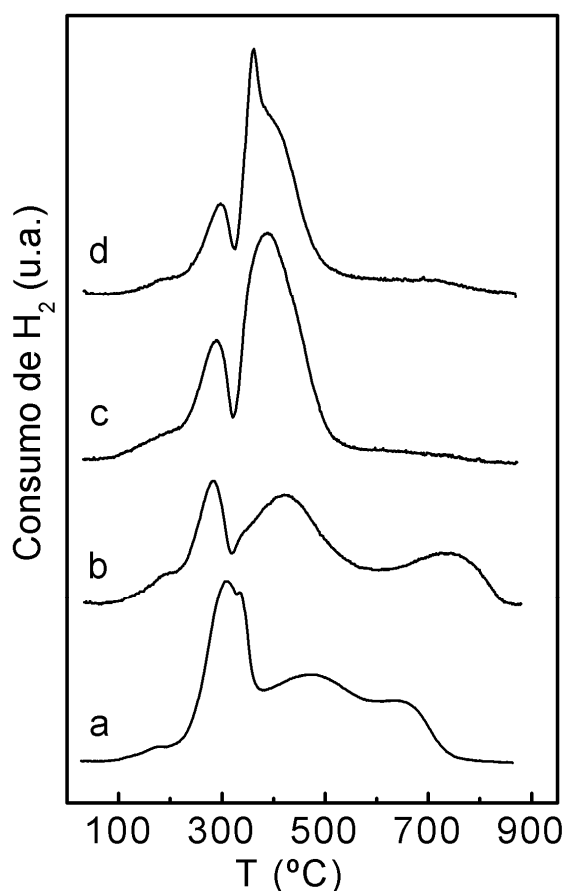


Figura 4-62. TPR de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) MnCo/SB15, (c) ReMnCo/SB15 y (d) ReCo/SB15.

Sin embargo, la segunda etapa de reducción (CoO a Co^0) ocurre a menor temperatura ($390\text{ }^\circ\text{C}$) con respecto al catalizador sin metal promotor o con Mn, mientras que con respecto al catalizador ReCo/SB15, el máximo de temperatura del segundo pico de reducción, parece estar ligeramente desplazado a un valor de temperatura mayor. Probablemente, el incremento de la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 debido a la presencia del Re, se ve parcialmente contrarrestado con el descenso de la reducibilidad que acompaña a la disminución del tamaño de las partículas de Co_3O_4 debido a la presencia del Mn en el catalizador.

Los grados de reducción para cada catalizador se muestran en la Tabla 4-31. Como se puede ver, los resultados reflejan claramente el comportamiento observado en los perfiles de TPR. Cabe destacar el elevado grado de reducción (99%) obtenido en los catalizadores que contienen Re como metal promotor que, como ya se ha indicado, es consecuencia de la capacidad de este metal para activar el hidrógeno.

El tipo de especies de cobalto presentes en la superficie de los catalizadores Co/SB15, ReCo/SB15 y MnCo/SB15 tras el tratamiento de activación por reducción se ha investigado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la Figura 4-63 se muestran los espectros de XPS de los correspondientes catalizadores. En la figura pueden observarse claras diferencias entre las distintas muestras. El catalizador ReCo/SB15 muestra un espectro con una banda con un máximo $778,5\text{ eV}$ y un hombro a $783,3\text{ eV}$, que indica la presencia de distintas especies de cobalto, y la casi total ausencia del pico satélite. El catalizador Co/SB15 muestra un espectro similar aunque la proporción del hombro y del pico satélite es mayor, con respecto a ReCo/SB15.

Tabla 4-31. Grados de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre SB15 con y sin metales promotores.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/SB15 | 78,2 |
| ReCo/SB15 | 99,5 |
| MnCo/SB15 | 64,6 |
| ReMnCo/SB15 | 99,2 |

Sin embargo, la muestra MnCo/SB15 presenta un espectro con una banda muy ancha con un máximo a 779,9 eV y un pico satélite relativamente intenso.

La deconvolución de la componente $\text{Co}2p_{3/2}$ del catalizador ReCo/SB15, Figura 4-64, es similar a la obtenida en la muestra Co/SB15. En ambos casos se observa la presencia de cobalto metálico a 778,2 eV (79) y de CoO a 781,1 eV (82). La intensidad relativa entre ambas especies es mayor en la muestra ReCo/SB15, lo que indica una mayor reducibilidad del Co_3O_4 con respecto a la muestra Co/SB15, tal y como se ha observado por TPR.

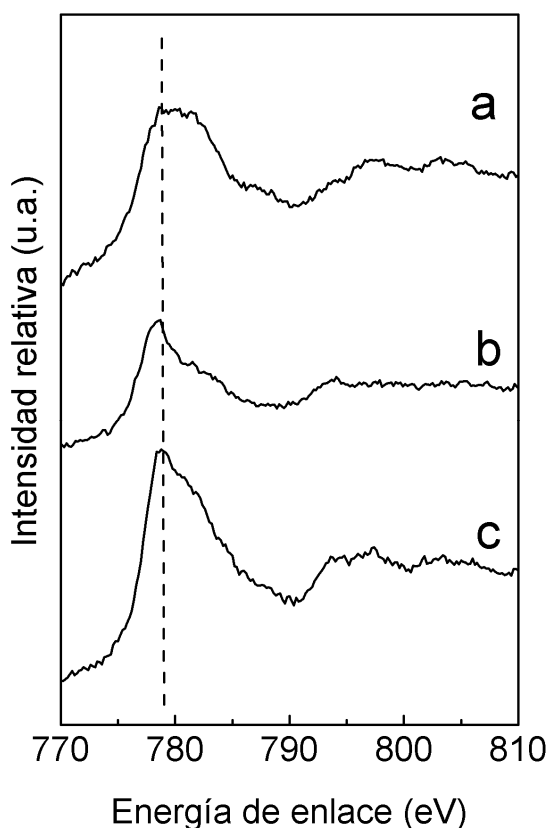


Figura 4-63. XPS de los catalizadores: (a) MnCo/SB15, (b) ReCo/SB15 y (c) Co/SB15 en su forma reducida.

En el caso del catalizador MnCo/SB15, la deconvolución de la componente $\text{Co}2p_{3/2}$ (Figura 4-64) indica la presencia de dos especies a 777,7 eV y 780,8 eV con un satélite a 783,4 eV y con una relación satélite/pico principal de 0,76. La banda a 777,7 eV se puede asignar a cobalto metálico y el desplazamiento de esta componente hacia menores valores de energía de enlace es atribuible a efectos de estado inicial debido al pequeño tamaño de partícula de las especies metálicas, tal y como se ha discutido anteriormente (apartado 4.2.4.1.1). La componente a 780,8 eV, junto con la presencia del satélite, puede atribuirse a CoO (82). Como se puede observar, la energía de enlace de esta componente es inferior a la de los catalizadores Co/SB15 y ReCo/SB15, lo que podría estar relacionado con un mayor tamaño de partícula de CoO o con la formación de una fase mixta de óxido Co-Mn.

Los resultados obtenidos por XRD muestran que el tamaño de partícula en el catalizador MnCo/SB15 es incluso inferior a los de los catalizadores Co/SB15 y ReCo/SB15 (Tabla 4-30), por lo que se puede descartar que el desplazamiento de la energía de enlace del pico a 780,8 con respecto al CoO puro (82) sea debido al tamaño

de partícula. De hecho, en las muestras calcinadas se ha observado un efecto electrónico en las especies del óxido de cobalto debido a la presencia de Mn. Por otra parte, la relación de intensidad de ambas componentes indica una menor reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas en este catalizador con respecto al resto, lo que es consistente con los resultados obtenidos por TPR.

Por lo tanto, las técnicas utilizadas para la caracterización de estos catalizadores muestran que la incorporación de Re mejora notablemente la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas y disminuye ligeramente su tamaño, de

acuerdo con los resultados de TPR, XPS y XRD. El primer efecto se ha atribuido a la capacidad del Re para activar el H_2 y el segundo a una mejora de la estabilidad de las partículas de Co_3O_4 formadas durante la calcinación. Así, este catalizador presenta en su forma calcinada el óxido Co_3O_4 como fase mayoritaria, mientras que en su forma reducida la superficie del catalizador está compuesta básicamente por Co^0 .

Por otra parte, el Mn incrementa notablemente la dispersión de las partículas de Co_3O_4 , aunque también disminuye su reducibilidad, probablemente debido su menor tamaño y a la influencia del Mn en las propiedades electrónicas de los átomos de Co, como sugieren los resultados de XPS. La interacción Co-Mn podría favorecer la estabilización de las partículas de Co_3O_4 de menor tamaño durante la etapa de calcinación, de modo que evitaría su aglomeración y sinterización. Yin y col. (76) observaron una disminución similar del tamaño de las partículas de Co_3O_4 al incorporar Mn en el catalizador. La presencia simultánea de ambos metales permite mejorar considerablemente tanto la reducibilidad como la dispersión de las partículas de Co_3O_4 ,

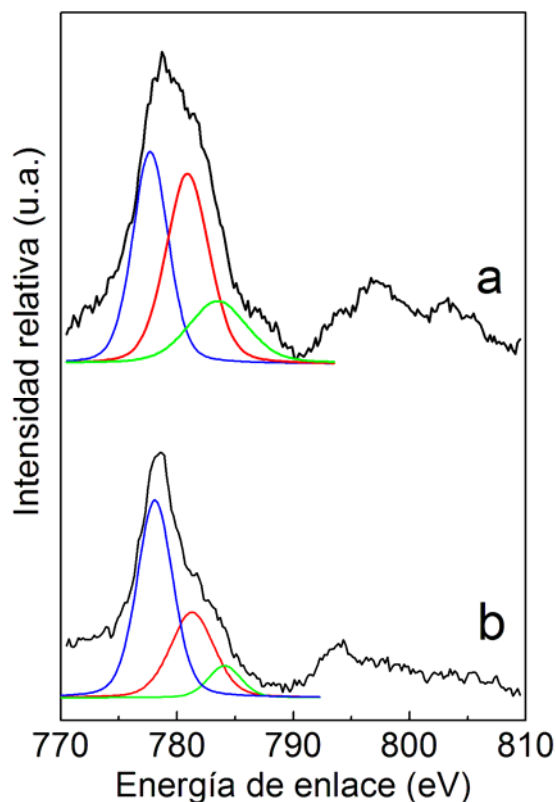


Figura 4-64. Deconvolución de los espectros de XPS de los catalizadores (a) MnCo/SB15 y (b) ReCo/SB15, en las componentes adscritas a (—) Co^0 , (—) CoO y (—) Co_2SiO_4

observándose un efecto promotor conjunto de ambos metales, de acuerdo con el difractograma de rayos X y el perfil de TPR observados.

4.2.4.3.2 Resultados catalíticos

En la Figura 4-65 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo durante los ensayos de actividad de los distintos catalizadores de esta serie.

Como se puede ver, el catalizador ReCo/SB15 se desactiva parcialmente durante las primeras 4 horas de reacción, mientras que el resto de catalizadores de la serie, con menor actividad, se desactivan más lentamente con el tiempo. En la Tabla 4-32 se muestran los resultados de conversión de CO inicial y final (estado pseudo-estacionario), el porcentaje de desactivación y los valores de actividad intrínseca extrapolados a tiempo cero de reacción.

En el estado pseudo-estacionario el catalizador ReCo/SB15 es, con diferencia, el más activo de la serie, siendo su actividad 1,6 veces mayor a la del catalizador Co/SB15. Este resultado se puede explicar en base al mayor número de centros activos (Co^0_{s}) de esta muestra, de acuerdo con su elevado grado de reducción (99,5%) y dispersión metálica (13,5 %) determinados por TPR y XRD, respectivamente.

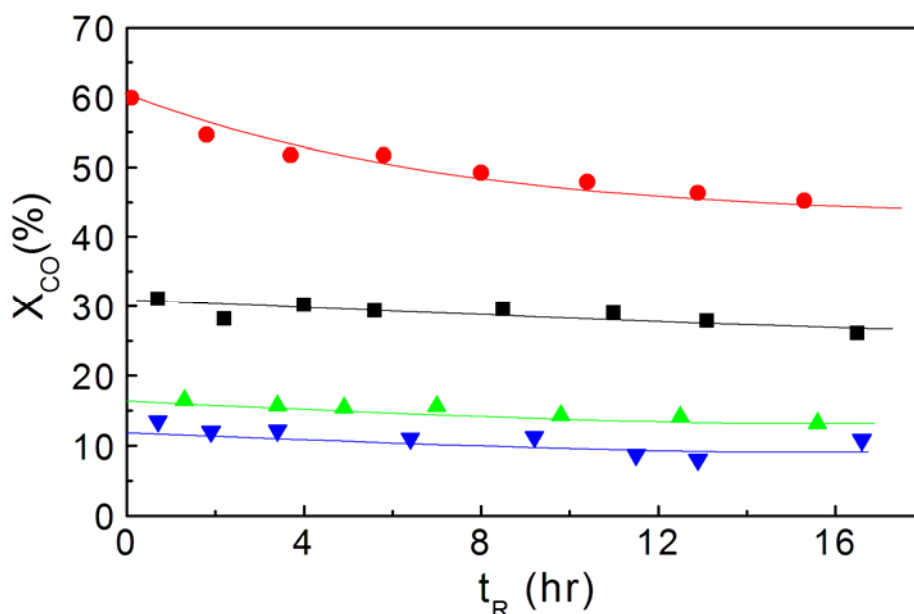


Figura 4-65. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (●) ReCo/SB15, (▲) MnCo/SB15, (▼) ReMnCo/SB15 y (■) Co/SB15.

Tabla 4-32. Resultados de actividad de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15 con y sin metales promotores.

| Catalizador | X_{CO} (%mol), hr | | $\Delta(X_{CO})$, % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|-------------|---------------------|-------|----------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| Co/SB15 | 31,0 | 27,7 | 10,6 | 5,8 |
| ReCo/SB15 | 59,9 | 45,3 | 24,4 | 7,5 |
| MnCo/SB15 | 16,5 | 13,2 | 20,0 | 2,0 |
| ReMnCo/SB15 | 13,5 | 10,8 | 20,0 | 1,3 |

Por el contrario, los catalizadores que incorporan Mn como metal promotor muestran la menor conversión de CO de todos los catalizadores ensayados de esta serie, siendo el catalizador ReMnCo/SB15 el menos activo de todos. La baja actividad de los catalizadores con Mn resulta sorprendente teniendo en cuenta los valores de dispersión y reducibilidad obtenidos para éstos. La dispersión metálica de los catalizadores con Mn es notablemente mayor a la del catalizador Co/SB15, mientras que la reducibilidad es ligeramente inferior en la muestra MnCo/SB15, y muy superior en la muestra ReMnCo/SB15. Por lo tanto, el número de centros activos debe ser muy similar en la muestra MnCo/SB15 y Co/SB15, y sensiblemente mayor en la muestra ReMnCo/SB15. Por lo tanto, la presencia del Mn origina probablemente una disminución de la actividad de los centros activos, este efecto también ha sido observado por otros autores (76, 86)

En general, los catalizadores presentan una desactivación similar con el tiempo, mientras que en el caso del catalizador ReCo/SB15 es algo mayor durante las primeras horas de reacción. Como ya hemos discutido en los apartados anteriores, la desactivación inicial de los catalizadores de cobalto se debe fundamentalmente a la aglomeración y reoxidación de las partículas de cobalto de menor tamaño. Por lo tanto, el comportamiento del catalizador ReCo/SB15 es debido, probablemente, a una mayor velocidad de reoxidación de las partículas de cobalto, como consecuencia de la elevada presión parcial de H₂O en el lecho catalítico originada, a su vez, por la alta conversión inicial de CO de este catalizador.

Por otra parte, la actividad intrínseca inicial (en ausencia de desactivación) es similar para los catalizadores Co/SB15 y ReCo/SB15, lo que indica que la presencia de Re no tiene ningún efecto sobre la capacidad de activación y disociación del CO. Sin

embargo, en los catalizadores con Mn se observa una fuerte disminución del TOF, lo que sugiere que el Mn afecta sensiblemente a las propiedades electrónicas del cobalto de modo que su capacidad para activar el CO disminuye sensiblemente. Como se ha mostrado en el capítulo de introducción, tanto la disociación de CO sobre los centros activos como la formación de hidrocarburos, están íntimamente relacionadas con la capacidad de los átomos de cobalto para ceder y aceptar electrones de las especies adsorbidas sobre éstos. Por otra parte, los resultados de XPS del cobalto en el catalizador MnCo/SB15 indican que existe un efecto electrónico sobre las partículas de cobalto debido a la presencia de Mn. Por lo tanto, la presencia de Mn probablemente afecta a la capacidad de disociación de CO y de formación de hidrocarburos de los centros activos. En esta línea, Jiang y col. (86) han observado mediante de experimentos de infrarrojo de reflectancia difusa, que las propiedades de los centros de adsorción de CO en catalizadores de cobalto se modifican debido a la presencia de Mn, produciendo una disminución de la actividad catalítica.

En la Tabla 4-33 se muestran los resultados de selectividad en el estado pseudo-estacionario. La presencia de Re disminuye significativamente la selectividad a CH₄, hidrocarburos C₂-C₄ y alcoholes, y aumenta notablemente la selectividad a la fracción C₅₊ de hidrocarburos, con respecto al catalizador de referencia Co/SB15. La incorporación de Mn, sin embargo, disminuye la selectividad a hidrocarburos pesados, incrementa la selectividad a la fracción C₂-C₄ de hidrocarburos, a alcoholes y a CO₂, con respecto al catalizador de referencia Co/SB15.

Tabla 4-33. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15 con y sin metales promotores.

| Catalizador | X _{co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|------|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/SB15 | 27,7 | 1,2 | 5,0 | 93,8 | 19,5 | 14,5 | 66,0 | 0,85 |
| ReCo/SB15 | 45,3 | 1,3 | 3,7 | 95,0 | 14,1 | 11,7 | 74,2 | 0,88 |
| MnCo/SB15 | 13,2 | 3,4 | 16,3 | 80,3 | 19,2 | 36,6 | 44,2 | 0,77 |
| ReMnCo/SB15 | 10,8 | 4,6 | 17,1 | 78,3 | 20,4 | 35,4 | 44,2 | 0,77 |

Como se ha comentado ya en apartados anteriores, la mejora de la selectividad a hidrocarburos pesados puede atribuirse al notable aumento del grado de reducción de las partículas de cobalto soportadas debido a la presencia del Re.

En la Figura 4-66 se puede observar la distribución de ASF de los distintos catalizadores. Como se puede apreciar, la presencia de Mn disminuye significativamente la probabilidad de crecimiento de cadena (α) con respecto al catalizador sin promotores, mientras que el Re produce el efecto contrario. La combinación de ambos metales simultáneamente produce el mismo efecto que la incorporación de solamente Mn. Los valores de α obtenidos a partir de la Figura 4-66 se incluyen en la Tabla 4-33.

Cabe destacar que la presencia de Mn aumenta notablemente la selectividad a α -olefinas como se puede ver en la Figura 4-67, donde se representa la relación de olefina a parafina (O/P) para los catalizadores de esta serie. La presencia simultánea de Re y Mn produce un efecto similar al del Mn sobre la selectividad a olefinas, a pesar de la mejora en la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 . Esto indica que la alteración de las propiedades electrónicas del cobalto debido a la presencia de Mn es lo que determina sus propiedades catalíticas.

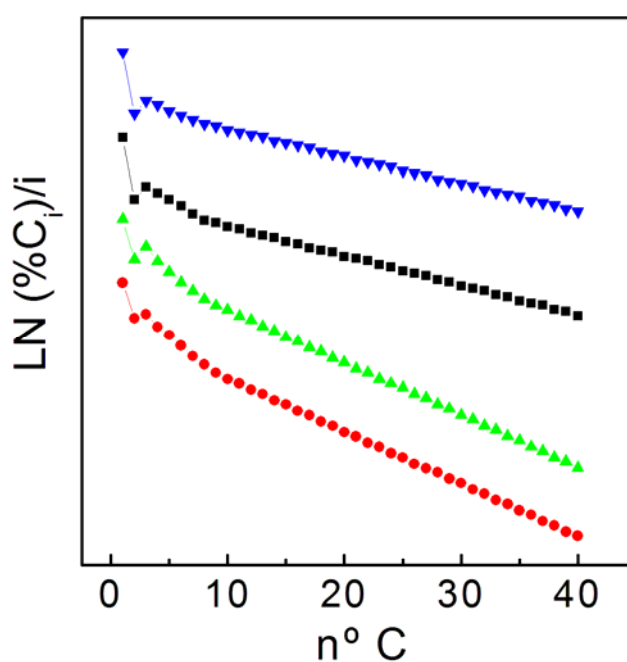


Figura 4-66. Distribución de ASF de los catalizadores (▼) ReCo/SB15, (■) Co/SB15, (▲) MnCo/SB15 y (●) ReMnCo/SB15.

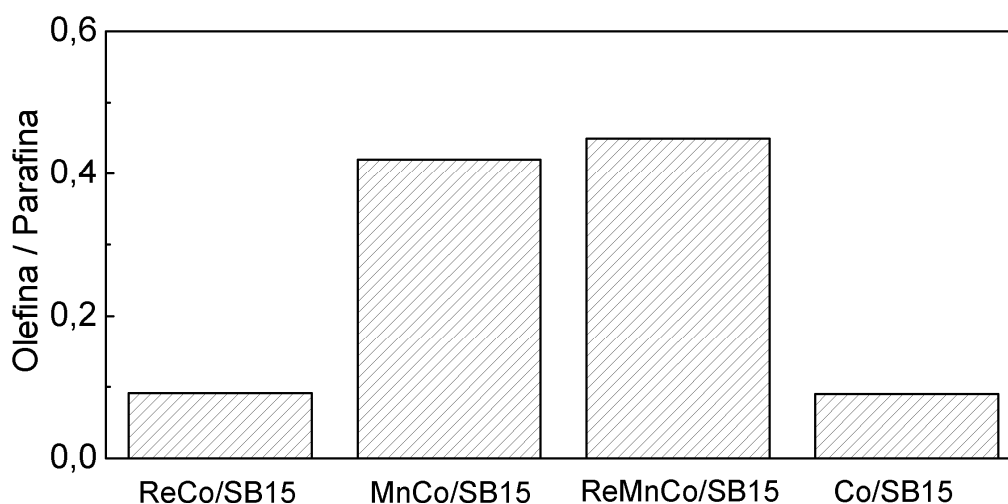


Figura 4-67. Relación de olefina/parafina para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto en la fracción de hidrocarburos.

En definitiva, los resultados de actividad y selectividad obtenidos para los distintos catalizadores indican que la incorporación del Re produce una significativa mejora de la actividad y la selectividad a hidrocarburos pesados, relacionada fundamentalmente con la excepcional mejora de la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas, como indican las medidas de TPR y XPS de esta muestra. Sin embargo, la incorporación del Mn altera significativamente las propiedades electrónicas del cobalto como se ha observado por XPS. Así, a pesar de la elevada dispersión y del grado de reducción (ligeramente menor al del catalizador Co/SB15) del catalizador MnCo/SB15, su actividad y selectividad a hidrocarburos pesados es sensiblemente inferior con respecto al catalizador Co/SB15. Además, se ha observado que la presencia de Mn favorece la selectividad a olefinas. La presencia simultánea de Re y Mn mejora la dispersión y la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas, sin embargo no se observa una mejora de la actividad ni de la selectividad en este catalizador, cuyos valores son similares a los obtenidos para el catalizador MnCo/SB15. Por lo tanto, el efecto promotor del Mn prevalece frente al del Re, en lo que respecta a las propiedades catalíticas de las partículas de cobalto.

4.2.4.4 Influencia de las propiedades físico-químicas superficiales del material mesoporoso SBA-15

Como se ha visto, tanto la dispersión como la reducibilidad de las partículas de cobalto dependen de la interacción entre éstas y el soporte. Por ello, se ha planteado modificar las propiedades físico-químicas superficiales del material SBA-15, para estudiar su influencia en el comportamiento catalítico y las propiedades de las partículas de cobalto soportadas.

Para ello se modificó la superficie del material SBA-15 mediante tratamientos post-síntesis de silanización, SB15(Si), y de “grafting” de aluminio, SB15(Al1) y SB15(Al2). La incorporación del cobalto (contenido nominal del 20% en peso) se llevó a cabo por impregnación a partir de nitrato de cobalto y posterior calcinación del soporte. Las condiciones de los tratamientos post-síntesis, de la incorporación del cobalto y de la activación están descritas en la parte experimental de la memoria.

La caracterización físico-química se llevó a cabo mediante adsorción de N₂, termogravimetría (TG), difracción de rayos X (XRD), reducción termoprogramada (TPR), espectroscopía de infrarrojos combinada con la adsorción /desorción de piridina y resonancia magnético-nuclear con giro al ángulo mágico (MAS NMR) de ²⁷Al.

4.2.4.4.1 Propiedades físico-químicas de los soportes

Propiedades texturales

En la Figura 4-68 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales SBA-15 modificados mediante tratamientos post-síntesis de silanización y “grafting” de aluminio. También se ha incluido la isoterma de adsorción del material SB15 original a efectos comparativos.

Las isotermas de los materiales modificados y del material de partida (SB15) son muy similares, lo que indica que los tratamientos post-síntesis efectuados en cada caso no han afectado sensiblemente a la estructura mesoporosa del material SBA-15 de partida. No obstante, el volumen de N₂ adsorbido es ligeramente inferior en los materiales funcionalizados.

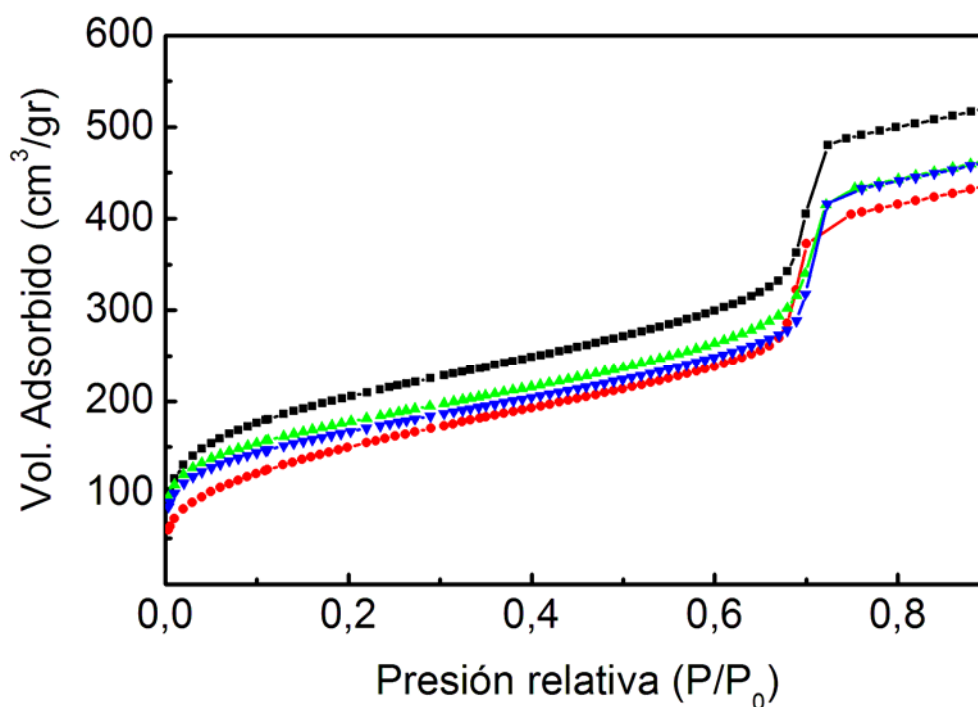


Figura 4-68. Isotermas de adsorción de los materiales mesoporosos (●) SB15(Si), (▲) SB15(Al1), (▼) SB15(Al2) y (■) SB15.

Como se observa, en la Tabla 4-34 los valores de área superficial y volumen de poro de los materiales modificados son inferiores a los del material original SB15, mientras que el diámetro medio de poro es en todos los casos muy similar al del soporte.

La significativa disminución de área superficial observada en la muestra SB15(Si) sugiere que parte de la estructura mesoporosa podría resultar parcialmente dañada durante el procedimiento de silanización.

Tabla 4-34. Propiedades texturales de los materiales mesoporosos

| Muestra | Área (m ² /gr) | V _{poro} (cm ³ /gr) | d _{poro} (nm) |
|-----------|---------------------------|---|------------------------|
| SB15 | 727 | 0,94 | 8,3 |
| SB15(Si) | 570 | 0,79 | 8,2 |
| SB15(Al1) | 625 | 0,85 | 8,6 |
| SB15(Al2) | 588 | 0,81 | 8,6 |

Grado de incorporación de los grupos funcionales y propiedades físico-químicas de los materiales

La muestra SB15(Si) presenta un grado de silanización del 15.8 % en peso ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) calculado a partir del análisis de carbón del material. Las muestras SB15(A11) y SB15(A12) presentan un contenido de Al del 8.0% y 7.7% en peso, respectivamente, determinado mediante medidas de absorción atómica.

La naturaleza de las especies de Al en estos materiales se ha estudiado mediante espectroscopia de MAS NMR de ^{27}Al . En la Figura 4-69 se muestran los espectros obtenidos para las muestras SB15(A11) y SB15(A12). Las dos muestras “grafteadas” con Al presentan bandas correspondientes a especies de Al tetraédricas (55-57 ppm), pentacoordinadas o en una coordinación tetraédrica distorsionada (30 ppm) y octaédricas (2-3 ppm). La presencia de especies tetraédricas indica que parte del Al se ha incorporado en la red de SiO_2 de la estructura mesoporosa. Los dos métodos de “grafting” utilizados han dado lugar a una distribución de especies de Al similares, con la mayoría del Al presente en forma octaédrica. Mokaya y col. (87) obtuvieron espectros muy similares con una muestra de MCM-41 “graftada” con isopropóxido de aluminio.

Mediante espectroscopia infrarroja combinada con la adsorción/desorción de piridina, se ha observado que la presencia de especies de aluminio tetraédricas origina cierta acidez Brønsted en estos materiales. Los espectros de IR obtenidos se muestran en la Figura 4-70. Como se puede apreciar, ambas muestras presentan una concentración y distribución de centros ácidos similares. La mayor parte de los centros ácidos

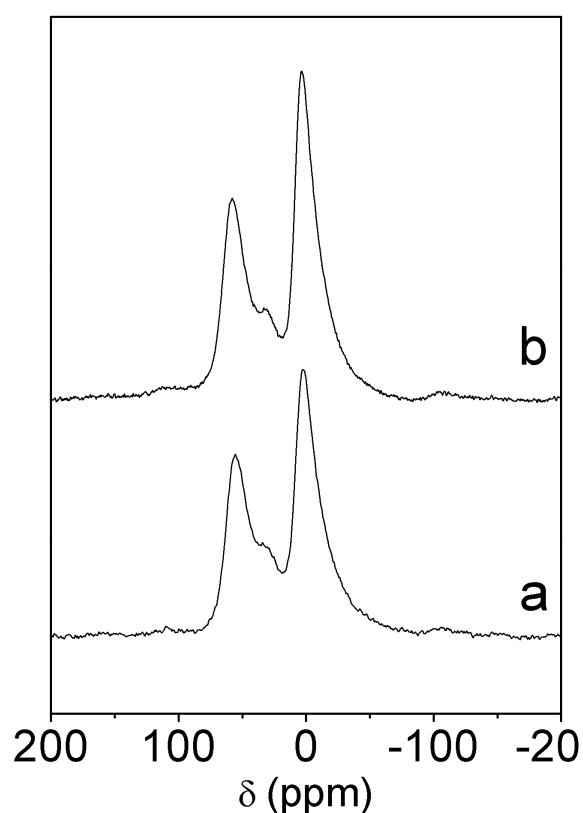


Figura 4-69. Espectro de NMR MAS ^{27}Al de los materiales (a) SB15(A11) y (b) SB15(A12).

son de tipo Lewis (banda a 1450 cm^{-1}). La relación ‘centros Lewis/centros Brönsted’ (L/B) es igual a 10 a la temperatura de desorción de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuanto mayor es la temperatura de desorción mayor es la relación L/B, lo que indica que la fuerza de los centros Brönsted es menor que la de los centros Lewis. De hecho, a la temperatura de desorción de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se han detectado centros Brönsted en estos materiales.

Por otra parte, las medidas de termogravimetría de los distintos materiales han revelado cambios importantes en el comportamiento hidrófobo/hidrófilo del material SBA-15 tras la incorporación de los distintos grupos funcionales.

La muestra SB15(Si) es más hidrófoba que la SB15, como se deduce de la disminución del contenido de agua adsorbida (del 2,2% en peso al 1,1%) en el material de acuerdo con las medidas de TG. De hecho, este tipo de tratamientos post-síntesis se han utilizado para aumentar la hidrofobicidad del material Ti-MCM-41 con la finalidad de mejorar su rendimiento en la reacción de epoxidación de alquenos (88, 89, 90). Por el contrario, las muestras grafeadas con Al presentan una pérdida de agua del 9,4 % y 5,4 % en peso para las muestras SB15(Al1) y SB15(Al2), respectivamente, lo que indica que un aumento de la hidrofília de éstos con respecto al material.

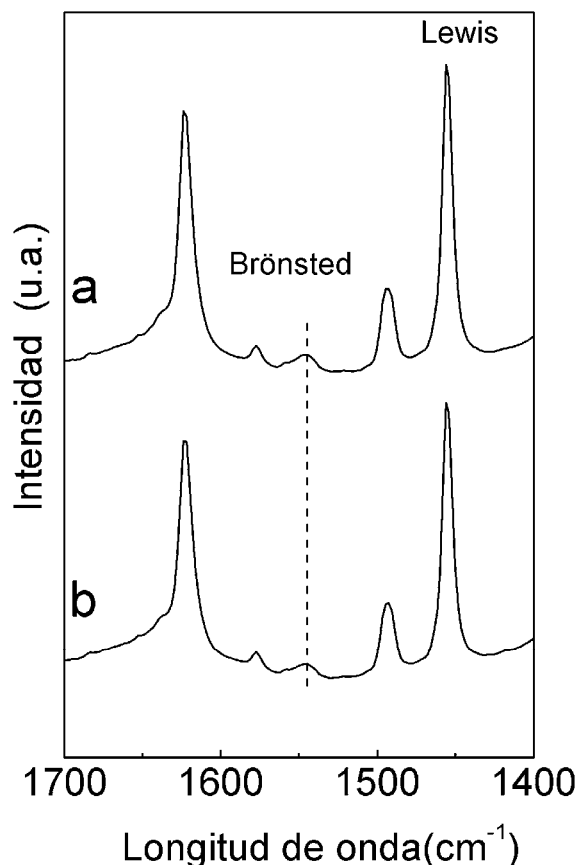


Figura 4-70. Espectros de IR de piridina de los materiales (a) SB15(Al1) y (b) SB15(Al2) una temperatura de desorción de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.4.4.2 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Propiedades texturales

La Figura 4-71 muestra las isotermas de adsorción de N_2 para esta serie de catalizadores. Todos ellos muestran una isoterma muy similar a la del correspondiente soporte (Figura 4-68), si bien el volumen de N_2 adsorbido es inferior tras la incorporación del cobalto, como ya se ha observado en los catalizadores estudiados en apartados anteriores.

En la Tabla 4-35 se muestran los valores de área superficial, volumen y diámetro medio de poro, junto con el valor de área corregida y la pérdida de área real del soporte tras la incorporación del cobalto. Teniendo en cuenta el efecto de dilución ($\text{Área}_{\text{SB15}}$), en todos los casos se produce una disminución real del área del soporte tras la incorporación del cobalto de entre el 13% al 33% dependiendo del tratamiento. Como ya se ha explicado anteriormente, el bloqueo de canales mesoporosos por partículas de Co_3O_4 de gran tamaño localizadas en la superficie exterior de los soportes y el deterioro parcial de la estructura mesoporosa durante el proceso de incorporación del cobalto, son las principales razones del descenso (real) de área en los catalizadores.

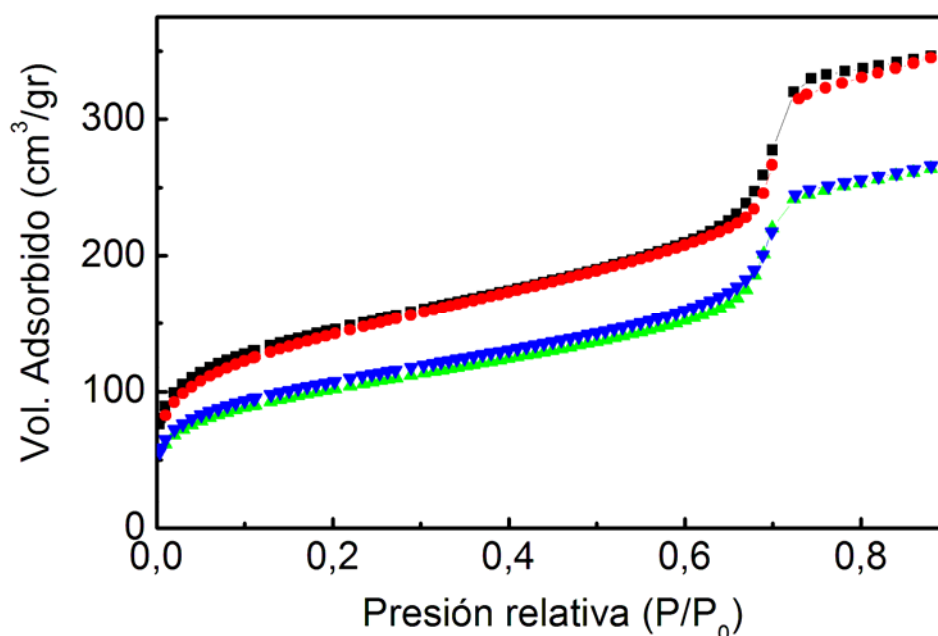


Figura 4-71. Isotermas de adsorción de N_2 de los catalizadores (●) Co/SB15(Si), (▲) Co/SB15(Al1), (▼) Co/SB15(Al2) y (■) Co/SB15.

Tabla 4-35. Contenido de cobalto y principales propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportados en SB15 y SB15 modificado mediante tratamientos post-síntesis.

| Catalizador | % Co (peso) | Área (m ² /gr) | V _{Poro} (cm ³ /gr) | D _{Poro} (nm) | Área _{SB15} (m ² /gr) | ΔÁrea (%) |
|--------------|-------------|---------------------------|---|------------------------|---|-----------|
| Co/SB15 | 18,0 | 508 | 0,62 | 8,4 | 673 | 20,1 |
| Co/SB15(Si) | 19,8 | 461 | 0,60 | 8,2 | 631 | 13,2 |
| Co/SB15(Al1) | 19,7 | 356 | 0,50 | 8,3 | 487 | 33,1 |
| Co/SB15(Al2) | 19,2 | 378 | 0,53 | 8,3 | 512 | 29,6 |

Además, en esta serie de catalizadores se observa que en el soporte con mayor carácter hidrófobo, SB15(Si), la pérdida de área es un 34% menor comparado con el catalizador Co/SB15 sin tratamiento superficial. Sin embargo, en los catalizadores preparados a partir de las muestras graftadas con Al, ambas con mayor carácter hidrófilo que el material SB15, la pérdida de área con respecto a la muestra Co/SB15 es un 47% mayor en el catalizador Co/SB15(Al2), y un 65% mayor, en el catalizador Co/SB15(Al1), que presenta un mayor carácter hidrófilo. Estos resultados sugieren que la presencia de mayores cantidades de agua en el soporte impregnado aumenta el grado de deterioro de su estructura durante su calcinación.

Estructura y tamaño de partícula de cobalto

En la Figura 4-72 se muestran los difractogramas de la serie de catalizadores preparados. En todos los casos se observan las reflexiones típicas de la fase cristalina de la espinela Co₃O₄, lo que indica que ésta es la fase mayoritaria en estos catalizadores. El tamaño medio de partícula de Co₃O₄ (estimado a partir de la ec. de Scherrer) y la dispersión metálica del cobalto se muestran en la Tabla 4-36.

Todos los catalizadores muestran un tamaño medio de partícula muy similar, alrededor de 11 nm. Los resultados obtenidos indican que el efecto de la funcionalización superficial del material mesoporoso SBA-15 no parece tener una influencia apreciable sobre el tamaño de partícula de Co₃O₄.

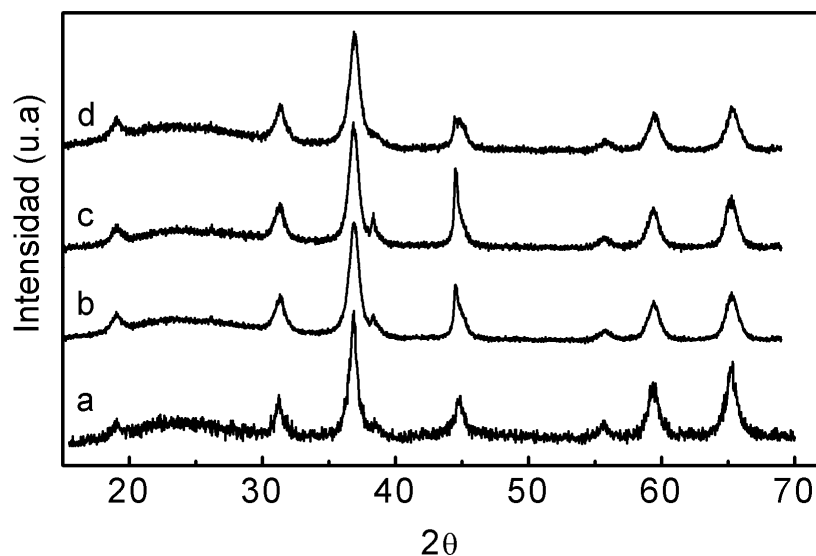


Figura 4-72. Difractogramas de rayos X de los catalizadores: (a) Co/SB15, (b) Co/SB15-Al2, (c) Co/SB15-Al1 y (d) Co/SB15-Si.

Por lo tanto, en esta serie de catalizadores lo que determina principalmente el tamaño medio de las partículas de Co_3O_4 soportadas es el diámetro medio de poro del soporte, debido al efecto de confinamiento que los canales mesoporosos ejercen sobre las partículas de cobalto, como se ha explicado en el apartado 4.2.1.

Reducibilidad de las partículas de cobalto.

Los catalizadores Co/SB15(Si), Co/SB15(Al1) y Co/SB15(Al2) muestran perfiles de TPR más complejos que el catalizador Co/SB15, como se puede ver en la Figura 4-73.

Tabla 4-36. Diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y dispersión metálica de cobalto de los catalizadores soportados en los materiales mesoporosos SB15 con y sin tratamiento post-síntesis de funcionalización.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D $[\text{Co}^0]$ % |
|--------------|-----------------------------------|---------------------|
| Co/SB15 | 11,4 | 11,2 |
| Co/SB15(Si) | 10,2 | 12,6 |
| Co/SB15(Al1) | 11,3 | 11,4 |
| Co/SB15(Al2) | 11,2 | 12,0 |

En todos los perfiles de TPR obtenidos se puede distinguir la primera etapa de reducción del Co_3O_4 a CoO a una temperatura de aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la segunda etapa de reducción (de CoO a Co^0) varía significativamente dependiendo del tratamiento post-síntesis utilizado en cada caso.

Para el catalizador Co/SB15(Si) (Figura 4-73 d), el amplio pico asimétrico situado entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ indica que la silanización de la superficie mesoporosa del material SB15 podría aumentar el grado de interacción de las partículas de cobalto y el soporte con respecto al catalizador Co/SB15 .

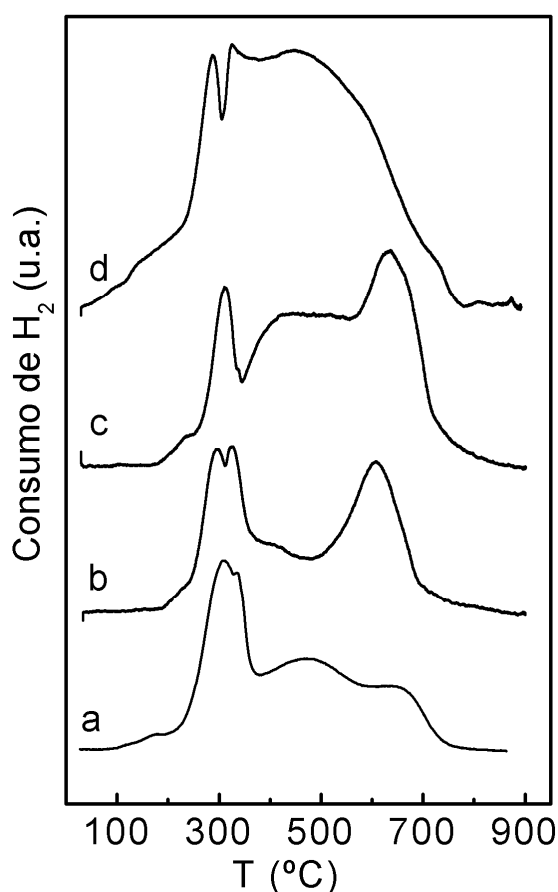


Figura 4-73. TPR de los catalizadores (a) Co/SB15 , (b) $\text{Co/SB15(Al}_2\text{)}$, (c) $\text{Co/SB15(Al}_1\text{)}$ y (d) Co/SB15(Si) .

Un efecto muy similar se observa, en los catalizadores preparados con los soportes “grafteados” con Al (Figura 4-73 b y c). En ambos casos se observa una mayor proporción de especies de cobalto que se reducen a alta temperatura ($600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$) con respecto al catalizador Co/SB15 , lo que indica un aumento de la proporción de partículas interaccionando fuertemente con el soporte. Probablemente, estos picos representan la reducción de aluminatos o silicoaluminatos de cobalto formados durante el propio proceso de reducción por reacción entre las partículas de CoO de menor tamaño (y mayor interacción con el soporte), el soporte y las especies de aluminio dispersas sobre éste. De hecho, como ya se ha comentado anteriormente, la interacción del $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ es mayor comparada con la interacción Co-SiO_2 (91), lo que podría favorecer la formación de este tipo de especies en ambos catalizadores. Este efecto es más acusado en el catalizador $\text{Co/SB15(Al}_1\text{)}$ preparado a partir de tri-sec-butóxido de aluminio.

Sin embargo, el catalizador Co/SB15(Al2), obtenido a partir de etóxido de dietilaluminio, muestra un intenso pico de reducción a 325 °C correspondiente a la reducción de una fracción de las partículas de CoO a Co⁰ y no presenta ningún proceso de reducción significativo hasta alcanzar aproximadamente 600 °C, lo que sugiere una menor interacción Co-soporte en este caso con respecto al catalizador Co/SB15(Al1).

En la Tabla 4-37 se muestran los grados de reducción obtenidos a partir de los TPR de muestras previamente reducidas in-situ. El catalizador Co/SB15 es el más reducible de esta serie, seguido de Co/SB15(Al2) y Co/SB15(Al1), mientras que el menos reducible es el catalizador Co/SB15(Si) preparado a partir del soporte silanizado.

Los resultados de caracterización indican que los materiales funcionalizados modifican los efectos de la incorporación del cobalto con respecto al material SB15. En la muestra Co/SB15(Si), se observa una disminución de la pérdida de área tras la incorporación del cobalto con respecto al catalizador Co/SB15. Este efecto probablemente está relacionado con un mayor carácter hidrófobo del material SB15(Si) con respecto al material SBA-15.

En las muestras de SBA-15 “grafteadas” con Al la pérdida de área (real) es mayor con respecto a los catalizadores Co/SB15(Si) y Co/SB15. El mayor carácter hidrófilo de los materiales SB15(Al1) y SB15(Al2) produce este aumento de la pérdida de área tras la incorporación del cobalto probablemente debido a que poseen una mayor cantidad de agua adsorbida durante la calcinación de los materiales impregnados.

Tabla 4-37. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre SB15 con y sin tratamientos post-síntesis de funcionalización.

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|--------------|------------------------|
| Co/SB15 | 78,2 |
| Co/SB15(Si) | 63,7 |
| Co/SB15(Al1) | 55,9 |
| Co/SB15(Al2) | 62,2 |

El tamaño de las partículas de Co_3O_4 en los catalizadores preparados a partir de los materiales SB15 “grafeados” es muy similar con respecto al catalizador Co/SB15, lo que indica que el diámetro medio de poro de de estos materiales, muy similar en todos los casos, lo que determina el tamaño de las partículas de cobalto soportadas.

4.2.4.4.3 Resultados catalíticos

En la Figura 4-74 se muestra la evolución de la conversión de CO para los distintos catalizadores de esta serie. Los catalizadores preparados a partir de soportes funcionalizados se desactivan más rápidamente que el catalizador de referencia Co/SB15, cuya actividad es la mayor en el estado pseudo estacionario.

En la Tabla 4-38 se muestran los valores de conversión de CO inicial y final (en el estado pseudo-estacionario) junto con los valores de actividad intrínseca inicial en ausencia de desactivación. Como se puede ver, la actividad inicial es ligeramente inferior para los catalizadores Co/SB15(A11) y Co/SB15(A12) comparados con el catalizador Co/SB15, mientras que para la muestra Co/SB15(Si) la conversión de CO durante los primeros instantes de reacción es muy similar a la de Co/SB15.

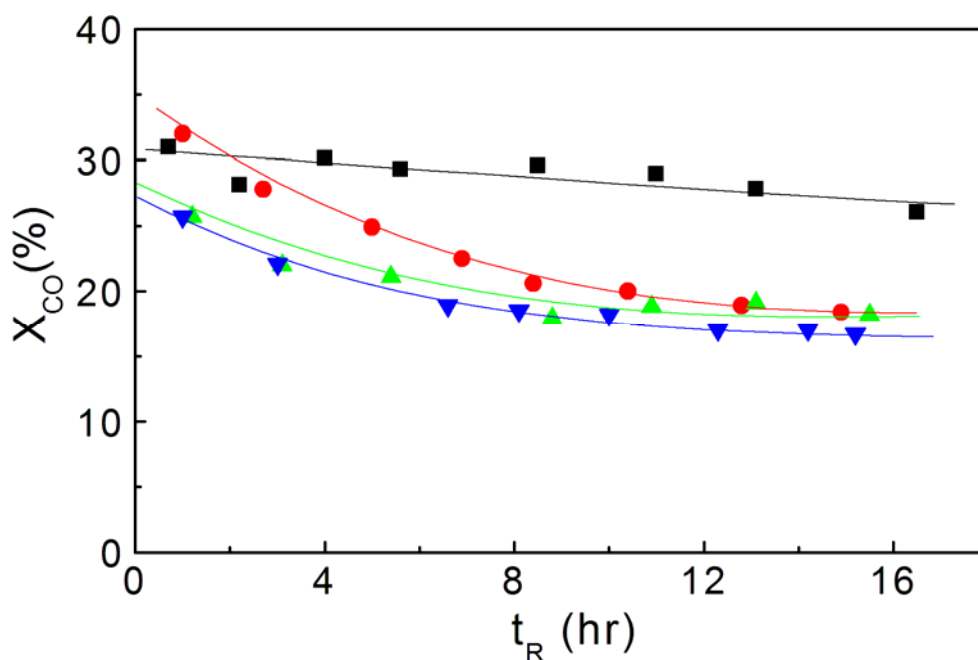


Figura 4-74. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (●) Co/SB15-Si, (▲) Co/SB15(A11), (▼) Co/SB15(A12) y (■) Co/SB15.

Tabla 4-38. Actividad de los catalizadores soportados sobre los materiales mesoporosos SB15 con y sin post-tratamientos de funcionalización.

| Catalizador | X _{co} (%mol), hr | | $\Delta(X_{CO})$, % | TOF·10 ² (s ⁻¹) |
|--------------|----------------------------|-------|----------------------|--|
| | 0-1 | 16-17 | | |
| Co/SB15 | 32,0 | 27,7 | 10,6 | 5,8 |
| Co/SB15(Si) | 32,0 | 18,4 | 42,5 | 6,5 |
| Co/SB15(Al1) | 25,7 | 18,2 | 29,2 | 6,8 |
| Co/SB15(Al2) | 25,7 | 16,7 | 35,0 | 6,1 |

La caracterización de los catalizadores preparados a partir de las muestras de SB15 funcionalizadas indican que el grado de reducción es sensiblemente inferior en estos catalizadores comparados con Co/SB15, mientras que los valores de dispersión metálica son muy similares en todos los casos. De hecho, la actividad intrínseca inicial (TOF) de estos catalizadores es muy similar a la del catalizador de referencia Co/SB15.

Por otra parte, los catalizadores Co/SB15(Si), Co/SB15(Al1) y Co/SB15(Al2) muestran una fuerte desactivación con el tiempo. En los catalizadores que contienen Al este comportamiento podría ser debido al carácter hidrófilo. Esto podría contribuir a aumentar el tiempo de residencia del agua formada en la reacción (1 mol por mol de CO reaccionado) y aumentar su concentración en los canales mesoporosos. Como se sabe, una mayor presión parcial de agua favorece la reoxidación de partículas de cobalto (28, 50, 51).

El catalizador Co/SB15(Si) posee una actividad inicial similar a la del catalizador Co/SB15. Sin embargo, tras 16 horas de reacción, muestra una actividad comparable a la de los catalizadores Co/SB15(Alx). Probablemente, la presencia de compuestos orgánicos tras la impregnación y calcinación del material orgánico afecta de algún modo los procesos catalíticos que tienen lugar en la superficie del catalizador. En general, los catalizadores de cobalto soportados sobre los materiales SB15 modificados con los tratamientos post-síntesis de funcionalización son menos estables que el catalizador Co/SB15.

En la Tabla 4-39 se muestran los resultados de actividad y selectividad en el régimen pseudo-estacionario.

Tabla 4-39. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores soportados sobre los materiales mesoporosos SB15 con y sin post-tratamientos de funcionalización.

| Catalizador | X _{Co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|--------------|---------------------------|-------------------|-----|------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C _{2-C₄} | C ₅₊ | |
| Co/SB15 | 27,7 | 1,2 | 5,0 | 93,8 | 19,5 | 14,5 | 66,0 | 0,85 |
| Co/SB15(Si) | 18,4 | 1,3 | 4,6 | 94,1 | 15,9 | 17,0 | 67,1 | 0,87 |
| Co/SB15(Al1) | 18,2 | 0,9 | 2,3 | 96,8 | 15,3 | 14,0 | 70,7 | 0,89 |
| Co/SB15(Al2) | 16,7 | 1,1 | 2,3 | 96,6 | 10,7 | 9,3 | 80,0 | 0,93 |

Todos los catalizadores preparados sobre soportes SB15 modificados son menos selectivos a compuestos oxigenados y su selectividad a hidrocarburos pesados (C₅₊) es en general superior a la del catalizador Co/SB15.

En el caso del catalizador Co/SB15(Si) el efecto sobre la selectividad a hidrocarburos C₅₊ es menos significativo. No obstante, sí se observa una disminución sensible de la selectividad a metano y un aumento de la selectividad a la fracción C_{2-C₄} de hidrocarburos. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre SB15 “grafteada” con aluminio muestran una selectividad a la fracción C₅₊ de hidrocarburos sensiblemente superior a la del catalizador Co/SB15, especialmente en el material obtenido a partir de etóxido de dietilaluminio, con un valor del 80%.

En la Figura 4-75 se pueden observar las distribuciones de ASF de los distintos catalizadores. Como se puede ver, la pendiente de la representación (y por lo tanto la probabilidad de crecimiento de cadena, α) aumenta para los catalizadores Co/SB15(Si) y, en mayor medida, para los catalizadores Co/SB15(Al1) y Co/SB15(Al2). La probabilidad de crecimiento de cadena (α) obtenida a partir de la distribución de ASF se incluye en la Tabla 4-39. El valor de α obtenido es mayor para los catalizadores soportados sobre SB15 modificada con tratamientos post-síntesis. En los catalizadores Co/SB15(Alx), la razón de esta mejora en la selectividad a hidrocarburos pesados podría residir en el mayor carácter hidrófilo de los soportes SB15(Al1) y SB15(Al2) en comparación con SB15.

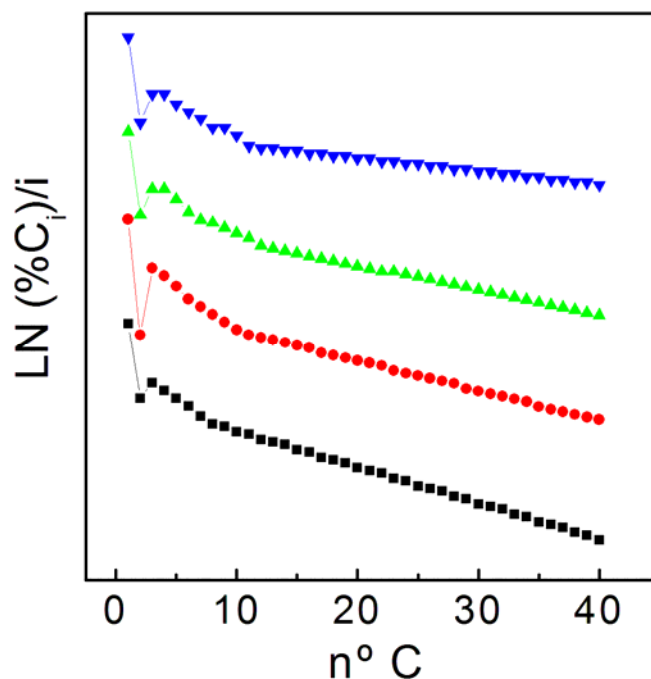


Figura 4-75. Distribución de ASF para los catalizadores (▼) Co/SB15(Al2), (▲) Co/SB15(Al1), (●) Co/SB15(Si) y (■) Co/SB15.

Krishnamoorthy y col. (63) han observado que la adición de pequeñas cantidades de agua durante el transcurso de la reacción de FT aumenta la concentración de especies intermedias ($-\text{CH}_2-$) sobre la superficie de las partículas de Co. Este efecto, de acuerdo con estos autores, mejora la selectividad a hidrocarburos pesados, así como a olefinas.

En los catalizadores modificados con Al también se ha observado un aumento de la selectividad a olefinas en la fracción C_2 - C_{12} . De hecho, la relación O/P del catalizador de referencia Co/SB15 ($\text{O/P}=0,09$) es inferior a la de estos catalizadores (entre 0,25 y 0,30). Cabe destacar que, además, la proporción de olefinas lineales internas es mucho mayor en estos catalizadores que en el de referencia, lo que indica que los centros ácidos Brönsted débiles de los soportes SB15(Al1) y SB15(Al2) catalizan reacciones de isomerización de doble enlace. La relación entre olefinas lineales terminales e internas en el rango C_4 - C_9 de hidrocarburos es de 0,5 para el catalizador Co/SB15 mientras que para los catalizadores Co/SB15(Al1) y Co/SB15(Al2) el valor es de 0,8 y 1,4, respectivamente.

4.2.5 Conclusiones

1) La incorporación de cantidades crecientes de cobalto en el soporte mesoporoso SBA-15 produce un aumento del tamaño y la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas.

2) En los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto, la actividad por centro activo, es independiente de la reducibilidad y el tamaño de partícula de cobalto al menos en el rango de dispersiones y bajo las condiciones de reacción empleadas.

3) En el material mesoporoso SB15, el contenido de cobalto que optimiza los valores de dispersión y reducibilidad de las partículas soportadas, maximizando en número de centros activos del catalizador es de aproximadamente el 30% en peso.

4) Para los catalizadores con grados de reducción del 78% y superiores, la presencia de especies de cobalto oxidadas en partículas de cobalto parcialmente reducidas, no tiene un efecto significativo sobre la selectividad a hidrocarburos pesados.

5) Las partículas de cobalto parcialmente reducidas son más selectivas a productos oxigenados y CO_2 , probablemente debido a la influencia de las especies de cobalto oxidadas en la etapa de disociación del CO en los centros activos del catalizador de cobalto.

6) Los precursores orgánicos (acetato y acetilacetato) de cobalto interaccionan más intensamente con el SiO_2 de la estructura mesoporosa que el nitrato de cobalto. Esto provoca una mayor disminución del área superficial del soporte mesoporoso tras la incorporación del cobalto.

7) Las especies de cobalto formadas tras la calcinación en los catalizadores preparados con precursores orgánicos son CoO altamente disperso y silicatos de cobalto, ambas difícilmente reducibles e inactivas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

8) Los catalizadores preparados a partir de acetato de cobalto y acetilacetato resultan muy poco activos debido al escaso número de centros activos en ambos catalizadores tras el tratamiento de activación in situ.

9) La selectividad a hidrocarburos ligeros ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y productos oxigenados es mucho mayor en los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos que en el caso del catalizador Co/SB15, preparado a partir de nitrato de cobalto. Posiblemente, la

presencia de grandes cantidades de especies de cobalto parcialmente oxidadas altera la capacidad de los centros activos para activar el CO en su superficie y formar y oligomerizar las especies monoméricas $-(^*CH_2)-$.

10) La capacidad del Re para activar el H₂ mejora notablemente la reducibilidad del catalizador Co/SB15. Su presencia también mejora, en menor medida, la dispersión del Co₃O₄. El Mn aumenta sensiblemente la dispersión metálica del cobalto aunque por el contrario la reducibilidad del catalizador es inferior, lo que sugiere que el Mn interacciona intensamente con el Co y/o favorece su interacción con el soporte. La presencia de ambos metales promotores aumenta tanto la reducibilidad como la dispersión metálica.

11) El Re mejora considerablemente la actividad y la selectividad a hidrocarburos pesados del catalizador Co/SB15 debido al aumento de la reducibilidad del sus partículas de cobalto.

12) El Mn, sin embargo, aumenta la selectividad a productos oxigenados, CO₂ y olefinas de cadena corta en detrimento de la selectividad a hidrocarburos pesados.

13) Los tratamientos post-síntesis de funcionalización de la superficie del material mesoporoso SBA-15 no deterioran su estructura mesoporosa.

14) La sililación aumenta la hidrofobia del soporte mientras que el “grafting” de aluminio aumenta la hidrofilia y genera la formación de centros Brønsted débiles y centros Lewis de mayor fortaleza.

15) La funcionalización superficial del material mesoporoso no tiene una influencia apreciable en el tamaño de las partículas de Co₃O₄ soportadas. Sin embargo, su reducibilidad sí se ve significativamente alterada, de modo que el grado de reducción del Co₃O₄ en los soportes funcionalizados es inferior al del catalizador Co/SB15.

16) Los catalizadores preparados a partir de los soportes modificados son menos selectivos a CH₄ y más selectivos a hidrocarburos pesados, especialmente en el caso de los catalizadores preparados sobre el soporte SB15 modificado mediante el “grafting” de aluminio. No obstante, la estabilidad de los catalizadores Co/SB15-x durante la reacción de FT es menor que el catalizador Co/SB15 de referencia.

17) El origen del incremento de selectividad a hidrocarburos pesados, así como de la acusada desactivación con el tiempo, de los catalizadores Co/SB15(A11) y

Co/SB15(A12) podría estar relacionado con el aumento del tiempo de residencia medio del agua formada en el transcurso de la reacción debido al carácter hidrófilo de los correspondientes soportes.

4.2.6 Catalizadores de cobalto soportados en zeolitas deslaminadas

Las zeolitas deslaminadas son una nueva familia de materiales desarrollados en el Instituto de Tecnología Química que presentan una estructura laminar desordenada de tipo castillo de naipes, en la que cada lámina presenta una superficie homogénea de elevada área. Estos materiales zeolíticos poseen una elevada área superficial accesible (600-700 m²/gr) y estabilidad hidrotermal.

Por ello, se ha decidido explorar las posibilidades de estos nuevos materiales en su forma puramente silíceo como soportes para catalizadores de cobalto. El procedimiento de incorporación del cobalto se llevó a cabo por impregnación del soporte con una disolución acuosa de nitrato de cobalto. Posteriormente el sólido impregnado se secó y calcinó a 300 °C durante 10 hr como se indica en el apartado 3 de la memoria.

La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo por adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción termoprogramada (TPR) y espectroscopía infrarroja (IR) combinada con la adsorción/desorción de CO.

4.2.6.1 Estructura y propiedades texturales de los soportes

En la Figura 4-76 se muestran los difractogramas de rayos X de las dos zeolitas deslaminadas. Como se puede ver, en todos los casos las reflexiones correspondientes a los planos (*h00*) aparecen muy distorsionados, lo que indica que estos materiales poseen un bajo grado de ordenamiento en la dirección del eje *a*.

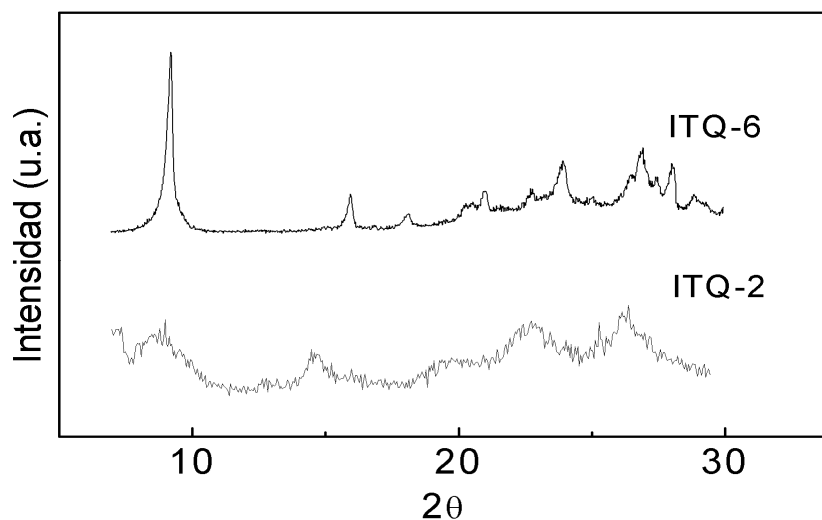


Figura 4-76. Difractogramas de las zeolitas deslaminadas.

Los difractogramas obtenidos sugieren que estos materiales están formados por láminas independientes obtenidas por deslaminación del precursor correspondiente, tal y como se muestra en las Figuras 3-4 y 3-5, del apartado 3.2.3.

Las isotermas de adsorción de las zeolitas deslaminadas y de SiO₂ amorfa convencional se muestran en la Figura 4-77.

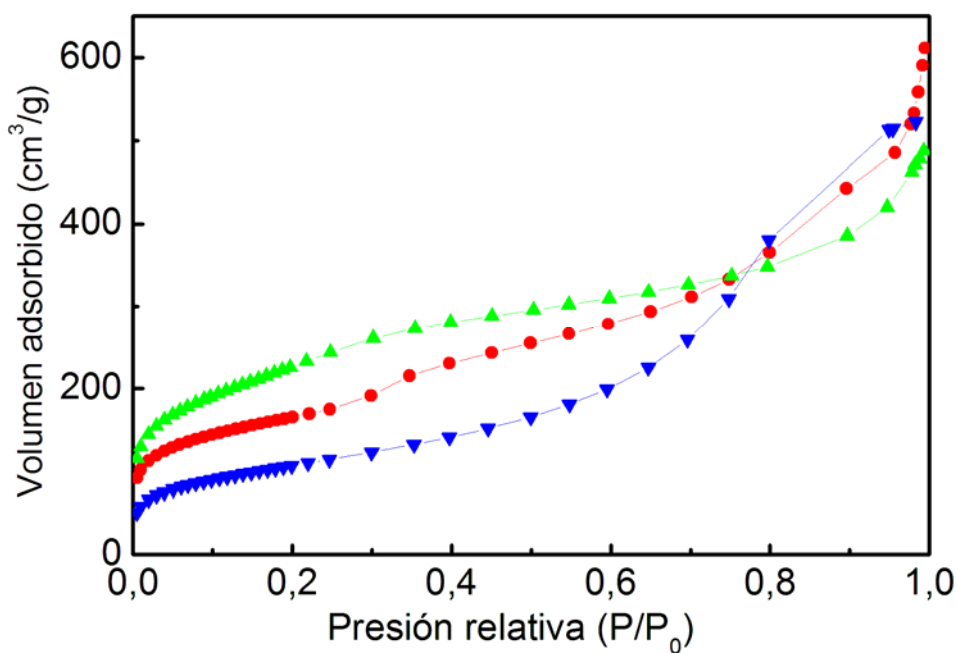


Figura 4-77. Isotermas de adsorción de N₂ de los materiales (●) ITQ-6, (▲)ITQ-2 y (▼) SiO₂ amorfa convencional.

En todos los casos la isoterma de adsorción presenta un comportamiento mixto que revela una amplia distribución de diámetros de poro en estos materiales. Debido a la superposición de todos los efectos característicos del micro, meso y macroporo, resulta difícil establecer cual es la contribución al volumen y área superficial de cada una de estas regiones.

No obstante, sí pueden observarse algunas diferencias entre las isotermas de adsorción de los dos materiales deslaminados. La zeolita ITQ-6 muestra un volumen de N_2 adsorbido mayor con respecto a ITQ-2 para presiones relativas superiores a 0,6, correspondientes a la región de mesoporo grande y macroporo. Sin embargo, para presiones relativas inferiores (correspondiente a microporos y mesoporos con un diámetro medio de poro inferior a 4.5 nm) es la zeolita ITQ-2 la que presenta una mayor cantidad de N_2 adsorbido. Por lo tanto, la zeolita ITQ-2 posee una mayor fracción de poros en el rango del microporo y mesoporo pequeño, mientras que la ITQ-6 presenta una mayor contribución de mesoporos grandes y macroporos, a los que se atribuye la condensación interparticular observada en la isoterma correspondiente (92), para valores de presión relativa cercanos a 1.

Las propiedades texturales de los materiales obtenidos a partir del análisis de las isotermas de adsorción de N_2 se incluyen en la Tabla 4-40. Como se puede observar, la zeolita ITQ-2 presenta un valor de área superficial superior al del resto de materiales, mientras que el material ITQ-6 posee un mayor volumen de poro. Las diferencias en área superficial y porosidad de estos materiales son debidas a la forma en que las distintas láminas se acoplan entre sí en cada material. Probablemente, la estructura y las dimensiones de estas láminas, características de cada zeolita, son el origen de las diferencias observadas en las propiedades texturales de estos materiales.

Tabla 4-40. Propiedades texturales de las zeolitas deslaminadas y el SiO_2 amorfa convencional.

| Muestra | Área (m^2/gr) | V_{poro} (cm^3/gr) | d_{poro} (nm) |
|---------|-------------------|--------------------------|-----------------|
| ITQ-6 | 585 | 0,94 | 6,4 |
| ITQ-2 | 822 | 0,76 | 3,7 |
| SiO_2 | 387 | 0,81 | 9 |

4.2.6.2 Propiedades físico-químicas de los catalizadores

Propiedades texturales

En la Figura 4-78 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ de los distintos catalizadores de esta serie. Como se puede observar, la forma de las isotermas es similar a la de los correspondientes soportes, lo que indica que su estructura no se ha alterado de forma apreciable tras la incorporación del cobalto. En todos los casos el volumen de N₂ adsorbido es inferior al del correspondiente soporte, lo que indica una disminución de área superficial y volumen de poro tras la incorporación del cobalto.

En la Tabla 4-41 se incluye el contenido de cobalto de los catalizadores, las principales propiedades texturales, el área del soporte corregida por el efecto de dilución ($\text{Área}_{\text{soporte}}$) y el correspondiente valor de pérdida de área ($\Delta\text{Área}$) en cada caso. De acuerdo con los resultados, todos los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas presentan un valor de área superficial mayor que el del catalizador Co/Si. Una vez corregido el efecto de dilución, en todos los casos se observa un descenso real del área del soporte tras la incorporación del cobalto.

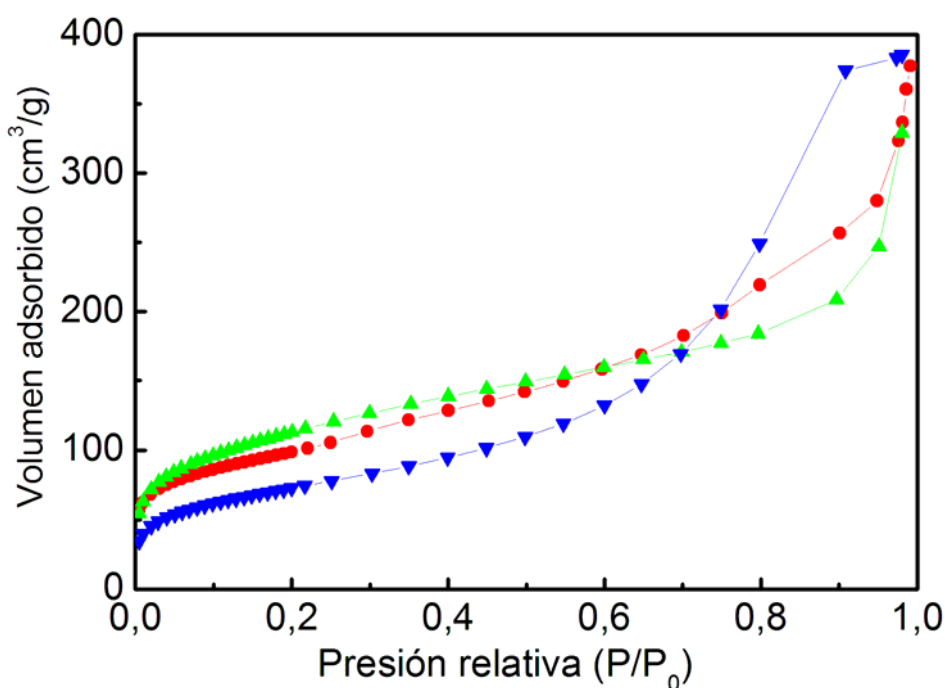


Figura 4-78. Isotermas de adsorción de los catalizadores (●) Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y (▼) Co/Si de referencia.

Tabla 4-41. Contenido de cobalto y principales propiedades texturales de los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y en SiO₂ convencional (Co/Si).

| Catalizador | % Co (peso) | Área (m ² /gr) | V _{Poro} (cm ³ /gr) | D _{Poro} (nm) | Área _{soporte} (m ² /gr) | ΔÁrea (%) |
|-------------|-------------|---------------------------|---|------------------------|--|-----------|
| Co/ITQ-6 | 20,5 | 350 | 0,61 | 7,0 | 486 | 18,3 |
| Co/ITQ-2 | 20,0 | 484 | 0,55 | 4,5 | 665 | 25,0 |
| Co/Si | 20,5 | 262 | 0,60 | -- | 357 | 7,7 |

La pérdida de área es mayor en el catalizador Co/ITQ-2, cuyo soporte posee una importante fracción de poros en el rango del mesoporo pequeño y del microporo (en menor proporción). Estos resultados sugieren que la disminución de área podría deberse a un bloqueo parcial de las cavidades y poros formados por el acople de las distintas láminas zeolíticas entre sí, debido a la presencia de partículas de óxido de cobalto, como se ha observado en los catalizadores mesoporosos estudiados en los apartados anteriores.

Estructura y tamaño de partícula del óxido de cobalto

Los difractogramas de rayos X obtenidos para cada catalizador se muestra en la Figura 4-79.

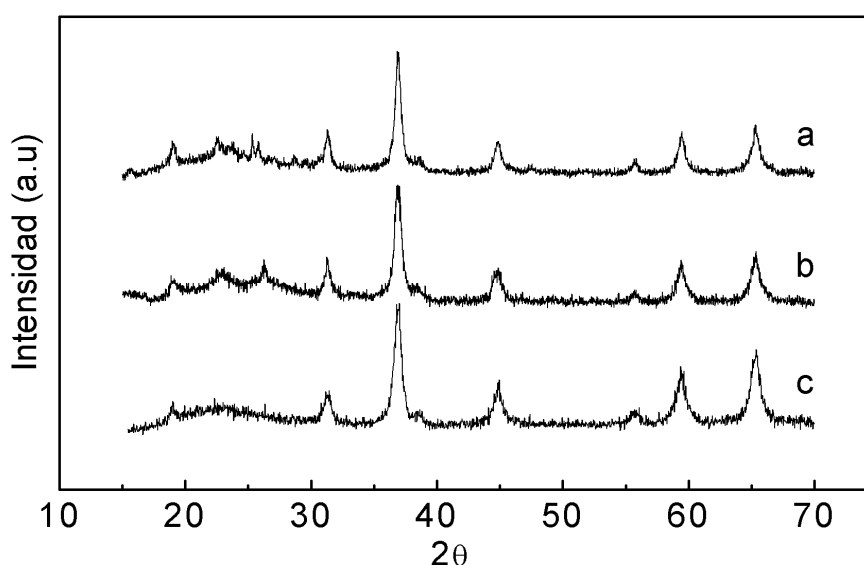


Figura 4-79. Difractograma de rayos X de los catalizadores (a) Co/ITQ-6, (b) Co/ITQ-2 y (c) Co/Si.

En todos los casos las reflexiones indican claramente la formación de la fase espinela Co_3O_4 . En el caso de los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas, también se puede observar a bajos valores de 2θ , las difracciones correspondientes a la estructura laminar desordenada característica de cada material.

En la Tabla 4-42 se incluyen los valores de tamaño de partícula de Co_3O_4 y la dispersión metálica de cobalto. Sorprendentemente, los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas, con valores de área superficial muy superiores a los de SiO_2 , presentan tamaños de partícula del orden del 22% (Co/ITQ-6) al 48% (Co/ITQ-2) mayores comparados con el catalizador de referencia Co/Si.

Para obtener más información sobre el tamaño de las partículas de cobalto de los catalizadores Co/ITQ-2, Co/ITQ-6 y Co/Si, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha determinado la distribución de tamaños de partícula en poblaciones de entre 100 y 200 partículas contabilizadas. Los resultados obtenidos se incluyen en la Figura 4-80. Como se observa, la distribución de tamaño de partícula es más estrecha en los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas. El catalizador Co/ITQ-2 presenta una distribución con una elevada proporción de partículas con un tamaño inferior a 9 nm (aproximadamente 50% del total de partículas), y un máximo en 9 nm que representa un 21% del total de partículas medidas. En el catalizador Co/ITQ-6 el 67% del total de partículas posee un tamaño inferior a 10 nm, y en este rango de tamaño (2 nm a 10 nm) aparece un máximo en la distribución centrado en 6 nm que representa el 25% del total de partículas contabilizadas. En cambio, el catalizador Co/Si presenta una distribución mas heterogénea de tamaños, cuyo máximo se centra en 8 nm y representa un 14,4%.

Tabla 4-42. Diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y dispersión de cobalto estimados mediante difracción de rayos X

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | D [Co^0] % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Co/ITQ-6 | 17,3 | 7,4 |
| Co/ITQ-2 | 20,9 | 6,1 |
| Co/Si | 14,1 | 9,1 |

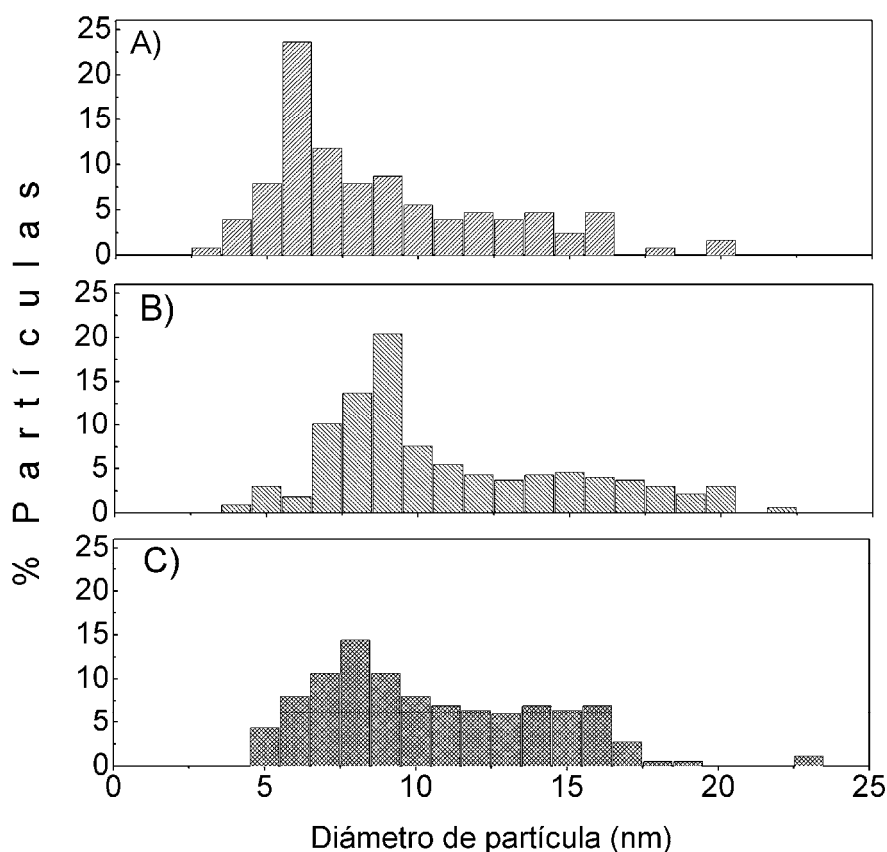


Figura 4-80. Distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 en los catalizadores (A) Co/ITQ-6, (B) Co/ITQ-2 y (C) Co/Si.

En la Tabla 4-43 se muestran el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 y la dispersión metálica del cobalto calculados partir de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas de las imágenes de TEM. De acuerdo con los resultados, el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 en el catalizador Co/ITQ-6 es inferior al del catalizador Co/Si, mientras que la muestra Co/ITQ-2 presenta un tamaño similar a este último.

Tabla 4-43. Diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y dispersión de cobalto estimados mediante imágenes de microscopía de transmisión electrónica.

| Catalizador | $d_p[\text{Co}_3\text{O}_4]$ (nm) | $D[\text{Co}^0]$ % |
|-------------|-----------------------------------|--------------------|
| Co/ITQ-6 | 8,8 | 14,5 |
| Co/ITQ-2 | 10,9 | 11,7 |
| Co/Si | 10,6 | 12,1 |

El tamaño medio de partícula estimado mediante difracción de rayos X es aproximadamente 1,5 veces mayor al obtenido mediante TEM para los catalizadores Co/Si y Co/ITQ-2, y 2,4 veces mayor en el caso del catalizador Co/ITQ-6. Estas diferencias podrían tener su origen en la limitación de la difracción de rayos X para determinar tamaños medios de partícula en catalizadores que poseen distribuciones de tamaños de partícula anchas. En estos casos, el valor medio de tamaño de partícula se ve influenciado por las partículas de mayor tamaño. Castner y col. (37) observaron diferencias similares en el tamaño de partícula de Co_3O_4 en catalizadores Co/SiO₂ estimados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y difracción de rayos X.

Reducibilidad de las partículas de cobalto

La reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas en los distintos materiales se ha estudiado mediante reducción termoprogramada (TPR).

En la Figura 4-81 se muestra el perfil de TPR obtenido en cada caso. Como se puede ver, todos los perfiles muestran dos picos a temperaturas entre 280 °C y 330 °C que se corresponden con las dos etapas de reducción del Co_3O_4 a CoO y de CoO a Co^0 , respectivamente. En el caso del catalizador Co/ITQ-6 (Figura 4-81 a) el segundo pico de reducción aparece ligeramente desplazado a mayor temperatura y presenta una mayor amplitud con respecto al catalizador Co/Si. Esto se puede atribuir a la reducción de las partículas más pequeñas de Co_3O_4 , que muestran una mayor interacción con el soporte, y que en el catalizador Co/ITQ-6 representan una elevada proporción según los resultados de TEM

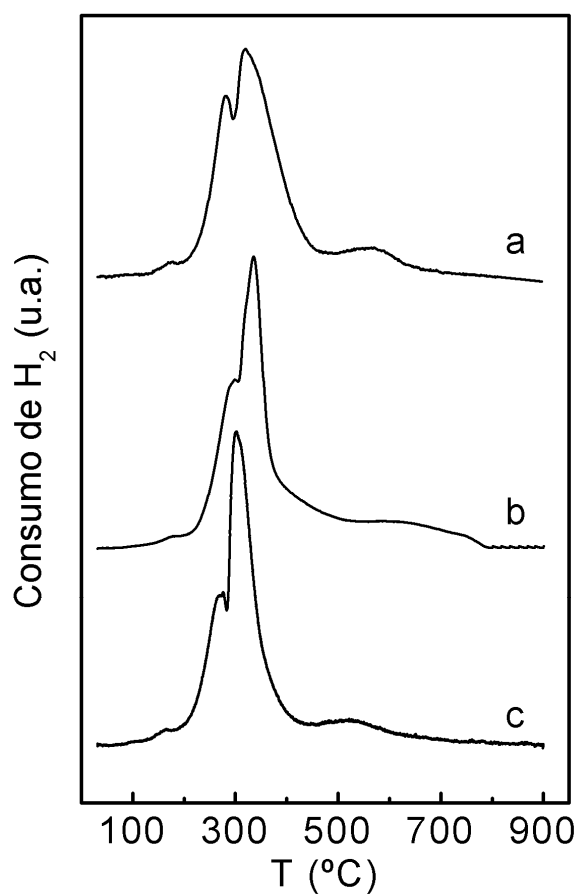


Figura 4-81. Perfil de TPR de los catalizadores (a) Co/ITQ-6, (b) Co/ITQ-2 y (c) Co/Si de referencia.

(Figura 4-80). En el caso del catalizador Co/ITQ-2 se ha obtenido un perfil de TPR similar al del catalizador Co/Si, tanto en lo referente a la forma de los picos como a sus máximos de temperatura. Este resultado es consistente con la distribución de tamaños obtenida por TEM, que en ambos catalizadores es ancha y con un tamaño medio de partícula entorno 10 nm.

Los grados de reducción obtenidos para cada catalizador se muestran en la Tabla 4-44. Los resultados obtenidos reflejan claramente las tendencias observadas cualitativamente en los perfiles de TPR. El catalizador Co/ITQ-2 presenta el valor más próximo al del catalizador Co/Si, mientras que el catalizador Co/ITQ-6 posee un valor inferior. No obstante, hay que resaltar que a pesar de la elevadas proporción de partículas de Co_3O_4 de menor tamaño en el catalizador Co/ITQ-6, la reducibilidad de esta muestra es bastante elevadas (88%).

Tabla 4-44. Grado de reducción de los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia (Co/Si).

| Catalizador | Grado de Reducción (%) |
|-------------|------------------------|
| Co/ITQ-6 | 88,3 |
| Co/ITQ-2 | 91,7 |
| Co/Si | 96,0 |

Propiedades físico-químicas de las partículas de cobalto metálico

La espectroscopía de infrarrojo (FTIR) de CO adsorbido es una técnica que se ha utilizado en numerosas ocasiones para identificar la naturaleza de los centros de adsorción en catalizadores de cobalto (38, 86, 93, 94, 95, 96, 97, 98). El espectro de FTIR de las muestras Co/ITQ-6, Co/ITQ-2 y Co/Si en su forma reducida se muestra en las Figuras 4-81, 4-82 y 4-83, respectivamente, a distintos niveles de recubrimiento de CO.

El catalizador Co/ITQ-6 (Figura 4-82) muestra a bajos niveles de recubrimiento de CO una banda a aproximadamente 2008 cm^{-1} con una asimetría en la región de bajo número de onda. Esta asimetría podría indicar la presencia de una segunda componente entorno a 1960 cm^{-1} .

Al aumentar la dosificación de CO, la banda a 2008 cm^{-1} se desplaza ligeramente hacia mayores números de onda (2013 cm^{-1}) mientras que su intensidad disminuye y su forma se torna más simétrica, lo que sugiere que la intensidad de la segunda componente (1960 cm^{-1}) también disminuye al aumentar la cantidad de CO adsorbido. Además, el espectro de este catalizador muestra la presencia de una banda a aproximadamente 1897 cm^{-1} cuya intensidad aumenta con a la cantidad de CO dosificado. Esta banda es estable frente a la evacuación de CO, como se observa en el espectro 'd' de la Figura 4-82. También se puede observar claramente la aparición de una banda a 1615 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con la cantidad de CO adsorbido.

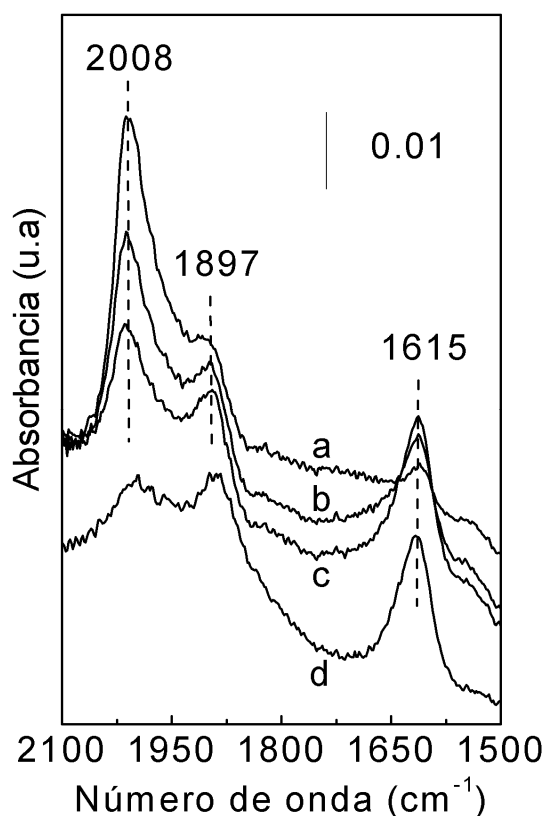


Figura 4-82. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/ITQ-6: (a) 13.4 mbar, (b) 47.5 mbar, (c) 135.3 mbar, (d) espectro de desorción.

El espectro FTIR de CO adsorbido en el catalizador Co/ITQ-2 (Figura 4-83) presenta, para bajos recubrimientos de CO, una banda intensa a 2006 cm^{-1} con una cola hacia menores valores de número de onda, que indica la presencia de una segunda componente alrededor de 1945 cm^{-1} . Al aumentar la cantidad de CO dosificada, la banda a 2006 cm^{-1} se desplaza hacia mayores números de onda (2012 cm^{-1}) y disminuye en intensidad, como también se ha observado para la muestra Co/ITQ-6, aunque de forma menos acusada. A altos niveles de recubrimiento de CO aparece una nueva banda a una frecuencia de 1897 cm^{-1} y a 1625 cm^{-1} aunque su intensidad relativa es menor comparada con la del catalizador Co/ITQ-6.

Finalmente, en la Figura 4-84 se muestra el espectro FTIR de CO adsorbido en el catalizador Co/Si. Para bajos niveles de recubrimiento de CO, se puede observar una banda intensa a 2004 cm^{-1} con un hombro muy amplio centrado aproximadamente a 1930 cm^{-1} .

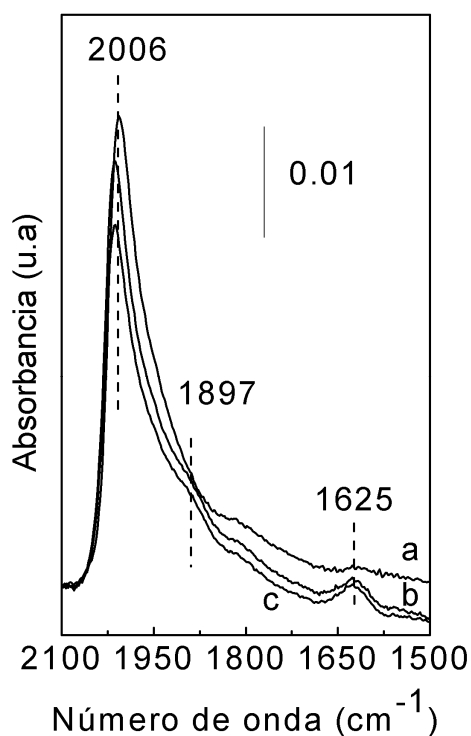


Figura 4-83. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/ITQ-2: (a) 6.2 mbar, (b) 54.3 mbar, (c) 71.1 mbar.

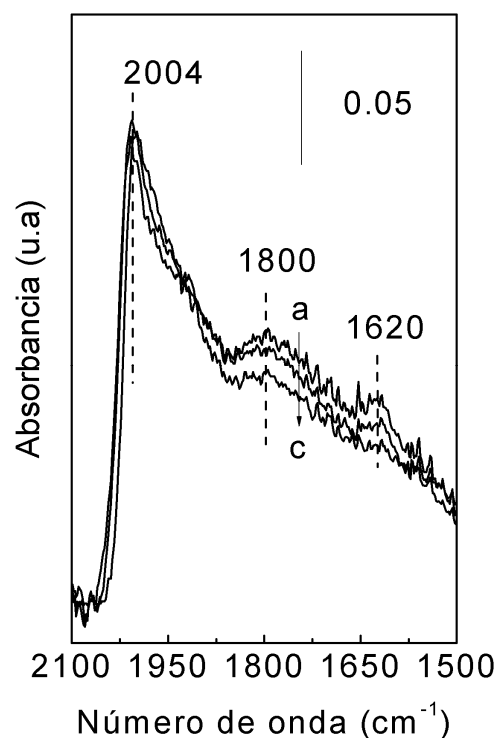


Figura 4-84. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/Si: (a) 3.5 mbar, (b) 57 mbar, (c) 130 mbar.

La amplitud de la cola de la banda a 2004 cm^{-1} sugiere una mayor heterogeneidad en los tipos de centros de adsorción de CO con respecto a los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas. Probablemente, esta heterogeneidad viene dada por la amplia distribución de tamaños de partícula de cobalto, como hemos visto por TEM.

Al aumentar el recubrimiento de CO, la banda situada en 2004 cm^{-1} se desplaza hacia mayores frecuencias (2006 cm^{-1}) pero, a diferencia de los catalizadores soportados sobre las zeolitas deslaminadas, su intensidad no disminuye. Tampoco se observa la aparición de una banda adicional a números de onda entorno a 1900 cm^{-1} , aunque debido a la larga cola de la banda principal (2007 cm^{-1}) su existencia tampoco puede descartarse. Sin embargo, sí se observa claramente una banda a aproximadamente 1800 cm^{-1} que no aparece en los espectros de las zeolitas deslaminadas, y una banda a aproximadamente 1620 cm^{-1} que desaparece al aumentar la dosificación de CO, al contrario de lo que ocurre con los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas.

Cabe destacar que la ausencia de bandas a frecuencias por encima de 2100 cm^{-1} indica que no existen especies oxidadas de cobalto (CO-Co^{n+}) al menos en cantidades apreciables (86). Este resultado es consistente con los elevados grados de reducción obtenidos para los distintos catalizadores.

La banda situada entre $2010\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR de los distintos catalizadores se ha asignado a moléculas de CO adsorbidas linealmente sobre la superficie del cobalto metálico (38, 86, 98). El desplazamiento hacia mayores números de onda al aumentar la cantidad de CO dosificado es debido al efecto dipolo-dipolo entre las distintas moléculas de CO adsorbido. Por otra parte, las bandas situadas a menores números de onda ($< 2000\text{ cm}^{-1}$) son todavía hoy objeto de controversia en la literatura. Algunos autores han asignado estas bandas a policarbonilos de tipo $\text{Co}(\text{CO})_x$ (86), a CO adsorbido en una geometría de tipo ‘puente’, es decir, adsorbido en varios centros simultáneamente (38, 86, 98) y, para números de onda inferiores a 1950 cm^{-1} , a CO adsorbido en átomos de cobalto de baja coordinación (99, 100, 101). El análisis del comportamiento de estos catalizadores frente a la adición y a la evacuación de CO permitirá discernir entre estas opciones propuestas por diversos autores en la literatura.

En primer lugar, no es probable que a bajos recubrimientos de CO se formen especies tipo policarbonilo, que además son inestables frente a la evacuación de CO, al contrario de lo que se observa para la banda situada en 1897 cm^{-1} . Además, no se observan otras bandas características de las especies policarbonilo en la región de vibración típica (1800 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}) de este tipo de especies (86). Por lo tanto, las bandas observadas a bajos números de onda en los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas, no pueden asignarse a especies policarbonilo de tipo $\text{Co}(\text{CO})_x$.

Por otra parte, algunos autores han observado que la presencia de especies de CO adsorbidas de tipo ‘puente’ se favorece en terrazas, que se asocian a partículas de cobalto de gran tamaño (86, 102, 103). Sin embargo, mediante TEM se ha observado que en la distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 en los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2, que presentan estas bandas con mayor intensidad relativa, hay una mayor proporción de partículas con menor tamaño (4 - 7 nm) con respecto al catalizador Co/Si, lo que permite descartar su asignación a especies de tipo ‘puente’.

Por lo tanto, estas bandas son debidas muy probablemente a moléculas de CO adsorbidas linealmente sobre especies de Co de baja coordinación y, por lo tanto, con

un elevado grado de instauración ($\text{Co}^{\delta-}$), como por ejemplo los átomos situados en esquinas, defectos, o en bordes. Basándose en cálculos de orbitales moleculares, Rygh y Nielsen (95) determinaron la valencia de electrones para los átomos de Co situados en distintos planos cristalinos, bordes y esquinas. De acuerdo con estos cálculos, los sitios de cobalto con baja coordinación (como en bordes o esquinas) poseerían una elevada densidad de electrones en los orbitales 'd' más externos, lo que podría favorecer la retrodonación de electrones al orbital $2\pi^*$ (antienlazante) de la molécula de CO, con la consecuente reducción en el número de onda de la vibración del CO. Los cálculos teóricos realizados predicen bandas a 1867 cm^{-1} , 1907 cm^{-1} y 1835 cm^{-1} para los átomos de cobalto situados en bordes y dos tipos distintos de esquinas, respectivamente (95). Otros autores han asignado las bandas de baja frecuencia ($1960\text{-}1930\text{ cm}^{-1}$) a CO adsorbido linealmente sobre átomos de Co con distinta capacidad para donar electrones debido a su diferente número de coordinación (99, 101).

Por otra parte, la banda observada en el catalizador y Co/Si situada entorno a 1800 cm^{-1} es debida, de acuerdo con la literatura, a CO adsorbido tipo "puente" en varios centros de adsorción de CO simultáneamente (38, 101). Finalmente, la banda situada a 1615 cm^{-1} se ha atribuido en la literatura a especies de tipo carbonato (98), lo que indica la formación de CO_2 por desproporción de CO en sitios de adsorción con una elevada reactividad. Esto puede explicar la fuerte disminución de la intensidad de las bandas entre $2000\text{-}2010\text{ cm}^{-1}$ y $1960\text{-}1930\text{ cm}^{-1}$ al aumentar la cantidad de CO dosificado en el catalizador Co/ITQ-6 y, de forma menos acusada, en el catalizador Co/ITQ-2. Algunos autores han observado comportamientos similares en catalizadores de cobalto (95, 86). En la muestra Co/Si, a bajos recubrimientos se puede distinguir con dificultad una banda cerca de esta región. Sin embargo, ésta desaparece al dosificar mayores cantidades de CO. Estos resultados sugieren la presencia de centros muy reactivos en las partículas de cobalto de los catalizadores soportados sobre las zeolitas deslaminadas ITQ-6 e ITQ-2.

El estudio de las características estructurales y las propiedades físico-químicas de los distintos catalizadores de esta serie indica que la estructura de las zeolitas deslaminadas tiene un notable efecto sobre la morfología de las partículas de Co_3O_4 soportadas. Al igual que en los catalizadores mesoporosos estudiados en apartados anteriores, tras la incorporación del cobalto en las zeolitas deslaminadas se observa una disminución del área y volumen de poro. Los resultados obtenidos por XRD y TEM

indican que este efecto es debido muy probablemente al bloqueo de poros y cavidades de los soportes ITQ-x, por partículas de Co_3O_4 de grandes dimensiones (> 9 nm). De hecho, la mayor disminución de área y volumen de poro se da en el material ITQ-2, que posee la distribución de tamaños de poro más desplazada hacia menores valores (microporo y mesoporo pequeño) y, por lo tanto, más fácilmente bloqueables. Las imágenes de TEM muestran que las distribuciones de tamaño son más estrechas en los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2 con respecto al tamaño Co/Si, lo que puede atribuirse a la elevada y homogénea superficie de las láminas zeolíticas, frente a la superficie irregular del material amorfo SiO_2 . El grado de reducción de los catalizadores soportados sobre las zeolitas deslaminadas es muy elevado y próximo al de la muestra Co/Si. Por último, mediante IR de CO adsorbido se ha observado la presencia de centros de adsorción de CO muy reactivos y centros de adsorción altamente insaturados en las partículas de cobalto soportadas sobre zeolitas deslaminadas. Este resultado indica que la estructura de las zeolitas influye notablemente en la estructura de los cristales de cobalto (planos cristalográficos, defectos...). Como se verá en el siguiente apartado, la identificación y el estudio de la naturaleza de estos centros de adsorción de CO, resultará de gran interés para explicar el comportamiento catalítico de los catalizadores Co/ITQ-x en la reacción de FT.

4.2.6.3 Resultados catalíticos

En la Figura 4-85 se muestran la evolución de la conversión de CO para los experimentos realizados con los catalizadores de cobalto soportados en las distintas zeolitas deslaminadas, y el catalizador de referencia Co/Si. Durante todo el experimento la actividad de los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas es muy superior a la del catalizador Co/Si con un contenido de cobalto similar. De entre ellos, el soportado sobre ITQ-6 muestra una mayor conversión de CO en todo el rango de tiempo estudiado.

En la Tabla 4-45 se incluyen los valores de conversión inicial y en el régimen pseudo-estacionario, junto con la actividad intrínseca inicial (TOF) de los distintos catalizadores de esta serie. El catalizador Co/ITQ-6 muestra una excelente resistencia a la desactivación, mientras que el catalizador Co/ITQ-2 se desactiva paulatinamente con el tiempo.

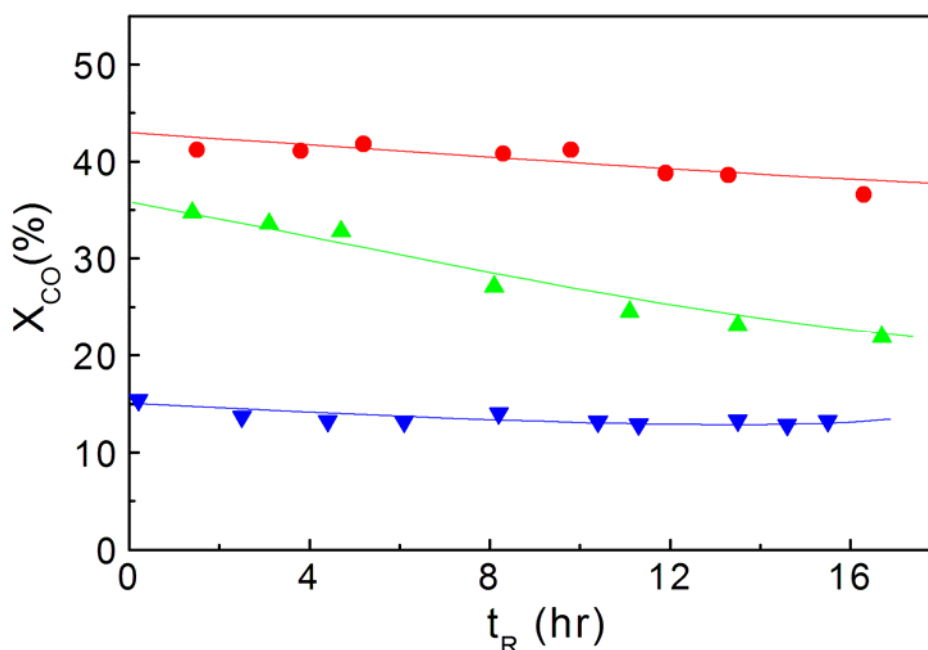


Figura 4-85. Evolución de la conversión de CO de los catalizadores (●) Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y del catalizador de referencia (▼) Co/Si.

En el estado pseudo-estacionario, ambos catalizadores son más activos que el de referencia (Co/Si) y muestran una actividad 3 veces mayor, en el caso del catalizador Co/ITQ-6, y casi 2 veces mayor en el caso del catalizador Co/ITQ-2.

La actividad intrínseca de los catalizadores se ha calculado de dos modos diferentes. En un caso se ha utilizado el número de centros activos determinados a partir del grado de reducción y el tamaño medio de partícula de cobalto obtenido a partir de los difractogramas de rayos X. En el otro caso se ha empleado el grado de reducción y el tamaño medio de partícula obtenido de las distribuciones obtenidas mediante TEM.

Tabla 4-45. Actividad de los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia Co/Si.

| Catalizador | X _{CO} (%), hr | | Δ(X _{CO}), % | TOF·10 ² (s ⁻¹) | |
|-------------|-------------------------|-------|------------------------|--|-----|
| | 0-1 | 16-17 | | XRD | TEM |
| Co/ITQ-6 | 41,2 | 37,5 | 9,0 | 9,7 | 4,9 |
| Co/ITQ-2 | 34,7 | 21,9 | 37,0 | 8,9 | 4,6 |
| Co/Si | 15,4 | 12,4 | 19,5 | 2,6 | 1,9 |

Los dos catalizadores Co/ITQ-x poseen un valor de TOF mayor al del catalizador soportado sobre SiO₂ amorfa, tanto si el número de centros se calcula a partir de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas de las imágenes de TEM, como si se calcula a partir del tamaño medio de partícula obtenido a partir de los difractogramas de rayos X. En el primer caso, las diferencias en los valores del TOF son menos significativas tanto entre los catalizadores Co/ITQ-x como entre éstos y el catalizador soportado en SiO₂ amorfa convencional. Las diferencias en la actividad intrínseca entre los catalizadores soportados en las zeolitas deslaminadas (aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) y el catalizador Co/Si ($2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) están probablemente relacionadas con la naturaleza de los centros de adsorción de CO. De acuerdo con los resultados de IR-CO, los catalizadores Co/ITQ-x poseen centros de adsorción capaces de activar y disociar con mayor facilidad las moléculas de CO adsorbidas, como se ha visto en los espectros de los catalizadores Co/ITQ-6 y, de forma menos significativa, Co/ITQ-2. El espectro IR del catalizador Co/Si no permite afirmar la ausencia de este tipo de centros, aunque de estar presente, su proporción sería muy inferior comparado con respecto a los catalizadores Co/ITQ-x.

En la Tabla 4-46 se muestran los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores en estado pseudo-estacionario. Como se puede ver, la selectividad a hidrocarburos pesados es mayor para los catalizadores soportados sobre las zeolitas deslaminadas, mientras que la selectividad a metano e hidrocarburos C₂-C₄ disminuye con respecto al catalizador Co/Si. El catalizador Co/ITQ-6 es el más selectivo a la fracción C₅₊ de hidrocarburos y el menos selectivo a metano e hidrocarburos ligeros (C₂-C₄) de toda la serie ensayada. En la Figura 4-86 se muestra la distribución de ASF de los distintos catalizadores de esta serie.

Tabla 4-46. Resultados de actividad y selectividad en el estado pseudo-estacionario para los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia Co/Si.

| Catalizador | X _{co} (%mol) | Selectividad (%C) | | | Selectividad a hidrocarburos (%C) | | | α C ₁₋₄₀ |
|-------------|---------------------------|-------------------|-----|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------|
| | | CO ₂ | ROH | RH | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | |
| Co/ITQ-6 | 37,5 | 1,0 | 2,7 | 96,3 | 10,7 | 11,0 | 78,3 | 0,91 |
| Co/ITQ-2 | 21,9 | 1,2 | 3,7 | 95,1 | 13,2 | 14,2 | 72,6 | 0,89 |
| Co/Si | 12,4 | 0,9 | 2,7 | 96,4 | 14,9 | 14,9 | 70,0 | 0,89 |

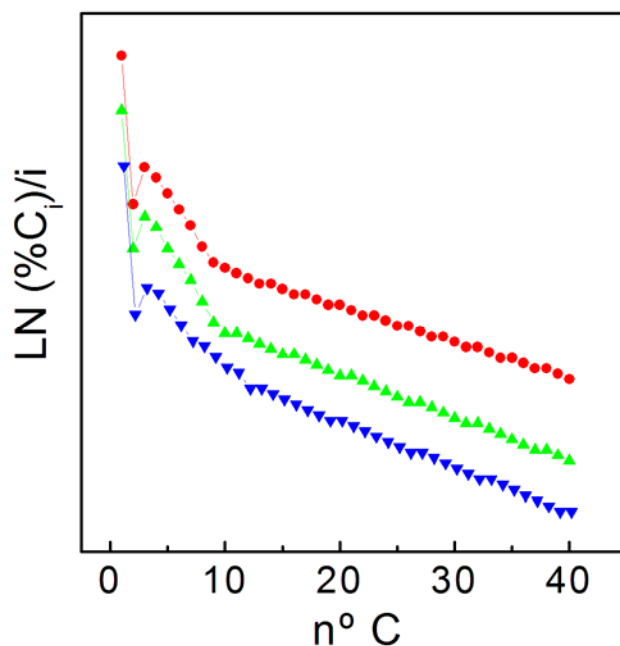


Figura 4-86. Distribución de ASF de los catalizadores (●) Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y (▼) Co/Si.

El valor de la probabilidad de crecimiento de cadena, α , calculado a partir de esta representación se incluye también en la Tabla 4-46. El valor de α es mayor para el catalizador Co/ITQ-6 ($\alpha=0,91$), mientras que para los catalizadores Co/ITQ-2 y Co/Si el valor obtenido es ligeramente inferior ($\alpha=0,89$) y similar entre ellos. De acuerdo con la literatura, cuanto mayor es el grado de reducción y el tamaño de partícula, mayor es generalmente la selectividad a hidrocarburos pesados. No obstante, en este caso no ocurre así, pues como se ha indicado, tanto el tamaño de partícula de cobalto (

En la Tabla 4-43 se muestran el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 y la dispersión metálica del cobalto calculados partir de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas de las imágenes de TEM. De acuerdo con los resultados, el tamaño medio de partícula de Co_3O_4 en el catalizador Co/ITQ-6 es inferior al del catalizador Co/Si, mientras que la muestra Co/ITQ-2 presenta un tamaño similar a este último.

Tabla 4-43) como su grado de reducción (Tabla 4-44) es igual o i ligeramente inferior en los catalizadores Co/ITQ-x con respecto al catalizador Co/Si.

Por otra parte, Shulz y col. (104) han observado que la presencia de centros activos de baja coordinación favorece la formación de hidrocarburos pesados. Los centros de adsorción de baja coordinación poseen un mayor número de valencias disponibles por lo que podrían estabilizar mejor las especies intermedias de reacción aumentando su tiempo de residencia sobre los centros activos y permitiendo que incorporen un mayor número de unidades monoméricas $-\text{CH}_x-$ antes de desorberse. Por lo tanto, la mejora de la selectividad a hidrocarburos pesados en los catalizadores Co/ITQ-6 y, en menor grado, Co/ITQ-2 es debido posiblemente a la presencia de los centros de adsorción $\text{Co}^{\delta-}$ que se caracteriza por una banda en el IR a aproximadamente 1897 cm^{-1} . De hecho, la mayor selectividad a hidrocarburos pesados se ha obtenido para el catalizador Co/ITQ-6, que posee una proporción mayor de este tipo de centros.

4.2.6.4 Conclusiones

1) Los catalizadores de cobalto soportados sobre zeolitas deslaminadas son significativamente más activos en la síntesis de Fischer-Tropsch que los catalizadores convencionales soportados sobre SiO_2 de igual contenido de cobalto.

2) Mediante TEM se ha observado que la peculiar estructura laminar desordenada de estos materiales favorece la dispersión de las partículas de cobalto. Aunque el valor medio del tamaño de partícula es similar en todos los casos, los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2 muestran una mayor proporción de partículas de tamaño inferior a 10 nm con respecto al catalizador Co/Si.

3) La reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas en zeolitas deslaminadas es muy elevada a pesar del pequeño tamaño de una importante fracción de éstas.

4) Mediante FTIR de CO adsorbido se ha observado la presencia de una banda de absorción a un número de onda de 1897 cm^{-1} que se ha asignado a sitios de adsorción de baja coordinación $\text{Co}^{\delta-}$. Además los distintos experimentos de adición y evacuación de CO llevados a cabo indican la existencia de centros de adsorción muy reactivos en los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas. La proporción de ambos tipos de centros es mayor en el catalizador Co/ITQ-6, seguido de los catalizadores Co/ITQ-2 y Co/Si.

5) La actividad catalítica de los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2 es superior a la del catalizador Co/Si, lo que se puede explicar debido a la presencia en los primeros de los centros de adsorción muy reactivos. De hecho, el TOF de estos catalizadores es superior al del catalizador Co/Si.

5) La selectividad a C₅₊ es mayor en los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2 con respecto al catalizador convencional Co/Si. La presencia de los sitios de adsorción Co^{δ-}, podría favorecer la formación de hidrocarburos pesados al estabilizar las especies intermedias de reacción, lo que permitiría que éstas incorporaran un mayor número de unidades monoméricas y formaran hidrocarburos de mayor peso molecular.

4.3 Catalizadores híbridos

Como hemos visto a lo largo de los apartados anteriores, es posible modificar las propiedades físico-químicas de las partículas de cobalto soportadas de los catalizadores de FT para incrementar su actividad y selectividad hacia hidrocarburos pesados. Sin embargo, la distribución de productos obtenida siempre sigue (aproximadamente) el modelo de Anderson-Schulz-Flory. De acuerdo con éste, la selectividad a hidrocarburos en el rango de la gasolina o el diesel está limitada a un valor máximo del 49% y del 25% en peso, respectivamente. Por ello, los procesos industriales orientados a la producción de diesel utilizan catalizadores selectivos a hidrocarburos pesados (C_{20+}) para, posteriormente, hidrocraquear e hidroisomerizar esta fracción y obtener un mayor rendimiento a diesel sintético de excelente calidad. La obtención de gasolina sintética resulta más compleja que la del diesel sintético, ya que no solo es necesario aumentar el rendimiento de esta fracción de hidrocarburos (C_5-C_{12}) mediante un procesado posterior de las fracciones más pesadas, sino que además es preciso modificar su composición. La elevada selectividad a hidrocarburos lineales de la SFT obliga a llevar a cabo procesos de reformado e isomerización, para aumentar el contenido de hidrocarburos con mayor índice de octano, como isoparafinas y aromáticos. Generalmente, para la obtención de gasolina sintética se utilizan catalizadores de hierro ya que su selectividad a hidrocarburos en la fracción C_5-C_{12} es mayor a la de los catalizadores de cobalto. Además la composición de esta fracción es mayoritariamente olefínica, lo que facilita su transformación en hidrocarburos ramificados o aromáticos mediante procesos de isomerización o reformado. Cabe destacar por último, que la selectividad a compuestos ramificados, aun siendo muy baja, es mayor a la de los catalizadores de cobalto.

Una alternativa económicamente atractiva sería llevar a cabo la transformación in-situ de los productos primarios de Fischer-Tropsch, alterando la distribución de ASF con el objeto de mejorar el octanaje y el rendimiento a la fracción gasolina (C_5-C_{12}), u obtener otro tipo de productos de mayor valor añadido como xilenos o alquilaromáticos, de gran interés para la industria petroquímica. En este sentido, se ha propuesto la utilización de catalizadores híbridos que combinan un catalizador clásico de FT basado en Fe o Co y un co-catalizador ácido (SO_4^{2-}/ZrO_2 , zeolitas...) capaz de craquear e isomerizar las n-parafinas de cadena larga (C_{20+}) en isoparafinas en el rango de la gasolina (105, 106, 107, 108).

Por todo ello, nos hemos planteado estudiar las posibilidades de catalizadores híbridos preparados a partir de un catalizador convencional de FT basado en Fe y un sólido ácido capaz de promover reacciones adicionales en el lecho catalítico para mejorar el rendimiento a la fracción de hidrocarburos de la gasolina y dentro de ésta, a hidrocarburos con mayor octanaje. En esta parte de la tesis se han estudiado las posibilidades de un catalizador híbrido compuesto de un catalizador convencional de FT selectivo a olefinas de cadena corta (KFeCo) y una zeolita (ZSM-5, ITQ-22, MCM-22 e ITQ-2). El catalizador KFeCo se ha obtenido por coprecipitación de los óxidos de Fe y Co, y posterior impregnación con una disolución acuosa de KNO_3 siguiendo el procedimiento descrito en (109). En el apartado 3.3.2 del procedimiento experimental se explica con mayor detalle el procedimiento experimental seguido.

Las zeolitas ZSM-5 utilizadas son de origen comercial y las zeolitas ITQ-22, ITQ-2 y MCM-22 se han sintetizado en el Instituto de Tecnología Química. Los catalizadores híbridos se han preparado mezclando mecánicamente los dos componentes previamente tamizados entre 0,25 mm y 0,42 mm, utilizando una relación másica 50:50. La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo por difracción de rayos X (XRD), adsorción de N_2 , espectroscopia de infrarrojo combinado con la adsorción/desorción de piridina, microscopia electrónica de barrido (SEM), y resonancia magnético-nuclear con giro al ángulo mágico de ^{27}Al (MAS NMR ^{27}Al).

4.3.1 Catalizador KFeCo combinado con zeolitas de distinta topología

Para estudiar la influencia de la estructura zeolítica en el rendimiento y la distribución de los distintos productos se escogieron distintas zeolitas de poro medio puesto que este tamaño de poro podría resultar útil para transformar las fracciones más pesadas de hidrocarburos en hidrocarburos en el rango de la gasolina favoreciendo la formación de isómeros ramificados y aromáticos. Las zeolitas estudiadas han sido las siguientes: ITQ-22 (I22(15)), MCM-22 (M22(15)), ITQ-2 (I2(15)) y ZSM-5 (Z5(15)). En todos los casos las zeolitas poseen una relación Si/Al de 15, excepto la zeolita ITQ-22 ya que no fue posible sintetizarla con una relación Si/Al menor de 28.

La zeolita ITQ-22 es de estructura tridireccional y posee un sistema de canales rectos de 12 y 8 miembros, en la dirección del eje *c*. Perpendicularmente a éste posee un

canal sinusoidal delimitado por anillos de 10 miembros, que intersecciona con los canales de 8 y 12 miembros. La zeolita MCM-22 posee un sistema de dos canales independientes delimitados por anillos de 10 miembros. Uno de ellos es sinusoidal y el otro presenta grandes cavidades definidas por anillos de 12 miembros. La zeolita ITQ-2 es una zeolita deslaminada que se obtiene por deslaminación del precursor laminar de MCM-22. La superficie de cada lámina está formada por semicavidades abiertas delimitadas por anillos de 12 miembros, y el espacio intralaminar posee canales sinusoidales de 10 miembros. Por último, la zeolita ZSM-5 está formada por un sistema bidireccional de canales interconectados y abiertos a través de anillos de 10 miembros. Uno de los sistemas es casi circular y paralelo al eje cristalográfico b , y el otro es elíptico y se dispone en zig-zag a lo largo del eje a , por lo que se puede considerar que es un sistema tridireccional de canales.

4.3.1.1 Caracterización de los materiales

El catalizador KFeCo posee un área B.E.T. de $97 \text{ m}^2/\text{g}$ y una relación atómica Fe:Co:K 45:3:1. En la Figura 4-87 se muestra el difractograma de rayos X de este material.

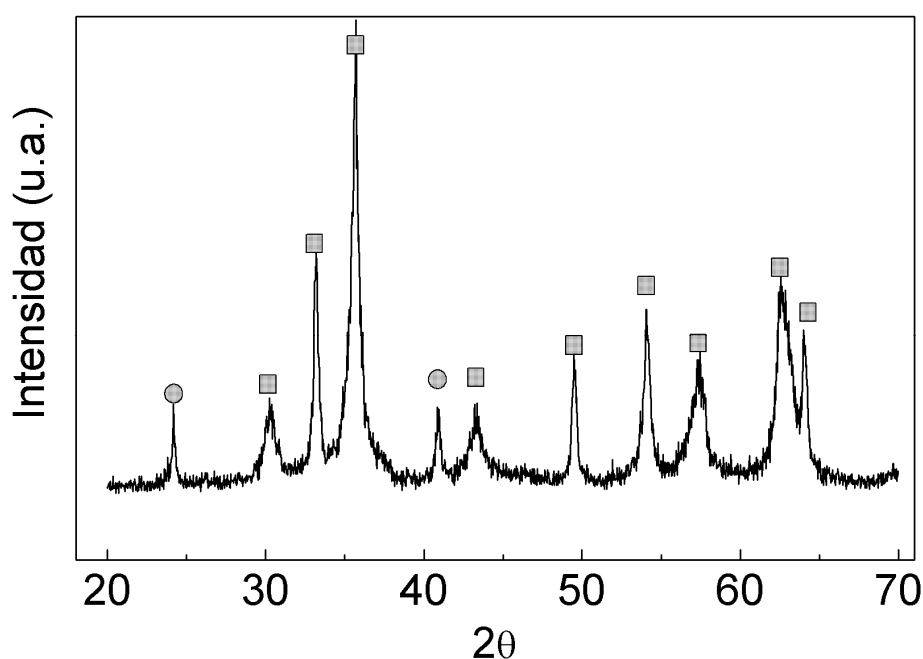


Figura 4-87. Difractograma del componente base (KFeCo) de los catalizadores híbridos (■) CoFe_2O_4 y (●) Fe_2O_3 .

Los picos de difracción obtenidos se corresponden con la estructura de la espinela CoFe_2O_4 (isomorfa con el Fe_3O_4), que constituye la fase mayoritaria, y con la estructura del óxido Fe_2O_3 , como se describe en la patente seguida para su preparación (109).

Las principales propiedades texturales de las zeolitas utilizadas se incluyen en la Tabla 4-47. La zeolita I2(15) posee el mayor valor de área (total y externa) y volumen de poro debido a su estructura deslaminada, mientras que la zeolita Z5(15) posee el menor valor de área y volumen de poro de la serie de zeolitas estudiada. Las zeolitas I22(28) y M22(15) poseen áreas superficiales muy similares entre sí, con valores intermedios entre los de las dos primeras.

En la Tabla 4-48 se incluyen los valores de acidez de las distintas zeolitas utilizadas. La zeolita M22(15) posee el mayor número de centros ácidos Brönsted, seguida de la zeolita deslaminada I2(15). Además, una elevada proporción de sus centros ácidos Brönsted (entre el 50% y el 60%) son fuertes y presentan una temperatura de desorción de piridina de 400 °C. No obstante, la acidez Lewis es mayor en la zeolita I2(15) que en M22(15). La disminución de la acidez Brönsted y el aumento de la acidez Lewis de ITQ-2 con respecto a MCM-22, se debe a que durante el proceso de deslaminación del precursor laminar de MCM-22 (para obtener ITQ-2) se produce una desaluminización parcial en la superficie de las láminas formadas (110), disminuyendo el número de centros ácidos Brönsted y aumentando la cantidad de Al extrarred, que da lugar a la formación de centros Lewis. La zeolita Z5(15) presenta una cantidad de centros ácidos Brönsted inferior a la de la zeolita I2(15). Además, la proporción de centros ácidos fuertes es también inferior (27 %).

Tabla 4-47. Principales propiedades texturales de las zeolitas.

| Zeolita | Área (m^2/g) | Área externa (m^2/gr) | $V_{\text{Poro}}(\text{cm}^3/\text{gr})$ | $V_{\mu\text{poro}}(\text{cm}^3/\text{gr})$ |
|---------|--------------------------------|---|--|---|
| I22(28) | 469 | 54 | 0,49 | 0,20 |
| M22(15) | 451 | 141 | 0,31 | 0,16 |
| I2(15) | 701 | 292 | 1,16 | 0,13 |
| Z5(15) | 380 | 56 | 0,29 | 0,11 |

Tabla 4-48. Acidez de las zeolitas con distinta estructura, determinada mediante espectroscopia IR con adsorción-desorción de piridina.

| Zeolita | Si/Al | Acidez ($\mu\text{mol Pir/g}$) | | | | | |
|---------|-------|----------------------------------|-----|-----|---------------|-----|-----|
| | | Brönsted (T, °C) | | | Lewis (T, °C) | | |
| | | 250 | 350 | 400 | 250 | 350 | 400 |
| I22(28) | 28 | 16 | 11 | 4 | 17 | 11 | 8 |
| M22(15) | 15 | 72 | 54 | 36 | 6 | 9 | 12 |
| I2(15) | 15 | 57 | 51 | 33 | 32 | 27 | 21 |
| Z5(15) | 15 | 44 | 25 | 12 | 9 | 6 | 4 |

La zeolita menos ácida es la I22(28), lo cual puede atribuirse a su mayor relación Si/Al. Sorprendentemente, la cantidad de centros ácidos Lewis de esta zeolita es aproximadamente el doble del de las zeolitas Z5(15) y M22(15), a pesar de la menor relación Si/Al de éstas. La síntesis de esta zeolita se lleva a cabo utilizando Ge, como se ha visto en el apartado 3.2.4.3 del procedimiento experimental. Por ello, es posible que parte del Ge utilizado en la síntesis de la zeolita I22(28) no se incorpora en la red, quedando en posiciones extrared. Probablemente, los elevados valores de acidez Lewis de I22(28) son debidos a estas especies de Ge extrared.

4.3.1.2 Resultados catalíticos

Todos los catalizadores se han ensayado a 310 °C, 20 bar y una velocidad espacial de 4,5 L(CO+H₂)/(gr·hr) de acuerdo con las condiciones de reacción especificadas en la patente seguida para la preparación del catalizador KFeCo (109).

La presencia de las zeolitas produce en todos los casos una mejora de la actividad del componente base (KFeCo), como se puede ver en la Tabla 4-49, donde se muestran los valores de conversión tras aproximadamente 12 hr de reacción. Diversos autores han observado que en catalizadores de FT la condensación de hidrocarburos pesados (C₂₀₊) sobre los centros activos limita la accesibilidad de reactivos y produce una disminución de la actividad global (53).

Tabla 4-49. Conversión de CO de los distintos catalizadores híbridos en el estado pseudo-estacionario tras aproximadamente 12 horas de reacción.

| Catalizador | X _{co} (%) |
|-------------|---------------------|
| KFeCo | 84,0 |
| FeM22(15) | 96,9 |
| FeI2(15) | 98,3 |
| FeZ5(15) | 98,9 |
| FeI22(28) | 93,8 |

Probablemente, el craqueo de los hidrocarburos de mayor peso molecular en los catalizadores híbridos (como se verá a continuación) evita que tenga lugar esta condensación de hidrocarburos pesados, por lo que estos catalizadores (híbridos) resultan más activos con respecto al catalizador base (KFeCo).

En la Figura 4-88 se muestra la selectividad a las distintas fracciones de hidrocarburos para el catalizador base (KFeCo) y los catalizadores híbridos de esta serie en el estado pseudo-estacionario.

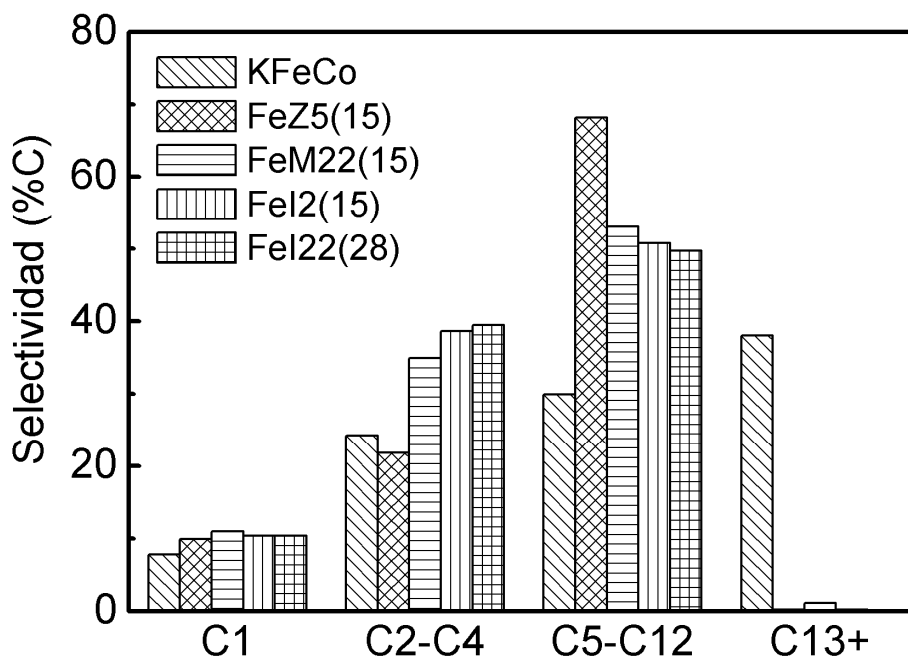


Figura 4-88. Distribución de hidrocarburos para los catalizadores híbridos con el componente zeolítico de distinta topología.

Como se observa, el catalizador base, produce un 38% de hidrocarburos más pesados que la gasolina, mientras que la selectividad a esta fracción representa el 30% del total de hidrocarburos formados.

Los catalizadores híbridos muestran, con respecto al catalizador base, una conversión total de la fracción de hidrocarburos C_{13+} , un ligero aumento de la selectividad a CH_4 y a la fracción C_2-C_4 , y un aumento considerable de la selectividad a la fracción de hidrocarburos de la gasolina (C_5-C_{12}). El catalizador FeZ5(15), basado en la zeolita ZSM-5, muestra la mayor selectividad a la fracción C_5-C_{12} y la menor selectividad a la fracción C_2-C_4 de esta serie de catalizador híbridos. De hecho, la selectividad a hidrocarburos C_2-C_4 es incluso inferior a la del catalizador base. Los resultados obtenidos indican claramente que la presencia de las zeolitas en el lecho catalítico promueve reacciones de craqueo y/o hidrocraqueo, en las condiciones de reacción típicas del catalizador KFeCo de FT.

Para analizar con más profundidad las transformaciones que tienen lugar en presencia de los co-catalizadores zeolíticos, se verá con más detalle la composición de algunas de las fracciones de hidrocarburos. La composición de la fracción C_2-C_4 en el estado pseudo-estacionario se incluye en la Tabla 4-50. Comparado con el catalizador KFeCo, el contenido de olefinas en esta fracción es muy superior en los catalizadores FeI2(15), FeM22(15) y, especialmente, en el catalizador FeI22(28) de menor acidez. El contenido de n-parafinas es en general ligeramente inferior al del catalizador base. Sin embargo, el catalizador FeZ5(15) muestra un contenido significativamente inferior de olefinas, mientras que el contenido de hidrocarburos saturados es superior con respecto al catalizador base. En todos los casos el contenido de isobutano es igualmente elevado con respecto al catalizador base KFeCo, excepto para FeI22(28).

En la Tabla 4-51 se muestra la composición de la fracción C_5-C_6 (excluyendo el benceno) con respecto al total de hidrocarburos. Los catalizadores FeI2(5), FeM22(5) e FeI22(5) muestran, con respecto al catalizador KFeCo, un contenido menor de α -olefinas y de n-parafinas, mientras que el contenido de olefinas lineales internas e isómeros de cadena saturados e insaturados es mayor. El catalizador FeZ5(15) posee un contenido de olefinas e isoolefinas en esta fracción muy inferior al del catalizador base, mientras que el contenido de parafinas (lineales y ramificadas) es considerablemente mayor.

Tabla 4-50. Selectividad (%C) a hidrocarburos C₂-C₄ en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | Base | FeZ5(15) | FeM22(15) | FeI2(15) | FeI22(28) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₂ | 4,5 | 2,7 | 3,6 | 3,9 | 4,4 |
| C ₂ ⁼ | 2,4 | 0,2 | 5,5 | 5,9 | 6,9 |
| C ₃ | 2,1 | 4,2 | 2,3 | 2,6 | 2,2 |
| C ₃ ⁼ | 7,5 | 1,1 | 8,0 | 7,6 | 12,9 |
| n-C ₄ | 2,1 | 4,4 | 1,6 | 2,0 | 1,5 |
| Iso-C ₄ | 0,4 | 4,4 | 3,5 | 5,4 | 0,6 |
| 1-C ₄ ⁼ | 6,6 | 2,8 | 4,6 | 4,8 | 3,9 |
| 2-C ₄ ⁼ | 2,2 | 1,8 | 6,2 | 6,5 | 7,7 |
| Iso-C ₄ ⁼ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Total C₂₋₄ | 27,8 | 21,6 | 35,4 | 38,6 | 40,1 |

Tabla 4-51. Selectividad (%C) a hidrocarburos alifáticos C₅-C₆ en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | Base | FeZ5(15) | FeM22(15) | FeI2(15) | FeI22(28) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| n-C ₅ | 1,7 | 3,6 | 1,2 | 1,7 | 1,1 |
| Iso-C ₅ | 0,3 | 4,3 | 3,5 | 6,4 | 0,5 |
| 1-C ₅ ⁼ | 4,4 | 1,0 | 0,4 | 0,4 | 0,8 |
| 2-C ₅ ⁼ | 1,6 | 1,0 | 2,5 | 2,9 | 5,0 |
| Iso-C ₅ ⁼ | 1,2 | 3,3 | 6,5 | 6,9 | 4,1 |
| n-C ₆ | 1,6 | 2,5 | 1,2 | 1,7 | 1,3 |
| Iso-C ₆ | 0,4 | 3,8 | 1,6 | 2,7 | 1,0 |
| 1-C ₆ ⁼ | 3,0 | 0,3 | 0,8 | 1,0 | 0,8 |
| 2+3-C ₆ ⁼ | 1,1 | 1,3 | 0,3 | 3,2 | 0,7 |
| Iso-C ₆ ⁼ | 0,4 | 0,5 | 3,6 | 1,3 | 3,2 |
| Total C₅₋₆ | 15,7 | 21,6 | 21,6 | 28,4 | 18,6 |

Por otra parte, se ha observado la formación de hidrocarburos aromáticos en todos los catalizadores híbridos. La formación de estos compuestos puede explicarse por oligomerización, ciclación y deshidrogenación de olefinas de cadena corta (111) en los centros ácidos de las zeolitas.

En la Figura 4-89 se representa la selectividad a aromáticos (A_{6+}) en la fracción C_{5+} de hidrocarburos en función del tiempo para los distintos catalizadores híbridos de esta serie. Inicialmente, el catalizador FeZ5(15) muestra la mayor selectividad a aromáticos, mientras que los catalizadores FeM22(15), FeI(2) y FeI22(28) presentan valores de selectividad sensiblemente inferiores. En todos los casos la selectividad a aromáticos desciende paulatinamente con el tiempo, lo que revela un envenenamiento de los centros ácidos en las zeolitas de los catalizadores híbridos. La desactivación es más acusada en los catalizadores que presentan una mayor selectividad inicial, por lo que tras aproximadamente 12 horas de reacción las diferencias en la selectividad a aromáticos entre los distintos catalizadores se suaviza. De acuerdo con la literatura la desactivación ocurre principalmente debido a la formación de coque sobre los centros ácidos por condensación de compuestos poliaromáticos, y por el bloqueo de canales como consecuencia de la acumulación de coque en su interior o sobre la superficie externa de la zeolita bloqueando el acceso a los canales (106, 111).

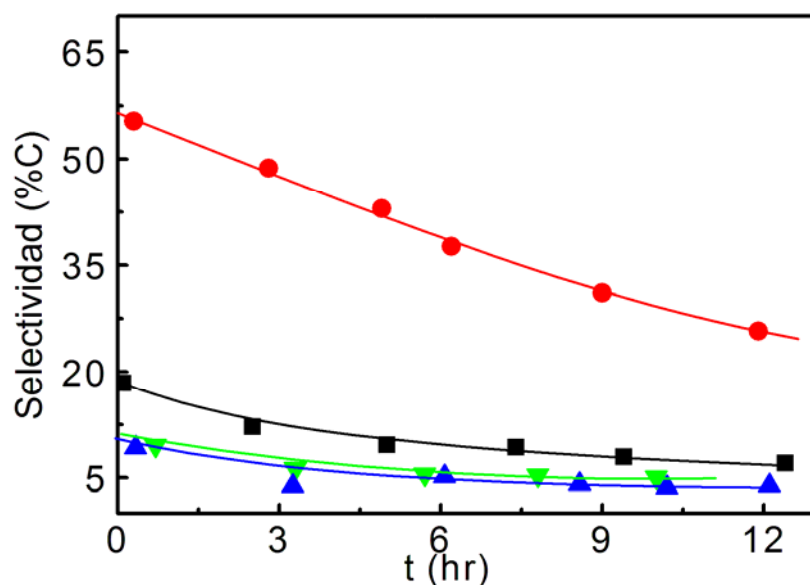


Figura 4-89. Selectividad a aromáticos (A_{6+}) en la fracción C_{5+} de hidrocarburos en función del tiempo para los catalizadores (●) FeZ5(15), (■) FeM22(15), (▼) FeI2(15) y (▲) FeI22(28).

Tras aproximadamente 12 horas de reacción, los catalizadores FeM22(15), FeI2(15) y FeI22(28) muestran una selectividad a aromáticos entre el 7% y el 5%, mientras que para el catalizador FeZ5(15) es del 26 %.

La distribución de hidrocarburos aromáticos en su fracción tras aproximadamente 12 horas de reacción, se muestra en la Figura 4-90. Todos los catalizadores muestran una elevada selectividad a alquilaromáticos de entre 9 y 10 átomos de carbono (A_{9+}), lo que indica que en los centros ácidos de la superficie de las zeolitas tienen lugar un gran número de reacciones de alquilación de aromáticos más ligeros.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la presencia de zeolitas en el lecho catalítico modifica sensiblemente la distribución y la composición de las distintas fracciones de hidrocarburos en los catalizadores híbridos con respecto al catalizador base (KFeCo). La alteración de la distribución y composición de las distintas fracciones de hidrocarburos se debe al craqueo de n-parafinas pesadas (C_{13+}) y a la aromatización de olefinas ligeras (producidas en la SFT o en las reacciones de craqueo) en los centros ácidos (fuertes) de las zeolitas. El craqueo de hidrocarburos pesados ocurre por β -escisión y puede dar lugar a olefinas (de menor peso molecular) o a parafinas de menor peso molecular por transferencia de hidruro desde un hidrocarburo o desde una molécula de H_2 si esta presente en el medio de reacción.

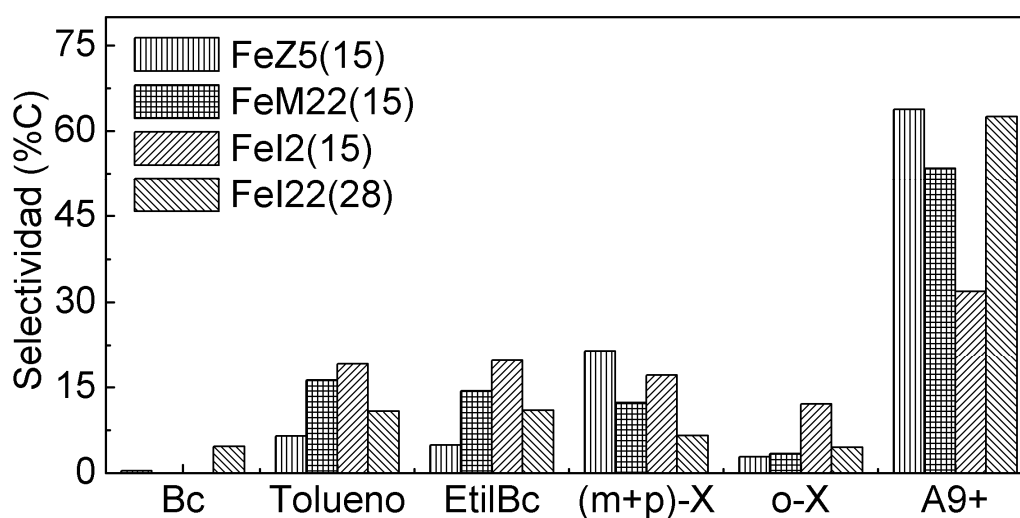


Figura 4-90. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con zeolitas ZSM-5.

La transferencia de hidruro es un mecanismo bimolecular, de modo que cuanto mayor es la cantidad de centros ácidos, mayor es la probabilidad de que se produzca. Por tanto, cuanto mayor es la cantidad de centros ácidos mayor es la selectividad a hidrocarburos (lineales o ramificados) saturados frente a los insaturados. Sin embargo, en la serie ensayada no se observa una correlación entre la acidez Brønsted de las zeolitas y los resultados de selectividad obtenidos. Los catalizadores híbridos con las zeolitas más ácidas (FeM22(15) y FeI2(15)) muestran una disminución drástica de la selectividad a hidrocarburos C_{13+} y un aumento de la selectividad a las fracciones C_2-C_4 y C_5-C_{12} . En cambio, en estas fracciones aumenta la selectividad a olefinas internas, isoolefinas, mientras que la selectividad a isoparafinas aumenta ligeramente con respecto al catalizador base. Se ha observado la formación de hidrocarburos aromáticos aunque su selectividad en la fracción C_{5+} es baja.

El resultado obtenido para el catalizador FeI22(28) es muy similar al de estos dos catalizadores, lo que resulta sorprendente teniendo en cuenta las diferencias de acidez entre las correspondientes zeolitas (M22(15) y I2(15) frente a I22(28)). Por otra parte, el catalizador FeZ5(15) muestra igualmente una conversión total de hidrocarburos pesados (C_{13+}) a hidrocarburos de menor peso molecular. Sin embargo, a diferencia del resto de catalizadores híbridos de esta serie, la selectividad a la fracción C_2-C_4 disminuye con respecto al catalizador base, mientras que la selectividad a la fracción C_5-C_{12} es máxima, siendo sus componentes mayoritarios hidrocarburos aromáticos e isoparafinas. El hecho de que la selectividad a la fracción C_2-C_4 del catalizador FeZ5(15) sea inferior a la del catalizador base (y del resto de catalizadores híbridos), y de que la selectividad a hidrocarburos C_5-C_{12} sea máxima, puede explicarse en base al elevado rendimiento en la aromatización de olefinas cortas (C_2-C_4) de este catalizador híbrido frente al resto.

Los resultados de selectividad obtenidos para los distintos catalizadores tras 12 horas de reacción no pueden explicarse en base a las diferencias estructurales y de acidez entre las distintas zeolitas. Las zeolitas con mayor número de centros ácidos Brønsted (y con mayor proporción de centros ácidos fuertes) de acuerdo con los resultados de IR-piridina (Tabla 4-48) muestran, sin embargo, un craqueo selectivo a hidrocarburos insaturados, típico en zeolitas con poca acidez Brønsted, como el caso del catalizador híbrido FeI22(28). Por otra parte, la elevada selectividad a isoparafinas e hidrocarburos aromáticos del catalizador FeZ5(15), sugiere que la zeolita de este

catalizador híbrido, Z5(15), presenta la mayor cantidad de centros ácidos. Sin embargo, los resultados de IR-piridina indican que la cantidad de centros ácidos es mayor en las zeolitas M22(15) e I2(15).

Por otra parte, la disminución de la selectividad a hidrocarburos aromáticos con el tiempo para los distintos catalizadores híbridos ha revelado la existencia de un proceso de desactivación. Para estudiar en mayor profundidad el origen de esta desactivación y su influencia en los resultados obtenidos, se ha seguido la evolución con el tiempo de los distintos hidrocarburos de la fracción C₄-C₆. En la Figura 4-91 se representa la selectividad a n-parafinas, α -olefinas, olefinas lineales internas, isoparafinas e isoolefinas de la fracción C₄-C₆ en la fracción total de hidrocarburos.

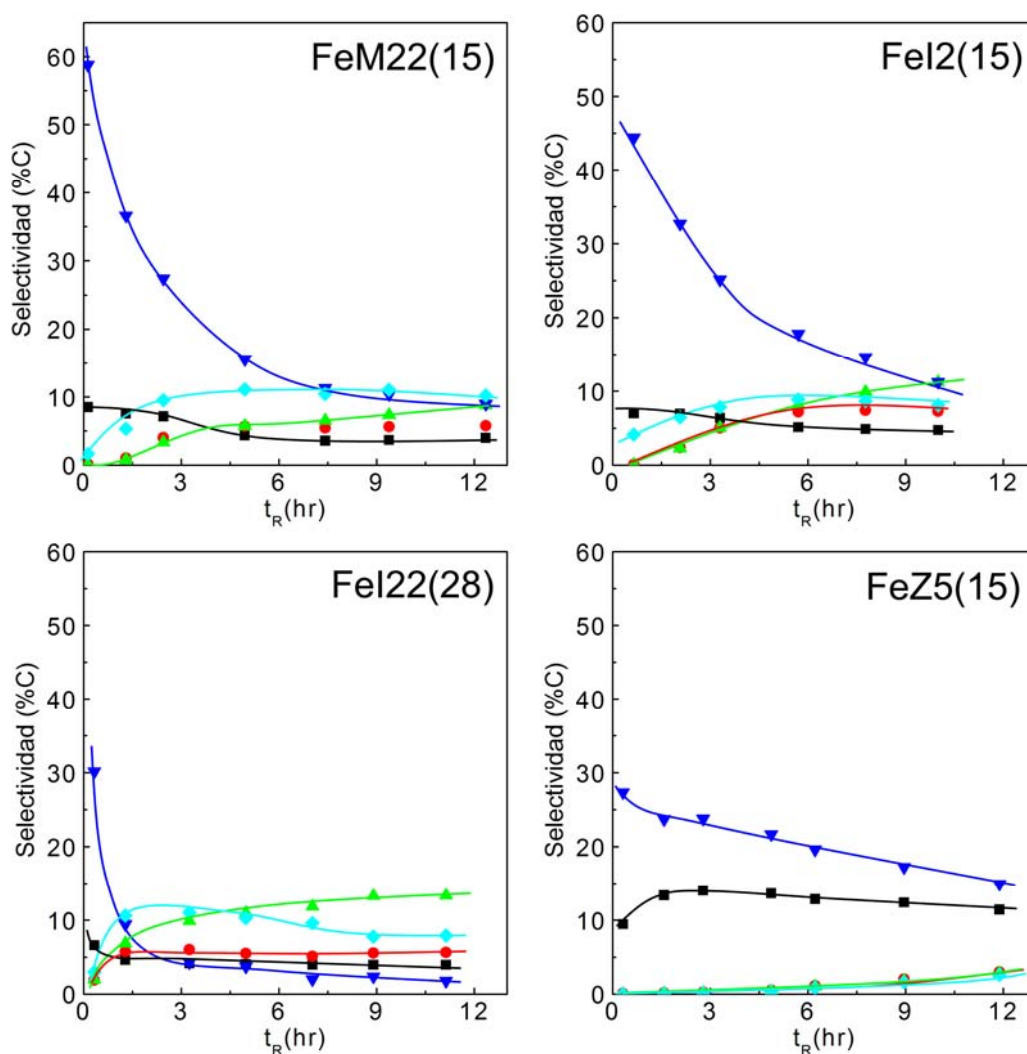


Figura 4-91. Evolución de la selectividad (%C) a (■) n-parafinas, (●) α -olefinas, (▲) 2,3 n-olefinas, (▼) isoparafinas e (◆) isoolefinas de la fracción C₄-C₆ en la fracción total de hidrocarburos para los catalizadores híbridos.

Como se puede ver, la selectividad hacia los diferentes hidrocarburos de los catalizadores híbridos varía notablemente durante el transcurso de la reacción. Los valores de selectividad inicial a isoparafinas sí son coherentes con la fuerza y distribución de centros ácidos Brønsted de la zeolita combinada en cada caso con el catalizador KFeCo. Así, los catalizadores FeM22(15) y FeI2(15) muestran una selectividad mayor a isoparafinas con respecto a los catalizadores FeZ5(15) y FeI22(28) de menor acidez Brønsted. En todos los casos se observa una disminución de la selectividad a isoparafinas y un aumento de la selectividad a olefinas, especialmente olefinas lineales internas y ramificadas. Esta disminución de la selectividad a isoparafinas revela una desactivación de los centros ácidos de las zeolitas que, además, es mucho más rápida en los catalizadores FeM22(15), FeI2(15) y FeI22(28) que en el catalizador FeZ5(15). Este comportamiento está relacionado con la estructura de cada una de las zeolitas, como se explica a continuación para cada uno de los catalizadores híbridos.

La zeolita del catalizador FeM22(15) es la más ácida de toda la serie ensayada. Inicialmente, la selectividad a isoparafinas en la fracción C₄-C₆ es la mayor (59%) de todos los catalizadores de esta serie. Sin embargo, su valor disminuye muy rápidamente durante las primeras 3 horas de reacción, y a partir de entonces más lentamente hasta el final del experimento. Simultáneamente, aumentan proporcionalmente la selectividad a n-parafinas, α-olefinas (cuyas selectividades iniciales eran prácticamente cero) y olefinas lineales internas. Estos cambios de selectividad reflejan una pérdida de centros ácidos en la zeolita de M22(15) del catalizador híbrido. Como se ha explicado, la zeolita MCM-22 posee dos sistemas de canales monodireccionales de 10 miembros, uno de ellos sinusoidal y el otro con cavidades delimitadas por anillos de 12 miembros. El mayor tamaño de estas cavidades (con respecto al canal que las interconecta) permite la formación de compuestos voluminosos (aromáticos ramificados, poliaromáticos, etc...) que posteriormente son incapaces de difundir a través de las ventanas de 10 miembros de la cavidad. Esto favorece que las reacciones de craqueo, formación y condensación de poliaromáticos y, finalmente, las reacciones de formación de coque, responsable de la desactivación de los centros ácidos en la cavidad y del bloqueo del canal donde ésta se encuentra (110). Durante las últimas horas de reacción sigue observándose una lenta desactivación que probablemente está relacionada con la formación de estos mismos

compuestos en la superficie de la zeolita cerca de las aperturas de los canales sinusoidales de 10 miembros.

El catalizador FeI2(15) muestra una selectividad inicial a isoparafinas elevada (44%), aunque algo inferior comparada con el catalizador FeM22(15), lo que puede atribuirse a la pérdida de centros ácidos Brønsted debida al proceso de desaluminización relacionado con la deslaminación del precursor laminar de la MCM-22. Como se observa en la Figura 4-91, la evolución de la selectividad a los distintos hidrocarburos de la fracción C₄-C₆ en el catalizador FeI2(15) es similar a la de FeM22(15), lo que indica que la desactivación de los centros Brønsted en la zeolita I2(15) es también similar a la de la zeolita M22(15). Como se sabe (112), el grado de deslaminación del precursor laminar de MCM-22 disminuye al aumentar la cantidad de Al. Por ello, la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2 de relación si/Al=15 (I2(15)) posee una proporción relativamente alta, aunque inferior a la de MCM-22, de canales microporosos de 10 miembros que contienen cavidades de 12 miembros. Esto permite explicar que ambas zeolitas presenten un comportamiento catalítico similar.

El catalizador FeI22(28) muestra una selectividad a isoparafinas inicial del 30%. A pesar de la menor acidez de la zeolita I22(28) con respecto a M22(15), la desactivación es mucho más rápida. Probablemente, esto es debido a la presencia de un canal de 12 miembros en la estructura de la zeolita ITQ-22, que facilita la formación de poliaromáticos y, a partir de éstos, de coque, al igual que ocurre en las cavidades de la zeolita MCM-22. El canal de 8 miembros es demasiado pequeño como para que los hidrocarburos pasen a través de éstos, por lo que sólo queda el canal de 10 miembros (con su correspondiente fracción de centros ácidos) para realizar la transformación de los productos primarios de FT.

Por último, el catalizador FeZ5(15) muestra el menor valor inicial de selectividad a isoparafinas (27%) de esta serie de catalizadores híbridos. Durante el transcurso de la reacción la selectividad a isoparafinas disminuye lentamente, lo que indica una desactivación suave de la zeolita. Tras aproximadamente 12 horas de reacción, este catalizador es el que presenta la mayor selectividad a isoparafinas (16%) de todos los catalizadores ensayados. Esto es debido, en primer lugar, a que la zeolita ZSM-5 sólo posee canales delimitados por anillos de 10 miembros en los que difícilmente se pueden formar compuestos poliaromáticos que a su vez den lugar a la formación de coque. Por otra parte, su estructura tridireccional de canales facilita la

difusión de productos, lo que contribuye a inhibir la formación y condensación de hidrocarburos pesados (poliaromáticos) y de coque por reacciones de recraqueo, y dificulta el bloqueo del sistema de canales por estos productos en caso de que lleguen a formarse.

Por lo tanto, la estructura zeolítica tiene una importancia fundamental en el comportamiento del catalizador híbrido. Estructuras con canales de 12 miembros o cavidades voluminosas favorecen la formación de hidrocarburos poliaromáticos voluminosos en los centros ácidos que posteriormente no son capaces de difundir al exterior de la zeolita, favoreciéndose la formación de coque que finalmente conduce a una desactivación gradual de la zeolita. Los resultados obtenidos tras aproximadamente 12 horas de reacción, indican que la zeolita más adecuada para llevar a cabo la transformación in-situ de los productos de FT en gasolina de alto octanaje es la ZSM-5, puesto que su estructura de canales de 10 miembros interconectados impide la rápida formación de coque y preserva durante más tiempo una importante fracción de centros ácidos. Por ello, en el siguiente apartado esta zeolita será objeto de un estudio más detallado.

4.3.2 Catalizador KFeCo combinado con zeolita ZSM-5

Como se ha comentado anteriormente, los hidrocarburos con mayor índice de octano son los aromáticos y las parafinas ramificadas. En la anterior serie de catalizadores híbridos el mayor rendimiento a este tipo de hidrocarburos se ha obtenido para el catalizador basado en ZSM-5, FeZ5(15). Además, este catalizador posee el mayor rendimiento a compuestos aromáticos (xilenos y A_{9+}) que son de gran interés para la industria petroquímica.

Por todo ello, en el siguiente apartado se profundizará en el estudio de los catalizadores híbridos de tipo KFeCo+ZSM-5. Se investigará la influencia de distintas propiedades del componente ácido del catalizador híbrido como la acidez, la presencia de promotores en la zeolita o el tamaño de cristal, en los distintos procesos de transformación in-situ de los productos primarios de FT. Las zeolitas ZSM-5 de distinta relación Si/Al (15, 25, 40, 140) se obtuvieron directamente de Zeolyst Int. La incorporación de Ga o Pd en la zeolita de relación Si/Al= 40 se llevó a cabo mediante impregnación a volumen de poro a partir de disoluciones acuosas de $Ga(NO_3)_3$ y

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. La zeolita ZSM-5 nanocristalina se ha preparado siguiendo el procedimiento descrito en (113). En el apartado 3.2.4.1.2 del capítulo Procedimiento experimental, se describe la preparación en mayor detalle.

4.3.2.1 Caracterización de los materiales

Las principales propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 utilizadas en esta parte de la tesis se incluyen en la Tabla 4-52. Como se puede ver, todas las zeolitas presentan un área y volumen de poro similares. La incorporación del Ga y Pd en la zeolita ZSM-5 no modifica significativamente las propiedades texturales de la zeolita Z5(40) sin el metal incorporado. Por otra parte, la zeolita nanocristalina (nanZ5(26)) posee un valor de área y volumen de poro ligeramente superior a la de la zeolita de similar relación Si/Al de mayor tamaño de cristal (Z5(25)).

Para estas dos zeolitas se ha determinado el tamaño de cristal mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 4-92 se muestran las imágenes obtenidas.

Tabla 4-52. Propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5.

| Zeolita | Área (m^2/g) | Área externa (m^2/g) | $V_{\text{Poro}}(\text{cm}^3/\text{gr})$ | $V_{\mu\text{poro}}(\text{cm}^3/\text{gr})$ |
|-----------|--------------------------------|--|--|---|
| Z5(15) | 380 | 56 | 0,29 | 0,16 |
| Z5(25) | 379 | 66 | 0,56 | 0,15 |
| Z5(40) | 386 | 43 | 0,27 | 0,17 |
| Z5(140) | 383 | 42 | 0,24 | 0,16 |
| Ga/Z5(40) | 377 | 42 | 0,30 | 0,16 |
| Pd/Z5(40) | 386 | 46 | 0,29 | 0,16 |
| nanZ(50) | 445 | 71 | 0,67 | 0,18 |

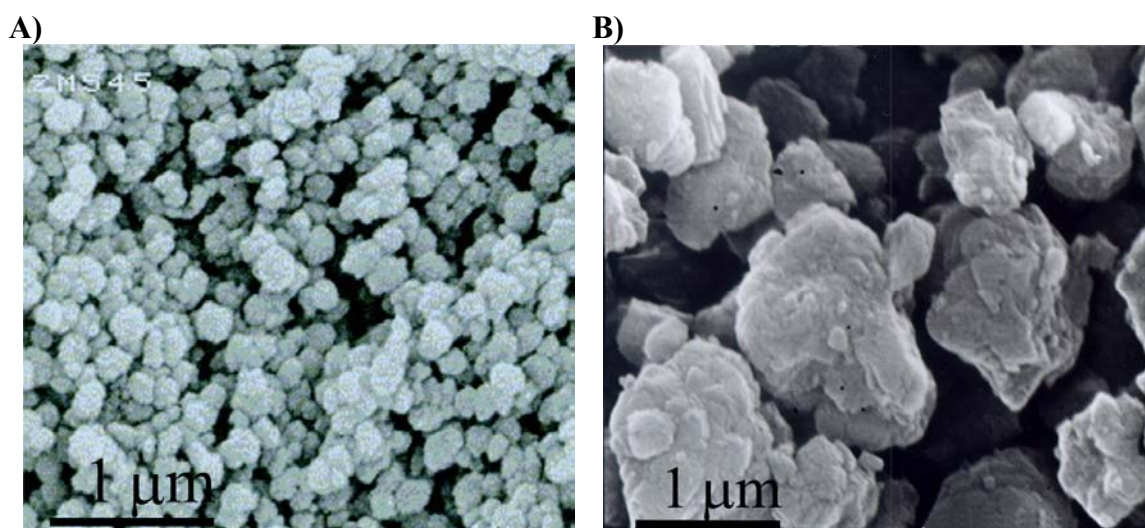


Figura 4-92. Imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de cristal: (a) nanZ5(26) y (b) Z5(25).

A partir de una distribución de partículas de 200 puntos se ha obtenido un tamaño medio de cristal de 120 nm para la zeolita nanZ5(26) frente a aproximadamente 1000 nm para la zeolita Z5(25) comercial.

En la Tabla 4-53 se muestra la acidez Brønsted y Lewis de las distintas zeolitas.

Tabla 4-53. Acidez de las zeolitas ZSM-5 con distinta relación Si/Al, determinada mediante espectroscopia IR con adsorción-desorción de piridina.

| Zeolita | Si/Al | Acidez ($\mu\text{mol Pir/g}$) | | | | | |
|-----------|-------|-----------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|-----|
| | | Brønsted (T, $^{\circ}\text{C}$) | | | Lewis (T, $^{\circ}\text{C}$) | | |
| | | 250 | 350 | 400 | 250 | 350 | 400 |
| Z5(15) | 15 | 44 | 25 | 12 | 9 | 6 | 4 |
| Z5(25) | 25 | 66 | 52 | 31 | 5 | 4 | 3 |
| Z5(40) | 40 | 52 | 26 | 7 | 6 | 6 | 4 |
| Z5(140) | 140 | 12 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ga/Z5(40) | 40 | 39 | 18 | 5 | 10 | 6 | 4 |
| Pd/Z5(40) | 40 | 36 | 18 | 5 | 6 | 5 | 5 |
| nanZ5(26) | 26 | 25 | 14 | 4 | 9 | 9 | 7 |

En general la acidez Brønsted (número de centros ácidos y fortaleza) aumenta al disminuir la relación Si/Al. No obstante, la zeolita Z5(15) muestra una acidez Brønsted inferior a la de Z5(25) y una mayor acidez Lewis. En la Figura 4-93 se muestra el espectro de MAS NMR de ^{27}Al para las zeolitas Z5(25) y Z5(15). Claramente se puede apreciar una mayor proporción de especies de aluminio en coordinación octaédrica en la zeolita Z5(15) correspondientes a especies de aluminio en posición extrarred (EFAL), que indica cierta desaluminización en la muestra de menor relación Si/Al. Esto explica tanto la menor acidez Brønsted como la mayor cantidad de centros Lewis (asociados a EFAL) en esta zeolita en comparación con Z5(25).

Asimismo, la zeolita nanZ5(26) muestra una acidez Brønsted menor a la Z5(25) a pesar de tener una relación Si/Al muy similar, lo que se debe a la menor estabilidad del Al tetraédrico cuanto menor es el tamaño de cristal de la zeolita (114). De hecho, la acidez Lewis es mayor en la zeolita nanZ5(26), lo que indica que la cantidad de especies de Al extrarred es mayor en la zeolita nanocristalina. En la Figura 4-93 se incluye el espectro de MAS NMR ^{27}Al de esta zeolita junto con el de la muestra Z5(25). Como se puede apreciar la proporción de especies de aluminio en coordinación octaédrica en la muestra nanZ5(26) es mayor comparada con la zeolita Z5(25).

Por otra parte, la presencia de Ga y de Pd produce una ligera disminución de la acidez Brønsted.

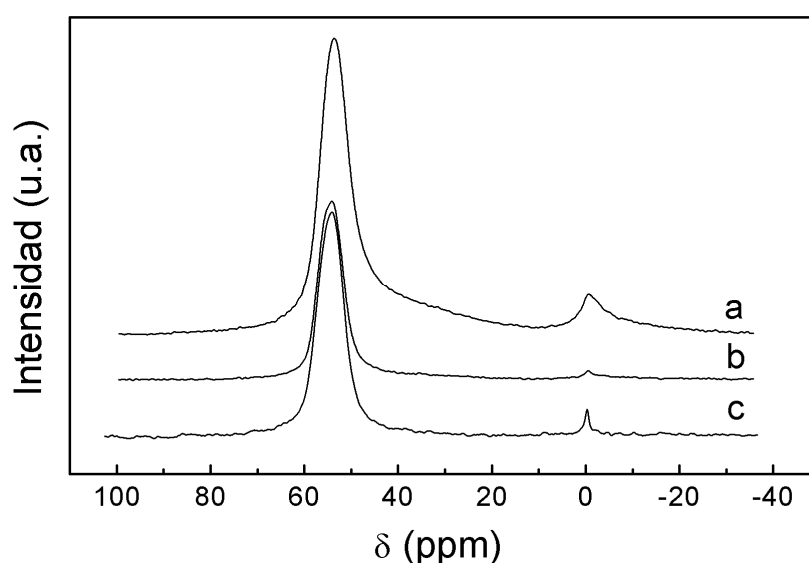


Figura 4-93. MAS NMR de ^{27}Al de las zeolitas (a) Z5(15), (b) Z5(25) y (c) nanZ5(26).

En el caso de la zeolita Ga/Z5(40) además, se observa un aumento de la acidez Lewis debido probablemente a la presencia de especies Ga_2O_3 sobre la superficie de la zeolita.

4.3.2.2 Resultados catalíticos

4.3.2.2.1 Influencia de la acidez

En las condiciones de reacción ensayadas, la conversión de CO obtenida con el catalizador base de Fischer-Tropsch (KFeCo) es del 84%. La actividad del catalizador base aumenta debido a la presencia de zeolita, observándose valores de conversión de CO para los catalizadores híbridos del 93 a 96%. Posiblemente, la mejora en la conversión está relacionada con el craqueo de los hidrocarburos más pesados (ceras) en los centros ácidos de las zeolitas, como se ha discutido en el apartado anterior.

Tal como se observa en la Figura 4-94, los catalizadores híbridos muestran una distribución de hidrocarburos significativamente distinta a la del catalizador base.

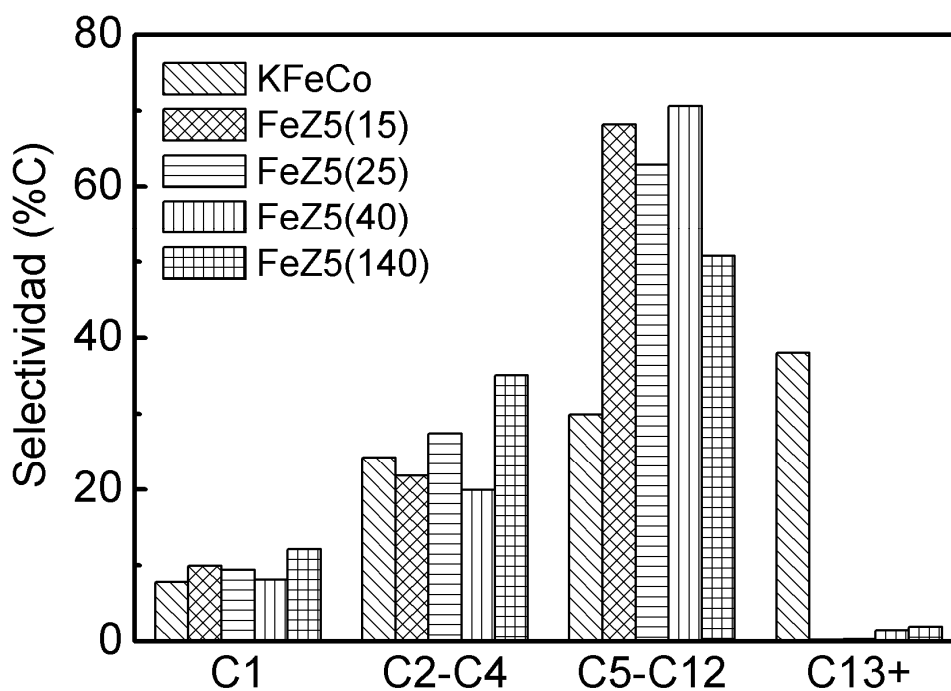


Figura 4-94. Distribución de las fracciones de hidrocarburos de los catalizadores híbridos.

En todos los casos se observa, con respecto a éste, una conversión total de la fracción C_{13+} de hidrocarburos y un aumento muy significativos de la selectividad a la fracción gasolina (C_5-C_{12}). La selectividad a la fracción C_2-C_4 es mayor para los catalizadores FeZ5(25) y FeZ5(140), mientras que para los catalizadores FeZ5(15) y FeZ5(40) es menor, con respecto al catalizador KFeCo.

En esta serie de catalizadores híbridos, la selectividad a la fracción C_5-C_{12} aumenta cuanto menor es la acidez Brønsted de las zeolitas ZSM-5, hasta alcanzar un máximo (71%) para el catalizador FeZ5(40). La selectividad a C_2-C_4 sigue la tendencia opuesta, y alcanza un mínimo (19,9%) para este mismo catalizador. La zeolita menos ácida (FeZ5(140)) muestra la menor selectividad a la fracción C_5-C_{12} y el mayor aumento de la selectividad a hidrocarburos C_2-C_4 de esta serie. Esto se debe a que, como veremos a continuación, la zeolita Z5(140) posee una baja actividad para la aromatización de olefinas de cadena corta ($C_2^--C_4^--$) debido su baja concentración de centros ácidos.

A continuación se analizará con detalle la composición de las fracciones C_2-C_4 y C_5-C_6 de hidrocarburos para distinguir entre los dos procesos principales que tienen lugar en presencia de zeolita ZSM-5: el craqueo de n-parafinas de cadena larga C_{13+} y la aromatización de olefinas ligeras.

En la Tabla 4-54 se muestra la selectividad a hidrocarburos C_2-C_4 para el catalizador base KFeCo y los catalizadores híbridos. Los distintos catalizadores híbridos se han dispuesto, de izquierda a derecha, en orden decreciente de acidez Brønsted, puesto que de este modo es más fácil observar los cambios en la selectividad a los productos en relación a la acidez de las zeolitas. En el resto de tablas se ha seguido el mismo criterio.

Para los catalizadores híbridos combinados con las zeolitas de relación Si/Al 15, 25 y 40, se produce una fuerte disminución de la concentración de olefinas y un incremento de la proporción de parafinas (especialmente de iso- C_4), con respecto al catalizador base. El efecto es más significativo cuanto mayor es la acidez de la zeolita. El catalizador FeZ5(140) muestra, sin embargo, una concentración de olefinas mayor a la del catalizador base (especialmente de etileno y propileno). Así mismo, la concentración de olefinas internas C_4 es 3 veces mayor a la del catalizador base.

Tabla 4-54. Selectividad a hidrocarburos C₂-C₄ (%C) en la fracción total de hidrocarburos.

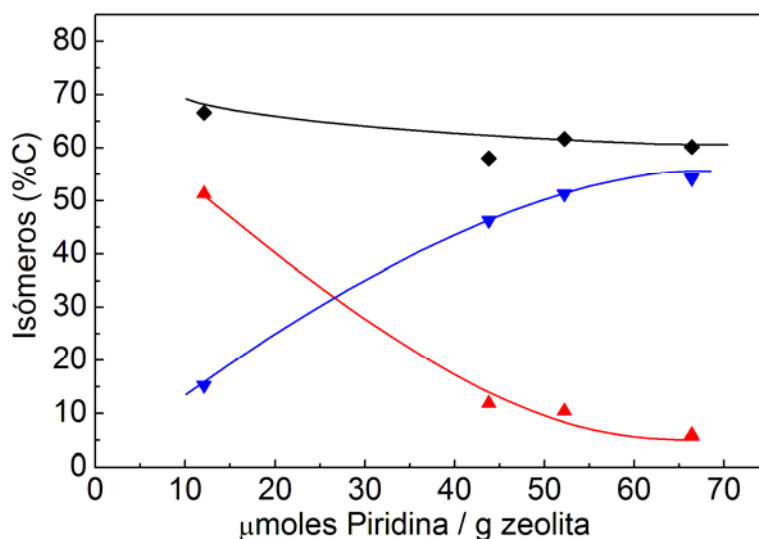
| Catalizador | Base | FeZ5(25) | FeZ5(15) | FeZ5(40) | FeZ5(140) |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₂ | 4,5 | 2,4 | 2,7 | 2,1 | 3,7 |
| C ₂ ⁼ | 2,4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 5,6 |
| C ₃ | 2,1 | 5,5 | 4,2 | 3,6 | 1,8 |
| C ₃ ⁼ | 7,5 | 1,1 | 1,1 | 1,4 | 11,6 |
| n-C ₄ | 2,1 | 5,9 | 4,4 | 3,7 | 1,4 |
| Iso-C ₄ | 0,4 | 7,0 | 4,4 | 3,4 | 0,3 |
| 1-C ₄ ⁼ | 6,6 | 2,3 | 2,8 | 3,4 | 3,7 |
| 2-C ₄ ⁼ | 2,2 | 1,4 | 1,8 | 2,1 | 6,8 |
| Iso-C ₄ ⁼ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Total C₂₋₄^(*) | 27,8 | 25,8 | 21,6 | 20,1 | 34,9 |

El análisis de la fracción C₅-C₆, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4-55, muestra un comportamiento similar. Así, cuanto mayor es el número de los centros ácidos Brönsted, mayor es la cantidad de isoparafinas y, en menor medida, de parafinas lineales. Por lo tanto, cuanto mayor es la acidez Brönsted de la zeolita en el catalizador híbrido, mayor es el grado de isomerización y craqueo de la fracción de hidrocarburos C₁₃₊. El catalizador FeZ5(140) muestra una selectividad total a olefinas similar a la del catalizador base aunque, a diferencia de éste, la mayor son olefinas internas o ramificadas. En la Figura 4-95 se representa la selectividad a isómeros de cadena en la fracción C₄-C₆ de hidrocarburos frente a la acidez Brönsted de la zeolita de cada catalizador híbrido. Como se puede ver, al aumentar la acidez aumenta la isomerización de cadena y disminuye la de doble enlace. En general, el grado de isomerización total disminuye ligeramente al aumentar la acidez.

En la Figura 4-96 se muestra la selectividad a aromáticos en la fracción total de hidrocarburos en función del tiempo de reacción para cada catalizador. El catalizador base no se ha incluido en esta figura puesto que no produce hidrocarburos aromáticos. Todos los catalizadores presentan una disminución significativa de la selectividad a compuestos aromáticos con el tiempo de reacción.

Tabla 4-55. Selectividad de los hidrocarburos alifáticos de la fracción C₅-C₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | Base | FeZ5(25) | FeZ5(15) | FeZ5(40) | FeZ5(140) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| n-C ₅ | 1,7 | 4,1 | 3,6 | 3,0 | 1,1 |
| Iso-C ₅ | 0,3 | 6,1 | 4,3 | 3,6 | 0,5 |
| 1-C ₅ ⁼ | 4,4 | 0,1 | 1,0 | 0,9 | 1,5 |
| 2-C ₅ ⁼ | 1,6 | 0,6 | 1,0 | 1,2 | 5,8 |
| Iso-C ₅ ⁼ | 1,2 | 2,0 | 3,3 | 4,2 | 1,5 |
| n-C ₆ | 1,6 | 2,5 | 2,5 | 2,3 | 1,1 |
| Iso-C ₆ | 0,4 | 4,6 | 3,8 | 3,5 | 0,6 |
| 1-C ₆ ⁼ | 3,0 | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 1,2 |
| 2+3-C ₆ ⁼ | 1,1 | 0,2 | 1,3 | 0,0 | 2,7 |
| Iso-C ₆ ⁼ | 0,4 | 0,7 | 0,5 | 1,7 | 1,7 |
| Total C₅₋₆ | 15,7 | 21,2 | 21,6 | 20,9 | 17,7 |

**Figura 4-95. Grado de isomerización de la fracción C₄-C₆ en función de la concentración de centros Brönsted (T_d=250 °C): Isomerización de cadena (▼), de doble enlace (▲) y total (◆).**

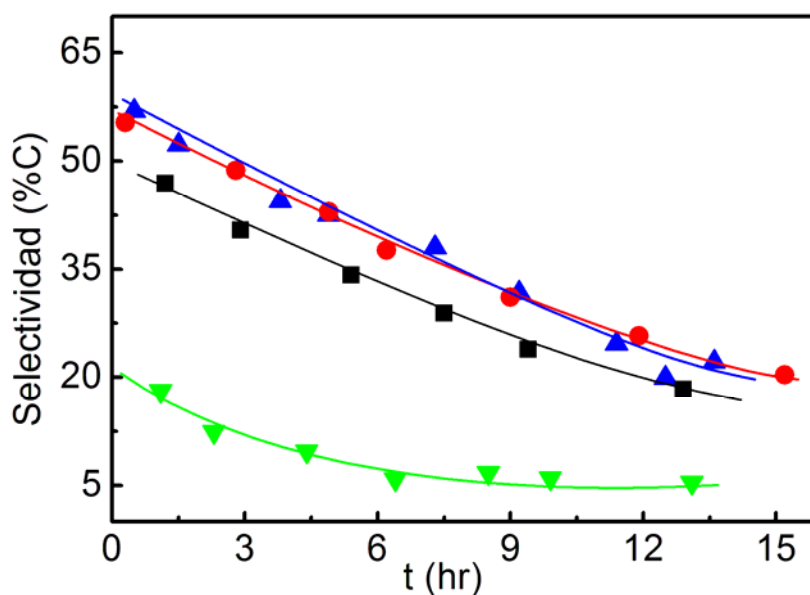


Figura 4-96. Evolución de la selectividad a hidrocarburos aromáticos en la fracción total de hidrocarburos en función del tiempo de reacción para los catalizadores: (▲) FeZ5(25), (●) FeZ5(15), (■) FeZ5(40) y (▼) FeZ5(140).

Así, tras aproximadamente 15 hr de reacción, los catalizadores FeZ5(25) y FeZ5(15) presenta la mayor selectividad a aromáticos A_{6+} . Como ya se ha visto en el apartado 4.3.1.2., el descenso de la selectividad a aromáticos con el tiempo, revela una disminución paulatina del número de centros ácidos en la zeolita del catalizador híbrido debido a la formación de coque (106, 111).

En la Figura 4-97 se muestra la distribución de hidrocarburos aromáticos. En todos los casos los catalizadores híbridos muestran una elevada selectividad hacia alquilaromáticos (A_{9+}) que, además, es mayor cuanto menor es la acidez de la zeolita del catalizador híbrido. En general, durante las primeras horas de reacción, la selectividad a alquilaromáticos A_{9+} de los distintos catalizadores híbridos es inferior, observándose una selectividad mayor a tolueno, etilbenceno y xilenos (especialmente meta- y para-xileno).

De acuerdo con los resultados obtenidos, al aumentar la acidez Brønsted de la zeolita ZSM-5 del catalizador híbrido, disminuye ligeramente el grado de isomerización en la fracción C_2-C_6 (Figura 4-95), aumenta la selectividad a aromáticos (Figura 4-96) e isoparafinas y disminuye la selectividad a olefinas (Tabla 4-54).

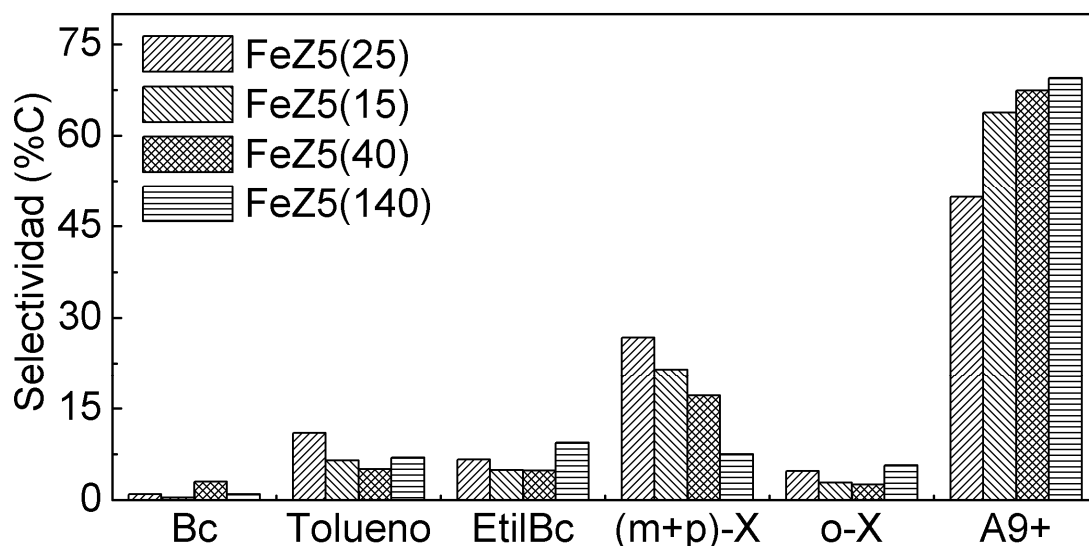


Figura 4-97. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con zeolitas ZSM-5.

Como ya se ha comentado, la formación de hidrocarburos aromáticos ocurre vía oligomerización, ciclación y deshidrogenación de las olefinas de cadena corta (111). Probablemente, la ligera disminución de la selectividad a alquilaromáticos con más de 8 átomos de carbono al aumentar la acidez de las zeolitas, es consecuencia de una disminución de la concentración de olefinas en la corriente de productos, ya que la mayor parte de éstas se consumen en los centros ácidos precisamente para formar hidrocarburos aromáticos de menor peso molecular o isoparafinas en la fracción C_5-C_{12} .

Al igual que en la serie de catalizadores del apartado anterior, la mayor selectividad a isoparafinas saturadas se observa en el catalizador con mayor selectividad a compuestos aromáticos. El hecho de que al aumentar el número de centros ácidos se favorezca la selectividad a aromáticos y isoparafinas, indica que las reacciones de craqueo por β -escisión y posterior transferencia de hidruro, tienen lugar preferente cuando la densidad de centros ácidos es elevada.

En base a los resultados obtenidos en la Figura 4-98 se ha planteado un esquema reactivo simplificado que describe los distintos procesos que tienen lugar en los catalizadores híbridos.

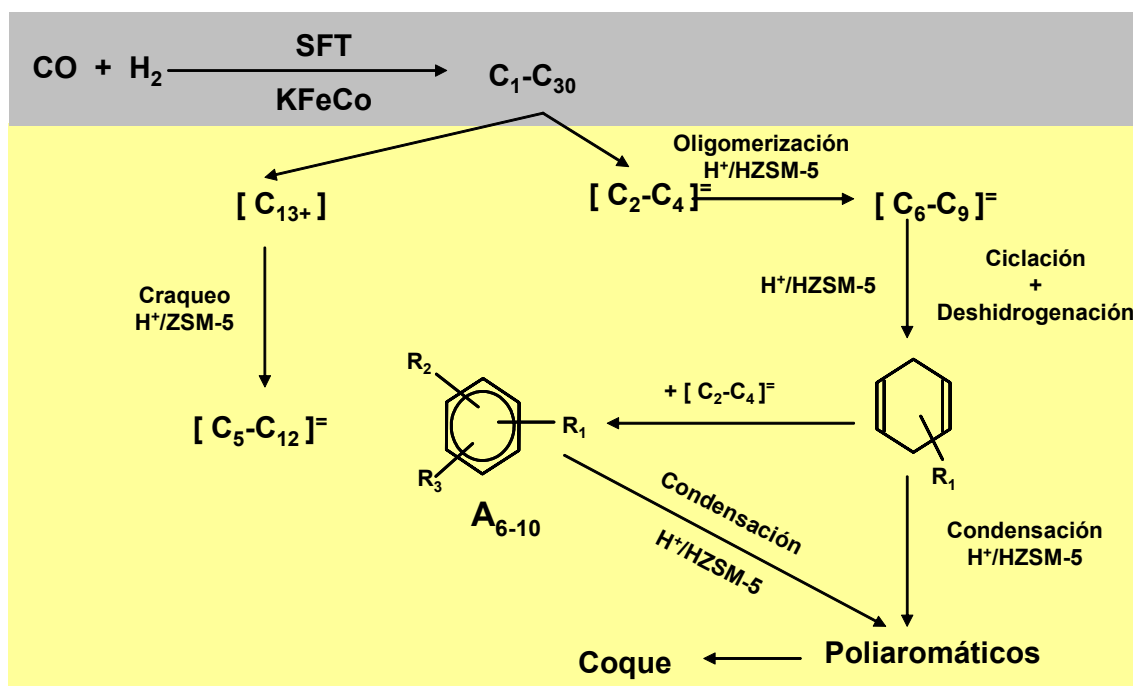


Figura 4-98. Esquema reactivo simplificado para los catalizadores híbridos de FT.

4.3.2.2.2 Influencia de la adición de promotores: Pd y/o Ga

Con el objetivo de mejorar la selectividad y estabilidad de los catalizadores, se prepararon zeolitas Ga/ZSM-5 y Pd/ZSM-5 a partir de la zeolita de relación Si/Al=40. El contenido nominal de metal (% peso) en ambas muestras ha sido del 3% de Ga y del 1% de Pd. El Pd se ha utilizado por su actividad hidrogenante (115, 116) para favorecer la desorción de precursores de coque y mejorar así la estabilidad del catalizador híbrido durante la reacción. El Ga, por otra parte, se ha empleado por su conocida actividad deshidrogenante (107, 117) con la finalidad de favorecer la deshidrogenación de olefinas y parafinas, e incrementar así la formación de hidrocarburos aromáticos.

La conversión de CO de todos los catalizadores híbridos de esta serie es muy similar (95%-97%), lo que indica que la incorporación de los metales promotores en las zeolita Z5(40) no produce una mejora adicional de la actividad del catalizador base. El análisis de la distribución de hidrocarburos (Figura 4-99) muestra que tanto el catalizador FeGa/Z5(40) como el FePd/Z5(40) craquean en su totalidad la fracción C_{13+} de hidrocarburos. Estos catalizadores presentan una mayor selectividad a la fracción $\text{C}_2\text{-C}_4$, y una menor selectividad a la fracción $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ con respecto al catalizador sin metal promotor, Fe/Z5(40). De los catalizadores con metal promotor el que contiene Pd es el que presenta la mayor selectividad a $\text{C}_2\text{-C}_4$ y la menor selectividad a $\text{C}_5\text{-C}_{12}$.

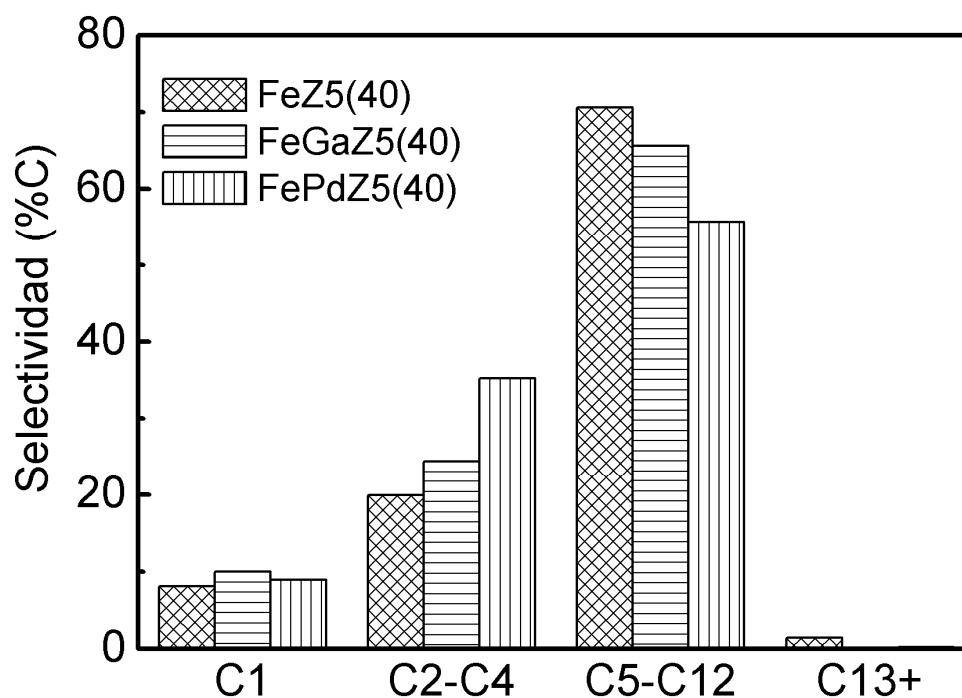


Figura 4-99. Distribución de hidrocarburos para las zeolitas con y sin metal promotor.

La Tabla 4-56 muestra la composición de la fracción C_2-C_4 para los tres catalizadores de esta serie. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de Ga sobre la zeolita Z5(40) aumenta la selectividad a olefinas y disminuye la selectividad a $n-C_4$ e iso- C_4 .

Por otra parte, la incorporación de Pd tiene como efecto una elevada hidrogenación de olefinas, con el consiguiente incremento de la selectividad a parafinas lineales y ramificadas. El análisis de la distribución de hidrocarburos C_5-C_6 (Tabla 4-57) muestra resultados similares. Mientras que el Ga aumenta la selectividad a olefinas internas y ramificadas, el Pd incrementa notablemente la selectividad a isoparafinas.

En la Figura 4-100 se muestra la evolución de la selectividad a compuestos aromáticos en la fracción total de hidrocarburos para los catalizadores híbridos con y sin metal promotor. Inicialmente, la selectividad a compuestos aromáticos es mayor para los catalizadores con Pd o Ga.

Tabla 4-56. Selectividad a hidrocarburos C₂-C₄ (%C) en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | Z5(40) | Ga/Z5(40) | Pd/Z5(40) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₂ | 2,1 | 3,3 | 7,1 |
| C ₂ ⁼ | 0,4 | 1,2 | 0,1 |
| C ₃ | 3,6 | 3,5 | 9,8 |
| C ₃ ⁼ | 1,4 | 2,3 | 0,2 |
| n-C ₄ | 3,7 | 2,9 | 8,8 |
| Iso-C ₄ | 3,4 | 1,7 | 8,8 |
| 1-C ₄ ⁼ | 3,4 | 5,6 | 0,3 |
| 2-C ₄ ⁼ | 2,1 | 3,8 | 0,2 |
| Iso-C ₄ ⁼ | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Total C₂₋₄ | 20,1 | 24,3 | 35,3 |

Tabla 4-57. Selectividad a hidrocarburos alifáticos C₅-C₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | Z5(40) | Ga/Z5(40) | Pd/Z5(40) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| n-C ₅ | 3,0 | 2,5 | 5,5 |
| Iso-C ₅ | 3,6 | 2,0 | 7,4 |
| 1-C ₅ ⁼ | 0,9 | 0,3 | 0,0 |
| 2-C ₅ ⁼ | 1,2 | 2,3 | 0,0 |
| Iso-C ₅ ⁼ | 4,2 | 9,8 | 0,3 |
| n-C ₆ | 2,3 | 2,2 | 2,2 |
| Iso-C ₆ | 3,5 | 2,9 | 5,1 |
| 1-C ₆ ⁼ | 0,5 | 1,0 | 0,0 |
| 2+3-C ₆ ⁼ | 0,0 | 0,3 | 0,0 |
| Iso-C ₆ ⁼ | 1,7 | 4,6 | 0,3 |
| Total C₅₋₆ | 20,9 | 27,9 | 20,8 |

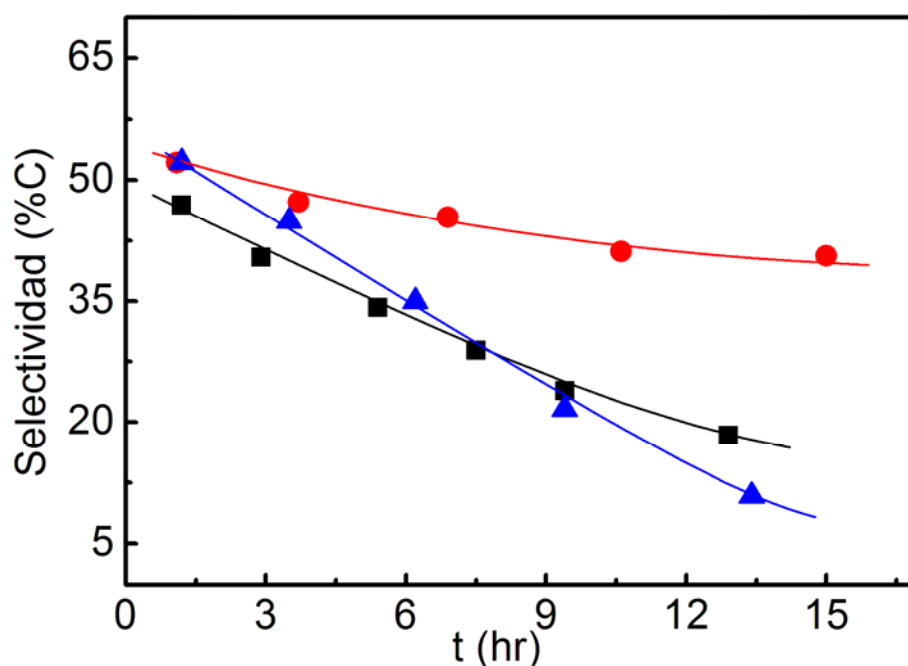


Figura 4-100. Selectividad a compuestos aromáticos en la fracción C_{5+} de hidrocarburos para los catalizadores (■) Z5(40), (▲) Ga/Z5(40) y (●) Pd/Z5(40).

Sin embargo, el catalizador FeGa/Z5(40) muestra una rápida desactivación con el tiempo por lo que tras aproximadamente 13-14 hr de reacción, su selectividad a aromáticos es incluso inferior al catalizador que no contiene metal promotor. Probablemente la presencia de Ga favorece la formación de coque sobre los centros activos por deshidrogenación de las especies aromáticas absorbidas sobre éstos.

Por otra parte, los resultados de la Figura 4-100 muestran que la zeolita PdZ5(40) presenta una excelente estabilidad frente a la desactivación, dando lugar a una elevada selectividad a aromáticos incluso después de aproximadamente 15 hr de reacción (41% en peso de C). Posiblemente la capacidad del Pd para activar el H_2 (115) favorece la desorción de los precursores de coque adsorbidos sobre los centros ácidos.

Tras aprox. 13 hr de reacción se observa una disminución de la selectividad a compuestos aromáticos de un 13,4% para el catalizador FePd/Z5(40) frente al 60,9% del catalizador sin metal promotor o el 79,2% del catalizador FeGa/Z5(40).

4.3.2.2.3 Influencia del tamaño de cristal

Al igual que se ha visto para el resto de zeolitas ensayadas, la incorporación de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina al catalizador de Fe de FT produce una mejora de la actividad catalítica de éste, obteniéndose una conversión de CO entorno al 98% que no varía significativamente con el tiempo de reacción.

En la Figura 4-101 se representa la selectividad a las distintas fracciones de hidrocarburos para los dos catalizadores híbridos con zeolita ZSM-5 de distinto tamaño de cristal y similar relación Si/Al. Como se puede observar, la selectividad a metano e hidrocarburos C₂-C₄ es inferior en el catalizador con la zeolita nanocrystalina, mientras que la selectividad a la fracción de la gasolina (C₅-C₁₂) es un 16% mayor y la conversión de la fracción C₁₃₊ es de aproximadamente el 100% para ambos catalizadores.

La composición de productos en la fracción C₂-C₄ y C₅-C₆ se muestra en la Tabla 4-58. Como se puede observar, el catalizador Fenanz(26) muestra una concentración de parafinas, olefinas, isoparafinas e isoolefinas similar al del catalizador FeZ5(25) en ambas fracciones, a pesar de su menor acidez Brönsted.

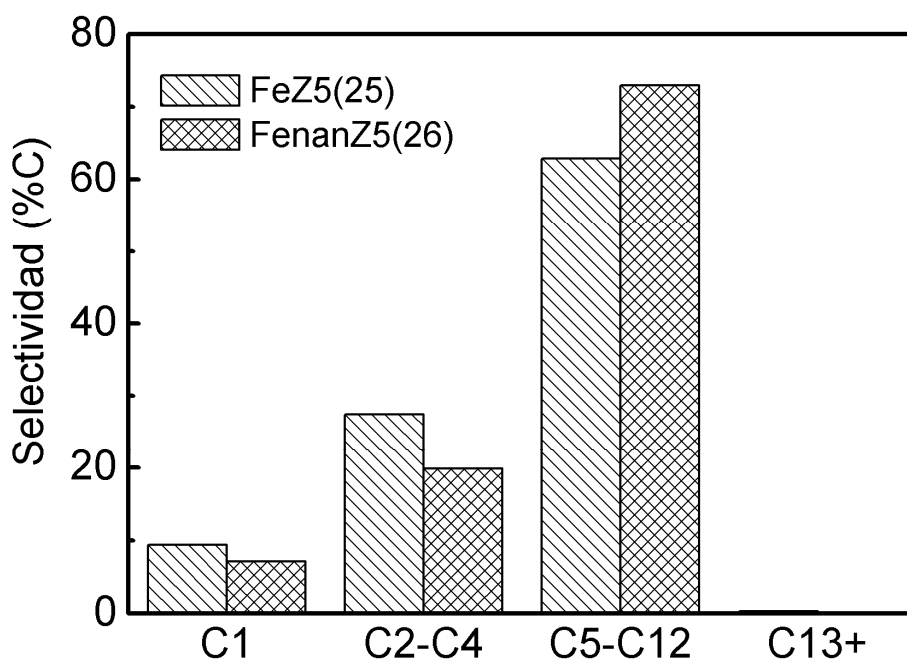


Figura 4-101. Distribución de hidrocarburos para los catalizadores híbridos con las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de cristal.

Tabla 4-58. Selectividad a hidrocarburos C₂-C₄ y C₅-C₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos.

| Catalizador | FeZ5(25) | FenanZ5(26) |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| C ₂ | 2,4 | 1,2 |
| C ₂ ⁼ | 0,2 | 0,2 |
| C ₃ | 5,5 | 4,3 |
| C ₃ ⁼ | 1,1 | 1,0 |
| n-C ₄ | 5,9 | 4,5 |
| Iso-C ₄ | 7,0 | 5,5 |
| 1-C ₄ ⁼ | 2,3 | 1,9 |
| 2-C ₄ ⁼ | 1,4 | 1,2 |
| Iso-C ₄ ⁼ | 0,0 | 0,0 |
| Total C₂₋₄ | 25,8 | 19,8 |
| n-C ₅ | 4,1 | 3,5 |
| Iso-C ₅ | 6,1 | 5,3 |
| 1-C ₅ ⁼ | 0,1 | 0,1 |
| 2-C ₅ ⁼ | 0,6 | 0,6 |
| Iso-C ₅ ⁼ | 2,0 | 1,9 |
| n-C ₆ | 2,5 | 2,1 |
| Iso-C ₆ | 4,6 | 4,3 |
| 1-C ₆ ⁼ | 0,3 | 0,2 |
| 2+3-C ₆ ⁼ | 0,2 | 0,4 |
| Iso-C ₆ ⁼ | 0,7 | 0,4 |
| Total C₅₋₆ | 21,2 | 18,7 |

Por otra parte, en la Figura 4-102 se muestra la selectividad a aromáticos (A₆₊) en la fracción C₅₊ de hidrocarburos en función del tiempo de reacción. Ambos catalizadores muestran una disminución de la concentración de aromáticos con el tiempo, lo que indica una desactivación de los centros ácidos de la zeolita. Como ya se ha comentado anteriormente, esta desactivación es debida a la formación y deposición de coque en la zeolita.

Sin embargo, cabe destacar que en el caso del catalizador FenanZ5(26), tras un periodo inicial de desactivación, la selectividad a aromáticos se mantiene prácticamente constante con el tiempo.

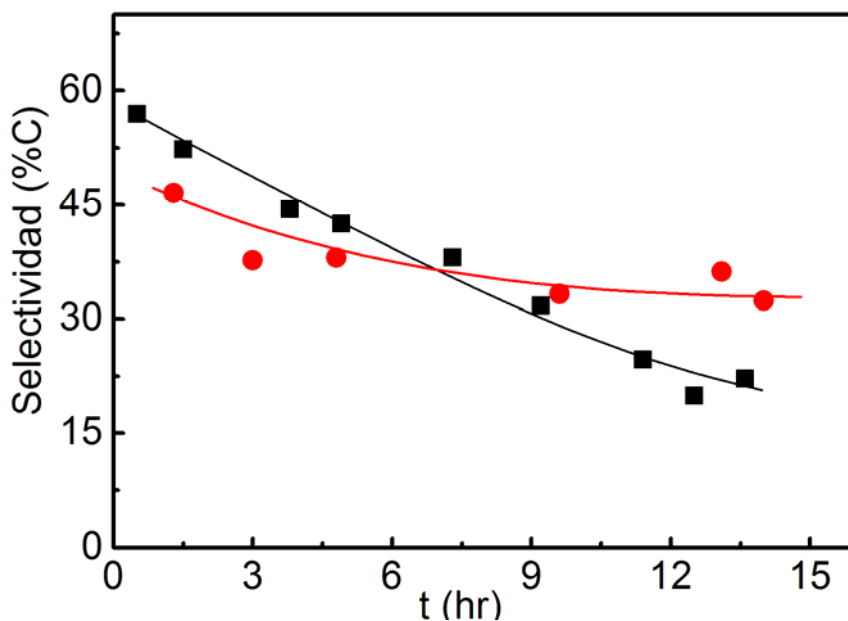


Figura 4-102. Selectividad a hidrocarburos aromáticos en la fracción de hidrocarburos C_{5+} para el catalizador (■) FeZ5(25) y el catalizador (●) FenanZ5(26).

Así, tras aproximadamente 14 horas de reacción, la selectividad a aromáticos del catalizador FenanZ5(26) es un 45% mayor con respecto al catalizador FeZ5(25). La distribución de hidrocarburos aromáticos tras aproximadamente 14 horas de reacción, se muestra en la Figura 4-103.

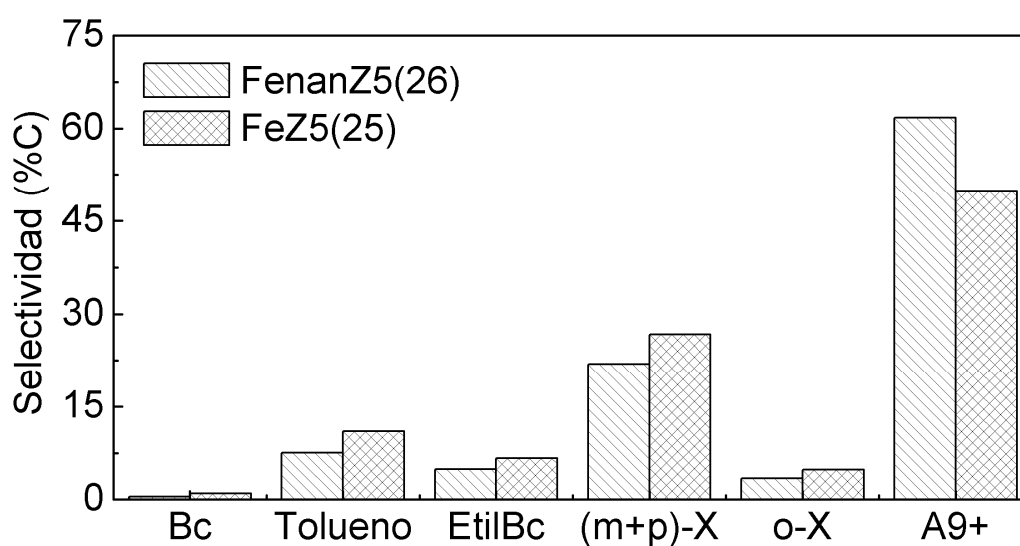


Figura 4-103. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos muestran que la selectividad a alquilaromáticos de 9 a 10 átomos de carbono (A_{9+}), es sensiblemente mayor en el catalizador híbrido con la zeolita de menor tamaño de cristal (nanZ5(26)).

El menor tamaño de la zeolita nanZ5(26) favorece la accesibilidad de los hidrocarburos formados en el catalizador de FT, de modo que la eficiencia de la zeolita nanocrystalina en las reacciones de craqueo y aromatización es mayor. De hecho, el rendimiento a hidrocarburos ramificados es similar en ambos catalizadores híbridos (Tabla 4-58) a pesar de la mayor acidez Brønsted de la zeolita comercial Z5(25). Por otra parte, también se ha observado que la disminución de la selectividad a hidrocarburos aromáticos con el tiempo es menor en el catalizador FenanZ5(26), lo que indica la estabilidad de los centros ácidos de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina es mayor que en la zeolita comercial (microcrystalina). Esta resistencia a la desactivación se puede explicar en base al menor tamaño de cristal de la zeolita nanZ5(40). Un menor tamaño de cristal implica un menor bloqueo de los canales microporosos por coque, al aumentar la superficie externa, pero también una mayor difusión de los intermedios de reacción que dan lugar a la formación de coque. La mayor selectividad hacia alquilaromáticos A_{9+} del catalizador FenanZ5(26) puede atribuirse a la menor acidez de la zeolita, como se ha visto en la serie de catalizadores híbridos con zeolitas ZSM-5 de distinta relación Si/Al, y a la mayor proporción de superficie externa en la zeolita nanocrystalina. Los centros ácidos situados en la superficie externa es donde se pueden dar las reacciones de alquilación, ya que no existen impedimentos estéricos. Por tanto, una mayor proporción de éstos producirá un aumento de la selectividad alquilaromáticos como de hecho se ha observado experimentalmente.

Por lo tanto, el efecto de una disminución en el tamaño de cristal de la zeolita del catalizador híbrido mejora el rendimiento a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas para tiempos elevados de reacción debido a una mejora de la estabilidad de los centros ácidos de esta zeolita.

4.3.3 Conclusiones

1) La incorporación de zeolitas al catalizador de FT KFeCo, mejora ligeramente la actividad y modifica notablemente la distribución y la composición de los productos primarios de FT en las condiciones de reacción típicas del catalizador de FT. La

presencia de la zeolita en el lecho catalítico craquea prácticamente en su totalidad la fracción C_{13+} de hidrocarburos del catalizador de FT y maximiza el rendimiento a la fracción de gasolina (C_5-C_{12}).

2) La composición de esta fracción indica que en el lecho catalítico tienen lugar reacciones de craqueo de los hidrocarburos de mayor peso molecular, y de aromatización de las olefinas de cadena corta formadas en el catalizador de FT y en las reacciones de craqueo.

3) Las zeolitas ITQ-2, MCM-22 e ITQ-22, no forman prácticamente aromáticos ni isoparafinas. Los productos mayoritarios de la fracción C_5-C_{12} son olefinas e isoolefinas. La presencia de cavidades y/o canales delimitados por anillos de 12 miembros favorece la formación de aromáticos voluminosos que, a su vez, dan lugar a la formación de coque por reacciones de condensación, desactivando rápidamente los centros ácidos y bloqueando los canales de la zeolita.

4) La estructura tridireccional de canales delimitados por anillos de 10 miembros en la zeolita ZSM-5, inhibe la formación de poliaromáticos pesados observándose una elevada selectividad a aromáticos de 6 a 10 átomos de carbono.

5) Cuanto mayor es el número de centros ácidos Brönsted de la zeolita ZSM-5, mayor es la selectividad a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas.

6) La presencia de Ga en la zeolita ZSM-5 favorece la deshidrogenación de las olefinas adsorbidas en los centros ácidos. Inicialmente, el rendimiento a compuestos aromáticos es mayor aunque la actividad deshidrogenante del Ga favorece la formación de coque y aumenta la velocidad de desactivación de la zeolita ZSM-5. El catalizador con la zeolita Ga/ZSM-5 resulta más selectivo a isoolefinas internas y ramificadas con respecto al catalizador híbrido sin metal promotor.

7) La incorporación de Pd mejora significativamente la estabilidad de los centros ácidos de la zeolita y aumenta el rendimiento a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas con respecto al catalizador híbrido sin metal promotor.

8) La mayor accesibilidad de los centros ácidos en la zeolita ZSM-5 nanocrystalina dificulta el bloqueo de canales por deposición de coque y favorece la difusión de los intermedios de reacción voluminosos, disminuyendo la velocidad de desactivación de los centros ácidos y mejorando el rendimiento a hidrocarburos

aromáticos e isoparafinas, con respecto a la zeolita de similar relación Si/Al y mayor tamaño de cristal.

Bibliografía

- 1 J.H. Gregor, *Catal. Lett.* 7 (1990) 317
- 2 M.A. Vannice, *J. Catal.* 50 (1977) 228.
- 3 M.E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 77.
- 4 M.E. Dry, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1996) 319.
- 5 H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 3.
- 6 R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Pager, A.C. Vosloo, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 13.
- 7 J. Eiters, S.A. Posthuma, S.T. Sie, *Catal. Lett.* 7 (1990) 253.
- 8 S.T. Sie, M.M.G. Senden, H.M.H. Van Wechem, *Catal. Today* 8(3) (1991) 371
- 9 J. M. Fox III, *Catal. Lett.* 7 (1990) 281.
- 10 E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1992) 212.
- 11 S.T. Sie, R. Krishna, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 55.
- 12 C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss, *J. Catal.* 221 (2004) 191
- 13 G.J. Haddad, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 161 (1996) 274.
- 14 J. van Der Loosdrecht, M. van der Haak, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J. W. Geus, *Appl. Catal. A: Gen.* 150 (1997) 365
- 15 J. Zhang, J. Chen, J. Ren, Y. Li, Y. Sun, *fuel* 82 (2003) 581
- 16 K.F. Hanssen, E.A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen, *Dyn. Surf. React. Kinect. Heterg. Catal.* (1997) 193
- 17 R.C. Everson, H. Mulder, *J. Catal* 143 (1993) 166.
- 18 R.C. Everson, H. Mulder, M.J. Keyser, *Appl. Catal. A:Gen.* 142 (1996) 233
- 19 J. Paztlaff Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 109.
- 20 S. Li, s. Krishnamoorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E.Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 202
- 21 V. Ragaini, R. Carli, C.L. Bianchi, D. Lorenzetti, G. Vergani, *Appl. Catal.* 139 (1996) 17.
- 22 K. Fujimoto, L.Fan, K. Yoshii, *Topics in Catal.* 2 (1995) 259.
- 23 R. Oukaci, A. H. Singleton, J. G. Goodwin Jr., *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 129.
- 24 C.N. Statterfield, G.A. Huff Jr., H.G. Stenger, J.L. Carter, R.J. Madon, *IEC Fundam.* 24 (1985) 450.
- 25 M.E. Dry, *Catal. Today* 6 (1990) 183.
- 26 E. Iglesia, *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 50.
- 27 E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1992) 212.
- 28 A. Barbier, A. Fuel, I. Arcon, A. Kodre, G. A. Martin, *J. Catal.* 200 (2001) 106.
- 29 B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 145.

-
- 30 A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- 31 V. Fornés, C. López, H.H. López, A. Martínez, *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 345.
- 32 A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- 33 A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2123.
- 34 S.J. Gregg, K.S. W. Sing, "Adsorption, Surface area and Porosity" Academic Press INC., London, 1981
- 35 B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Catal. Today* 39 (1998) 329.
- 36 A. Yu. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zainner, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997) 16.
- 37 D. G. Castner, P. R. Watson, I. Y. Chang, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3188.
- 38 S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 121.
- 39 A.M. Saib, M. Claeys, E. van Oteen, *Catal. Today* 71 (2002) 395.
- 40 D.G. Castner, P. R. Watson, I. Y. Chang, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 819.
- 41 P. Arnoldo, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985) 38.
- 42 B. Viswanathan, R. Gopalakrishnan, *J. Catal.* 99 (1986) 390.
- 43 A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, *Appl. Catal.* 73 (1991) 65.
- 44 R. Riva, Hans Miessner, R. Vitali, G. Del Piero, *Appl. Catal. A: Gen.* 196 (2000) 111.
- 45 N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, *J. Catal.* 199 (2001) 236.
- 46 G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 263.
- 47 A.E. Iglesia, Natural Gas conversion IV, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 237
- 48 P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan, *Catal. Today* 58 (2000) 321.
- 49 D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Colmen, *Catal. Lett.* 34 (1995) 269.
- 50 G.P. Huffman, N. Shah, j. Zhao, F.E. Huggins, T.E. Hoost, S. Halvorsen, J.G. Goodwin, *J. Catal.* 151 (1995) 17.
- 51 G. Kiss, C.E. Kliewer, G.J. DeMartin, C.C. Culross, J.E. Baumgartner, *J. Catal.* 217 (2003) 127.
- 52 G.-Z. Bian, N. Fujishita, T. Mochizuki, W.-S. Ning, M. Yamada, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 251.
- 53 M.K. Niemelä, A.O.I. Krausse, *Catal. Lett.* 42 (1996) 161.
- 54 E. Iglesia, *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 59.
- 55 J.J.C. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. de Groot, *Surf. Sci.* 241 (1991) 302.
-

-
- 56 D. I. Enache, B. Rebours, M. Roy-Auneger, R. Revel, *J. Catal* 205 (2002) 346.
- 57 H. Schulz, *Catal. Today* 84 (2003) 67.
- 58 G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 255.
- 59 N. Tsubaki, Y. Zhang, S. Sun, H. Mori, Y. Yoneyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Comm.* 2 (2001) 311.
- 60 A. Lapidus, A. Kryolova, *Appl. Catal. A: Gen.* 80 (1992) 1.
- 61 B.H. Davis, *Fuel Processing Technol.* 71 (2001) 157.
- 62 R.A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.* 7 (1990) 1.
- 63 S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, *J. Catal.* 211 (2002) 422.
- 64 A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569.
- 65 T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- 66 W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18 (1997) 408.
- 67 S.C. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar, *J. Cata.* 207 (2002) 213.
- 68 K. Chaudari, T.K. Das, P.R. Rajmohanam, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar, *J. Catal.* 183 (1999) 281.
- 69 X.X. Wang, F. Lefebvre, J. Patarin, J.-M. Basset, *Micropor. Mesopor. Matter.* 42 (2001) 269.
- 70 G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 255.
- 71 S. Ali, B. Chen, J.G. Goodwin, Jr., *J. Catal.* 157 (1995) 35.
- 72 A. Martínez, C. López, F. Márquez, I Díaz, *J. Catal* 220 (2003) 486.
- 73 B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann, *Catal. Today* 50 (1999) 413.
- 74 S. Ali, B. Chen, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 157 (1995) 35.
- 75 G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, A. Kiennemann, *Catal. Comm.* 4 (2003) 27.
- 76 D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng, *Microp. Mesopor. Mater.* 47 (2001) 15.
- 77 M.A. Arribas, V. Fornés, A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. And Cat.* 138 (2001) 231.
- 78 P. Antonucci, N. van Truong, N. Giordano, R. Maggiore, *J. Catalysis* 75(1) (1982) 140.
- 79 Y. Brink, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* 202 (2001) 118.
- 80 Perking-Elmer Corporation (Physical Electronics Division), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1979).
- 81 J.S. Hammond, N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.* 78 (1977) 55
- 82 V.I. Nefedov, M.N. Firsov, I.S. Shaplygin, *J. Electron. Spectrosc. Re-Phenom.* 26 (1982) 65.
- 83 P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchirni, F. Parmigiani, *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.* 100 (1999) 215.

-
- 84 J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 172.
- 85 S. Vada, A. Hoff, E. Adnanes, D. Schanke, A. Holmen, *Top. Catal.* 2 (1995) 155.
- 86 M. Jiang, N. Koizumi, T. Ozaki, M. Yamada, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 59.
- 87 R. Moyaka, W. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 207.
- 88 J. Bu, H.-K. Rhee, *Catal. Lett.* 66 (2000) 245.
- 89 A. Corma, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, *Chem. Commun.* (1998) 1899.
- 90 A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catal.* 189 (2000) 31.
- 91 R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984) 78.
- 92 S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academia Press Inc., 1982.
- 93 J.A. Timmey, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2502.
- 94 L.E.S. Rygh, O.H. Ellestad, P. Klæboe, C.J. Nielsen, *Phys. Chem. Phys.* 2 (2000) 1835.
- 95 L.E.S. Rygh, C.J. Nielsen, *J. Catal.* 194 (2000) 401.
- 96 J. Wijtezak, R. Queau, R. Poilblanc, *J. Catal.* 37 (1975) 391.
- 97 A.A. Khassin, T.M. Yurieva, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, *J. Mol. Catal. A* 175 (2001) 189.
- 98 S.-W. Ho, *J. Catal.* 175 (1998) 139.
- 99 R. Queau, R. Poilblanc, *J. Catal.* 27 (1972) 200.
- 100 G. Blyholder, M.C. Allen, *J. AMER. Chem. Soc.* 91 (1969) 3159.
- 101 J. Ansorge, H. Foerster, *J. Catal.* 68 (1981) 182.
- 102 L.L. Sheu, Z. Karpinski, W.M.H Sachtler, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4890.
- 103 O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *J. Catal.* 188 (1999) 237.
- 104 H. Shulz, Z. Nie, F. Ousmanov, *Catal. Today* 71 (2002) 351.
- 105 C.D. Chang, W.H. Lang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* 56 (1979) 268.
- 106 X. Song, A. Safari, *Appl. Catal. A:Gen.* 110 (1994) 121.
- 107 T. Inui, T. Kuroda, T. Takeguchi, A. Miyamoto, *Appl. Catal.* 61 (1990) 219.
- 108 F.G. Dwyer, W.E. Garwood, US Patent 4463101 Mobil oil Co. (1984).
- 109 R.A. Fiato, S.L. Soled, US Patent 4518707 Exxon R.E. Co. (1985).
- 110 A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, B. Pergher, *J. Catal.* 186 (1999) 57.
- 111 Y. Ono, *Cata. Rev.-Sci.Eng.* 34(3) (1992) 179.
- 112 A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, Patente Española EP 9605004, 1996, y Patente Internacional Apl. WO 9717290, 1997.
- 113 R. Van Grieten, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, *Microp. Mesop. Mater.* 39 (2000) 135.
- 114 M. A. Arribas, A. Martínez, *Catal. Today* 65 (2001) 117.

- 115 X. Li, K. Assami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Cat. Today* 84 (2003) 59.
- 116 N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Michiki, K. Fujimoto, *Catal. Com.* 4 (2003) 108.
- 117 V. R. Choudhary, D. Panjala, S. Banerjee, *Appl. Catal. A:Gen.* 231 (2002) 243.

CAPÍTULO

5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

5.1. Catalizadores de cobalto mesoporosos

- 1) La estructura de los materiales mesoporosos se preserva tras la incorporación del cobalto.
- 2) El tamaño de partícula de Co_3O_4 disminuye (y por tanto aumenta la dispersión metálica) al disminuir el diámetro medio de poro del soporte mesoporoso, lo que indica que la estructura de canales ordenada ejerce un efecto de confinamiento sobre las partículas de cobalto. Así, a igual contenido de cobalto, la utilización de materiales mesoporosos ordenados como soportes para catalizadores de Fischer-Tropsch, permite dispersar más eficazmente el cobalto comparado con SiO_2 amorfa convencional.
- 3) El grado de reducción de las partículas de Co_3O_4 disminuye cuanto menor es su tamaño, debido al aumento de la interacción de las partículas de CoO (provinientes de la reducción del Co_3O_4) con el soporte, al disminuir su tamaño.
- 4) La dimensionalidad de la estructura mesoporosa tiene poca influencia sobre la dispersión las partículas de Co_3O_4 soportadas, de modo que ésta viene determinada fundamentalmente por el diámetro medio de poro del soporte mesoporoso.
- 5) La actividad intrínseca de los catalizadores de cobalto soportados sobre materiales mesoporosos es mayor a la del catalizador de referencia Co/Si , lo que indica que la estructura mesoporosa podría favorecer la orientación preferencial de algún plano cristalográfico en el que los centros activos posean un mayor actividad.
- 6) En general todos los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos pura sílice muestran una cierta desactivación con el tiempo, debido probablemente a la aglomeración y reoxidación de las partículas de cobalto de menor tamaño. Este efecto es más acusado cuanto mayor es la dispersión y menor es la reducibilidad de las partículas de Co_3O_4 soportadas. A pesar de ello, en general los catalizadores de cobalto mesoporosos son más activos que el catalizador de referencia soportado sobre SiO_2 amorfa, con similar contenido de cobalto.
- 7) En general, cuanto mayor es la dispersión y menor es la reducibilidad de los catalizadores de cobalto mesoporosos, mayor es la selectividad a hidrocarburos

ligeros, olefinas, CO₂ y productos oxigenados (fundamentalmente alcoholes de cadena corta).

8) La estructura tridireccional del catalizador de cobalto soportado sobre MCM-48 (Co/M48) mejora la difusión de olefinas en el catalizador e inhibe parcialmente la reacción secundaria de readsorción de α -olefinas. Esto produce un aumento de la selectividad a olefinas y una disminución de la selectividad a hidrocarburos pesados en este catalizador.

9) Los mejores resultados de actividad y selectividad se han obtenido para el catalizador de cobalto soportado sobre SBA-15 con un tamaño de poro de 9 nm (Co/SB15), cuya actividad es 2.2 veces mayor que la del catalizador soportado sobre SiO₂ amorfa (Co/Si), y cuya selectividad a la fracción de hidrocarburos pesados es similar.

10) La incorporación de metales (Al, Ti, Zr, Mn, Sn o Ce) en las paredes del material MCM-41 produce un incremento de la interacción entre el cobalto y el soporte que conduce a una mejora la dispersión del cobalto. En todos los catalizadores, es el tamaño de partícula de Co₃O₄ es lo que determinada principalmente su reducibilidad y la presencia de los metales no tiene un efecto directo apreciable.

11) La presencia de Ce en el catalizador mesoporoso Co/Ce-M41 mejora notablemente su estabilidad frente a la desactivación a pesar de la elevada dispersión y el bajo grado de reducción del catalizador.

12) La incorporación de Pt en el catalizador de cobalto soportad sobre Al-M41 mejora excepcionalmente su reducibilidad debido al fenómeno del “spillover” de hidrógeno generado en las partículas de Pt reducidas. Debido a la incremento de reducibilidad de las partículas de cobalto en el catalizador con Pt, la conversión de CO y la selectividad a hidrocarburos pesados aumentan significativamente con respecto al del catalizador sin metal promotor soportado sobre Al-M41.

13) En los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distintos contenido de cobalto, se ha observado un aumento del tamaño y la reducibilidad de las partículas de Co₃O₄ al aumentar el contenido del metal.

14) En estos catalizadores la actividad por centro activo es independiente de la reducibilidad y el tamaño de las partículas de cobalto soportadas. El contenido de cobalto que optimiza los valores de dispersión y reducibilidad de las partículas

soportadas, maximizando el número de centros activos del catalizador, es de aproximadamente el 30% en peso.

15) Los precursores orgánicos (acetato y acetilacetato) de cobalto interactúan intensamente con el SiO₂ de la estructura mesoporosa, lo que provoca una sensible disminución del área superficial del soporte mesoporoso tras la incorporación del cobalto.

16) Las especies de cobalto formadas tras la calcinación en los catalizadores preparados con precursores orgánicos son CoO y silicatos de cobalto altamente dispersos. Ambas son difícilmente reducibles e inactivas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

17) Los catalizadores preparados a partir de precursores orgánicos resultan muy poco activos en la SFT y muestran una elevada selectividad a hidrocarburos ligeros, CO₂ y productos oxigenados como consecuencia del escaso número de centros activos debido a la baja reducibilidad de estos catalizadores.

18) La incorporación de Re en el catalizador de cobalto soportado sobre SBA-15 (ReCo/SB15) mejora notablemente su reducibilidad, debido a la capacidad del Re para activar el H₂. Esto produce un incremento muy significativo de su actividad y de su selectividad a hidrocarburos pesados.

19) El Mn aumenta la dispersión metálica del cobalto aunque por el contrario la reducibilidad del catalizador es inferior con respecto al catalizador Co/SB15 sin metal promotor, lo que indica que el Mn interactúa intensamente con el Co y modifica sus propiedades electrónicas. En la SFT la presencia de Mn en el catalizador de cobalto soportado sobre SBA-15 aumenta la selectividad a productos oxigenados, CO₂ y olefinas de cadena corta, en detrimento de la selectividad a hidrocarburos pesados.

20) La presencia de ambos metales simultáneamente mejora notablemente tanto la reducibilidad como la dispersión metálica. Sin embargo, el comportamiento catalítico es muy similar al del catalizador que únicamente incorpora Mn, de lo que se deduce que la influencia de este metal sobre el cobalto prevalece al efecto del Re.

21) Los tratamientos post-síntesis de funcionalización de la superficie del material mesoporoso SBA-15 no deterioran su estructura mesoporosa.

22) La sililación aumenta la hidrofobicidad del soporte mientras que el “grafting” de aluminio aumenta la hidrofiliidad y genera la aparición de centros Brønsted débiles y centros Lewis de mayor fuerza.

23) La funcionalización superficial del material mesoporoso, no tiene una influencia apreciable en el tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas. Sin embargo, su reducibilidad disminuye sensiblemente debido a la presencia de Al o grupos silano en la superficie del soporte.

24) Los catalizadores de cobalto soportados sobre los materiales mesoporosos funcionalizados, son menos estables frente a la desactivación que el catalizador Co/SB15. No obstante, son menos selectivos a CH_4 y más selectivos a hidrocarburos pesados, especialmente en el caso de los catalizadores preparados sobre el soporte SB15 modificado mediante el “grafting” de aluminio.

25) El origen de la elevada selectividad a hidrocarburos pesados y de la desactivación con el tiempo de los catalizadores Co/SB15(Al1) y Co/SB15(Al2), está probablemente relacionado con el aumento del tiempo de residencia medio del agua formada en el transcurso de la reacción, debido al mayor carácter hidrófilo de los correspondientes soportes.

5.2. Catalizadores de cobalto soportados sobre zeolitas deslaminadas

1) La estructura laminar desordenada de las zeolitas ITQ-6 e ITQ-2 favorece la formación de partículas de Co_3O_4 soportadas en un rango de tamaños más estrecho con respecto al material convencional SiO_2 amorfo (Co/Si).

2) La reducibilidad de las partículas de cobalto soportadas es elevada, a pesar de que una importante fracción de las partículas de Co_3O_4 soportadas presenta un tamaño de partícula muy pequeño.

3) Mediante FTIR de CO adsorbido, se ha observado la presencia de centros de adsorción de CO muy reactivos en los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2. Además se ha observado una banda de absorción a una frecuencia de 1897 cm^{-1} asignada a sitios de baja coordinación ($\text{Co}^{\delta-}$). La proporción de este tipo de centros es mayor en el

catalizador Co/ITQ-6 que en el catalizador Co/ITQ-2. La existencia de este tipo de centros en Co/Si no puede descartarse, aunque en el caso de estar presentes su proporción sería muy inferior a la de los catalizadores Co/ITQ-x.

4) Los catalizadores de cobalto soportados sobre zeolitas deslaminadas muestran una actividad intrínseca mayor que el catalizador Co/Si de igual contenido de cobalto. Esto se puede explicar por la presencia en estos catalizadores de los centros de adsorción altamente reactivos.

5) La selectividad a C_{5+} es mayor en los catalizadores Co/ITQ-6 y Co/ITQ-2 con respecto al catalizador convencional Co/Si. La presencia de los sitios de adsorción $Co^{\delta-}$ probablemente favorece la formación de hidrocarburos pesados al estabilizar las especies intermedias de reacción, lo que permite que éstas incorporen un mayor número de unidades monoméricas y formen hidrocarburos de mayor peso molecular.

5.3. Catalizadores híbridos

1) La combinación de una zeolita con un catalizador de Fe (KFeCo) de FT selectivo a olefinas de cadena corta modifica notablemente la distribución y la composición de las distintas fracciones de hidrocarburos del catalizador de FT.

2) En general todos los catalizadores híbridos muestran una elevada selectividad a hidrocarburos en el rango de la gasolina (C_5-C_{12}). La composición de esta fracción, hidrocarburos ramificados, olefinas lineales internas y aromáticos, indica que en el lecho catalítico tienen lugar reacciones de craqueo de los hidrocarburos más pesados (C_{13+}) de FT y reacciones de aromatización de las olefinas de cadena corta en los centros ácidos Brönsted de la zeolita.

3) Las zeolitas ITQ-2, MCM-22 e ITQ-22, no forman prácticamente aromáticos ni isoparafinas, debido a que sus estructuras favorecen una rápida desactivación por formación de coque. En los catalizadores híbridos correspondientes, los productos mayoritarios de la fracción C_5-C_{12} son olefinas lineales (terminales e internas) y ramificadas.

4) La estructura de canales de 10 miembros interconectados de la zeolita ZSM-5, inhibe la formación de hidrocarburos poliaromáticos en su interior, lo que le confiere

una elevada resistencia a la desactivación, y una elevada selectividad a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas en la fracción C₅-C₁₂.

5) Cuanto mayor es la acidez de la zeolita ZSM-5, mayor es la actividad inicial hacia las reacciones de craqueo y aromatización, pero mayor es también la velocidad de desactivación.

6) La presencia de Pd en la zeolita ZSM-5 favorece la desorción de los precursores de coque adsorbidos en los centros ácidos de la zeolita, lo que mejora notablemente su resistencia a la desactivación. La presencia de Ga en la zeolita favorece las reacciones de deshidrogenación, lo que conlleva un aumento de la velocidad de desactivación de la zeolita. Para tiempos largos de reacción, el catalizador híbrido FePdZ5(40) muestra el mayor rendimiento a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas de todos los catalizadores híbridos ensayados.

7) Una disminución en el tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 mejora su resistencia frente a la desactivación por deposición de coque, resultando en un mayor rendimiento a hidrocarburos aromáticos e isoparafinas a tiempos largos de reacción.

CAPÍTULO

6

ANEXOS

ANEXO I. Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1-1. Principales reacciones y equilibrios de la síntesis de Fischer-Tropsch. | 6 |
| Figura 1-2. Evolución del número de publicaciones y patentes (■) en la síntesis de Fischer-Tropsch y del precio (\$/barril) del petróleo (●) en los últimos años. | 8 |
| Figura 1-3. Normativa europea para el contenido de azufre y compuestos aromáticos en los combustibles fósiles de automoción. | 10 |
| Figura 1-4. Calidad media del crudo en refinería. Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org. Gravedad API (“American Petroleum Institute”): función de la densidad relativa a 15,6 °C ($\rho_{15,6^{\circ}\text{C}}$) que se define como $\text{API}=(141,5/(\rho_{15,6^{\circ}\text{C}})-131,5$ según la norma ASTM D-1298. | 11 |
| Figura 1-5. Mercados demandantes de energía y yacimientos de gas natural más importantes descubiertos en los últimos años. | 12 |
| Figura 1-6. Distribución de productos típica de Fischer-Tropsch en función del parámetro α . Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org. Nota: GLP, Gases licuados del petróleo. | 13 |
| Figura 1-7. Diagrama de los orbitales moleculares del CO. | 16 |
| Figura 1-8. Interacción de los orbitales de un átomo metálico con los orbitales moleculares de CO. | 16 |
| Figura 1-9. Modelo de formación de hidrocarburos por inserción de unidades monoméricas CH_2 | 17 |
| Figura 1-10. Actividad catalítica en la hidrogenación de CO de diversos metales. Adaptado de (55). TOF: Actividad intrínseca (“turnover frequency”). | 19 |
| Figura 1-11. Esquema de los mecanismos de terminación y propagación de la SFT en los centros activos. | 25 |
| Figura 1-12. Distribución de productos de Anderson-Schulz-Flory (—) real y (— —) teórica. | 27 |
| Figura 1-13. Selectividad a la fracción C_{5+} hidrocarburos en función del parámetro adimensional ‘ χ ’. Adaptado de (97). | 28 |
| Figura 1-14. Composición de la mezcla de hidrocarburos de FT agrupada en fracciones en función del parámetro α | 30 |
| | |
| Figura 3-1. Esquema de las etapas de preparación y estructura del material mesoporoso MCM-41. | 51 |
| Figura 3-2. Esquema de la estructura del material mesoporoso MCM-48. | 53 |
| Figura 3-3. Esquema de la estructura del material mesoporoso SBA-15. | 55 |
| Figura 3-4. Esquema de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2. | 57 |
| Figura 3-5. Esquema de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-6. | 58 |
| Figura 3-6. Esquema de la estructura de la zeolita ZSM-5. | 60 |
| Figura 3-7. Esquema de la estructura de la zeolita MCM-22. | 62 |
| Figura 3-8. Esquema de la estructura de la zeolita ITQ-22. | 63 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3-9. Esquema simplificado del sistema de reacción. | 82 |
| Figura 3-10. Cromatograma típico del análisis de productos en el sistema de columnas empaquetadas empleado el Detector TCD. | 87 |
| Figura 3-11. Cromatograma típico del análisis de hidrocarburos en la columna capilar utilizando el detector FID. | 88 |
| Figura 3-12. Esquema del proceso de cálculo para la cuantificación de productos. | 94 |
| Figura 3-13. Distribución de ASF real (■) y simulada (—). | 96 |
| | |
| Figura 4-1. Reactores de lecho fijo desarrollados por R.C Everson. A) Encamisado metálico de aluminio, B) Encamisado con fluido termoestático con recirculación. Adaptado de (17) y (18), respectivamente. | 108 |
| Figura 4-2. Esquema simplificado de un reactor continuo de tanque agitado. Adaptado de (22). | 109 |
| Figura 4-3. Experimentos de reproducibilidad de la conversión de CO con el tiempo. Catalizador Co/Al ₂ O ₃ | 111 |
| Figura 4-4. Perfil de temperaturas en el prototipo de reactor P1. (●) Termopar de lectura, (★) termopar de control. | 112 |
| Figura 4-5. Esquema del reactor de lecho fijo de dos zonas de calentamiento. | 114 |
| Figura 4-6. Perfil de temperaturas en el prototipo de reactor P2. Termopar de lectura en el experimento (●) 1, (■) 2 y (▲) 3. Termopares de control (★). | 113 |
| Figura 4-7. Evolución de la conversión de CO de los catalizadores (●) 1, (■) 2 y (▲) 3. | 116 |
| Figura 4-8. Difusión externa como etapa limitante. | 117 |
| Figura 4-9. Conversión de CO. Prototipo P2. (●) 1 gr y (■) 0.5 gr de catalizador Co/SiO ₂ | 118 |
| Figura 4-10. Difusión interna como etapa limitante. | 119 |
| Figura 4-11. Conversión de CO en función del tamaño medio de partícula de catalizador. | 119 |
| Figura 4-12. Esquema del sistema de análisis por inyección directa. | 121 |
| Figura 4-13. Esquema simplificado del sistema de reacción. | 122 |
| Figura 4-14. Difractograma de rayos X de los materiales mesoporosos de la familia MCM. | 127 |
| Figura 4-15. Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales mesoporosos de estructura hexagonal ordenada: (■) M41(3), (●) M48, (▲) M41(4) y (▼) SB15. | 128 |
| Figura 4-16. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores mesoporosos en su forma calcinada: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4) y (▼) Co/SB15. | 138 |
| Figura 4-17. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de cobalto soportados en materiales mesoporosos. | 132 |
| Figura 4-18. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores Co/SB15 en la dirección perpendicular (A) y paralela (B) del eje c, y Co/M41(3) (C y D) en la dirección paralela del eje c. | 134 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4-19. Distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 en el catalizador Co/M41(3)..... | 136 |
| Figura 4-20. Perfiles de TPR para los catalizadores mesoporosos: (a) Co/SB15, (b) Co/M41(4), (c) Co/M48, (d) Co/M41(3) y el catalizador de referencia (e) Co/Si..... | 137 |
| Figura 4-21. Relación entre el diámetro medio de las partículas de Co_3O_4 soportadas y su grado de reducción en los catalizadores mesoporosos..... | 140 |
| Figura 4-22. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores mesoporosos y de referencia: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4), (▼) Co/SB15, (◆) Co/Si..... | 142 |
| Figura 4-23. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores los catalizadores mesoporosos y de referencia: (■) Co/M41(3), (●) Co/M48, (▲) Co/M41(4), (▼) Co/SB15, (◆) Co/Si..... | 146 |
| Figura 4-24. Relación olefina/parafina y selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos para los catalizadores mesoporosos y de referencia..... | 147 |
| Figura 4-25. Difractogramas de rayos X de los materiales Me-M41 calcinados..... | 153 |
| Figura 4-26. Isotermas de adsorción de N_2 para los materiales Me-M41, donde Me es en cada caso: (■) Ce, (●) Zr, (▲) Al, (▼) Mn, (◆) Sn, (▶) Ti..... | 153 |
| Figura 4-27. Espectro de IR de piridina del material Al-M41 a la temperatura de desorción de (a) 150 °C y (b) 250 °C..... | 154 |
| Figura 4-28: Isotermas de adsorción de de N_2 para los catalizadores Co/Me-M41, donde Me es en cada caso: (■) Ce, (●) Zr, (▲) Al, (▼) Mn, (◆) Sn y (▶) Ti, y para el catalizador (▶)Co/M41(4) de referencia..... | 155 |
| Figura 4-29. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/M41(4) y Co/Me-M41, donde Me es en cada caso (b) Ce, (c) Zr, (d) Al, (e) Mn, (f) Sn y (g) Ti..... | 157 |
| Figura 4-30. Tamaño medio de partícula de Co_3O_4 en función del diámetro medio de poro del soporte mesoporoso para los catalizadores soportados sobre materiales (◆) M41 pura sílice y (★) Me-M41..... | 159 |
| Figura 4-31. Perfiles de TPR de los catalizadores (a) Co/M41(4) y Co/Me-M41 donde Me es cada caso: (b) Zr, (c) Ce, (d) Mn, (e) Sn, (f) Al y (g) Ti..... | 160 |
| Figura 4-32. Grado de reducibilidad de los catalizadores Co/Me-M41, donde Me es: (▼) Ti, (◆) Ce, (●) Sn, (■) Mn, (◀) Zr, (▲) Al, y de los catalizadores sobre materiales pura sílice (★) Co/M41S, (◆) Co/SB15, (▶) Co/Si, en función del diámetro de partícula..... | 161 |
| Figura 4-33. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (◀) Co/M41(4) y catalizadores Co/Me-M41 donde Me es: (●) Ti, (◆) Ce, (■) Al, (▲) Zr (▼) Mn..... | 163 |
| Figura 4-34. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores (◀) Co/M41(4) y catalizadores Co/Me-M41 donde Me es: (●) Ti, (◆) Ce, (■) Al, (▲) Zr (▼) Mn..... | 166 |
| Figura 4-35. Relación olefina/parafina y selectividad a la fracción C_{5+} de hidrocarburos para los catalizadores mesoporosos Co/Me-M41 y Co/M41(4) de referencia..... | 167 |
| Figura 4-36. Isotermas de adsorción de N_2 de los catalizadores (■) Co/Al-M41 y (●) PtCo/Al-M41..... | 170 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4-37. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/Al-M41 y (b) PtCo/Al-M41(4)..... | 171 |
| Figura 4-38. Perfil de TPR de los catalizadores (a) PtCo/Al-M41 y (b) Co/Al-M41..... | 173 |
| Figura 4-39. Conversión de CO con el tiempo para el catalizador (■) Co/Al-M41 y (●) PtCo/Al-M41..... | 174 |
| Figura 4-40. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores (●) PtCo/Al-M41 y (■) Co/Al-M41 | 176 |
| Figura 4-41. Isotermas de adsorción de N ₂ del soporte mesoporoso (■)SB15 y los catalizadores (●) 10Co/SB15, (▲) Co/SB15, (▼)30Co/SB15 y (◆)40Co/SB15..... | 178 |
| Figura 4-42. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) 10Co/SB15, (b) Co/SB15, (c) 30Co/SB15, (d) 40Co/SB15..... | 179 |
| Figura 4-43. Espectro de XPS del Co ^{2p} en catalizadores (a) 40Co/SB15, (b) Co/SB15 y (c) 10Co/SB15..... | 181 |
| Figura 4-44. Perfil de temperatura de los catalizadores (a) 10Co/SB15, (b) Co/SB15, (c) 30Co/SB15, (d) 40Co/SB15..... | 182 |
| Figura 4-45. Espectros de XPS del Co _{2p} en los catalizadores (a) 40Co/SB15 (b) Co/SB15 y (c) 10Co/SB15..... | 184 |
| Figura 4-46. Deconvolución de los espectros Co ^{2p} de XPS en los catalizadores (a) 10Co/SB15 y (b) Co/SB15 en las componentes adscribas a (—) Co ⁰ , (—) CoO y (—) Co ₂ SiO ₄ | 185 |
| Figura 4-47. Conversión de CO en función del tiempo para la serie de catalizadores (▲) 10Co/SB15, (■) Co/SB15, (▼) 30Co/SB15 y (●) 40Co/SB15..... | 187 |
| Figura 4-48. Conversión de CO frente al contenido de cobalto para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto..... | 188 |
| Figura 4-49. Velocidad de reacción frente a la dispersión metálica de cobalto para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto..... | 189 |
| Figura 4-50. Distribución de Anderson-Schulz-Flory de los catalizadores: (■) 10Co/SB15, (●) Co/SB15, (▲) 30Co/SB15 y (▼) 40Co/SB15..... | 190 |
| Figura 4-51. Relación olefina/parafina para los catalizadores mesoporosos de Co soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto..... | 191 |
| Figura 4-52. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores (●) Co/SB15, (▲) Co(Ac)/SB15, (▼) Co(Aa)/SB15 y del soporte mesoporoso (■) SB15..... | 193 |
| Figura 4-53. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co(Aa)/SB15, (b) Co(Ac)/SB15 y (c) Co/SB15..... | 195 |
| Figura 4-54. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores Co/SB15 en la dirección perpendicular (A) y paralela (B) al eje c, y Co(Ac)/SB15 en la dirección paralela (C) y perpendicular (D) al eje c..... | 196 |
| Figura 4-55. Espectro de XPS del Co ^{2p} en los catalizadores (a) Co(Aa)/SB15, (b) Co(Ac)/SB15 y (c) Co/SB15..... | 197 |
| Figura 4-56. TPR de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) Co(Aa)/SB15 y (c) Co(Ac)/SB15..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4-57. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (▲) Co(Ac)/SB15, (●) Co(Aa)/SB15 y (■) Co/SB15..... | 201 |
| Figura 4-58. Distribución de ASF para los catalizadores (■) Co/SB15, (●) Co(Ac)/SB15 y (▲)Co(Aa)/SB15..... | 202 |
| Figura 4-59. Isotermas de adsorción de N ₂ para los catalizadores (▲) ReCo/SB15, (▼) MnCo/SB15, (◆)ReMnCo/SB15 y (●) Co/SB15 y el soporte (■) SB15. | 204 |
| Figura 4-60. Difracción de rayos X de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) ReCo/SB15, (c) ReMnCo/SB15 y (d) MnCo/SB15. | 206 |
| Figura 4-61. Espectros de XPS del Co ^{2p} en los catalizadores (a) MnCo/SB15, (b) ReCo/SB15 y (c) Co/SB15. | 207 |
| Figura 4-62. TPR de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) MnCo/SB15, (c) ReMnCo/SB15 y (d) ReCo/SB15..... | 208 |
| Figura 4-63. XPS de los catalizadores de cobalto soportados sobre SB15, con y sin metales promotores, en su forma reducida..... | 210 |
| Figura 4-64. Deconvolución de los espectros de XPS de los catalizadores (a) MnCo/SB15 y (b) ReCo/SB15, en las componentes adscritas a (—) Co ⁰ , (—) CoO y (—) Co ₂ SiO ₄ | 211 |
| Figura 4-65. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (●) ReCo/SB15, (▲) MnCo/SB15, (▼) ReMnCo/SB15 y (■) Co/SB15. | 212 |
| Figura 4-66. Distribución de ASF de los catalizadores (▼) ReCo/SB15, (■) Co/SB15, (▲) MnCo/SB15 y (●) ReMnCo/SB15..... | 215 |
| Figura 4-67. Relación de olefina/parafina para los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto en la fracción de hidrocarburos..... | 216 |
| Figura 4-68. Isotermas de adsorción de los materiales mesoporosos (●) SB15(Si), (▲) SB15(Al1), (▼) SB15(Al2) y (■) SB15..... | 218 |
| Figura 4-69. Espectro de NMR MAS ²⁷ Al de las materiales (a) SB15(Al1) y (b) SB15(Al2)..... | 219 |
| Figura 4-70. Espectros de IR de piridina de los materiales (a) SB15(Al1) y (b) SB15(Al2) una temperatura de desorción de 150 °C. | 220 |
| Figura 4-71. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores (●) Co/SB15(Si), (▲) Co/SB15(Al1), (▼) Co/SB15(Al2) y (■) Co/SB15..... | 221 |
| Figura 4-72. Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) Co/SB15-Al2, (c) Co/SB15-Al1 y (d) Co/SB15-Si. | 223 |
| Figura 4-73. TPR de los catalizadores (a) Co/SB15, (b) Co/SB15(Al2), (c) Co/SB15(Al1) y (d) Co/SB15(Si)..... | 224 |
| Figura 4-74. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los catalizadores (●) Co/SB15-Si, (▲) Co/SB15(Al1) (▼) Co/SB15(Al2) y (■) Co/SB15. | 226 |
| Figura 4-75. Distribución de ASF para los catalizadores (▼) Co/SB15(Al2), (▲) Co/SB15(Al1), (●) Co/SB15(Si) y (■) Co/SB15..... | 229 |
| Figura 4-76. Difractogramas de las zeolitas deslaminadas. | 233 |
| Figura 4-77 Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales (●) ITQ-6, (▲) ITQ-2 y (▼) SiO ₂ amorfa convencional..... | 233 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4-78. Isotermas de adsorción de los catalizadores (●) Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y (▼) Co/Si de referencia..... | 235 |
| Figura 4-79. Difractograma de rayos X de los catalizadores (a) Co/ITQ-6, (b) Co/ITQ-2 y (c) Co/Si..... | 236 |
| Figura 4-80. Distribución de tamaño de partícula de Co ₃ O ₄ en los catalizadores (A) Co/ITQ-6, (B) Co/ITQ-2 y (C) Co/Si..... | 238 |
| Figura 4-81. Perfil de TPR de los catalizadores (a) Co/ITQ-6, (b) Co/ITQ-2 y (c) Co/Si de referencia..... | 239 |
| Figura 4-82. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/ITQ-6: (a) 13.4 mbar, (b) 47.5 mbar, (c) 135.3 mbar, (d) espectro de desorción..... | 241 |
| Figura 4-83. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/ITQ-2: (a) 6.2 mbar, (b) 54.3 mbar, (c) 71.1 mbar..... | 242 |
| Figura 4-84. Espectro FTIR de CO adsorbido a diferentes grados de recubrimiento del catalizador Co/Si: (a) 3.5 mbar, (b) 57 mbar, (c) 130 mbar..... | 242 |
| Figura 4-85. Evolución de la conversión de CO de los catalizadores (●) Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y del catalizador de referencia (▼) Co/Si..... | 246 |
| Figura 4-86. Distribución de ASF de los catalizadores (●)Co/ITQ-6, (▲) Co/ITQ-2 y (▼) Co/Si..... | 248 |
| Figura 4-87. Difractograma del componente base (KFeCo) de los catalizadores híbridos. (■) CoFe ₂ O ₃ y (●)Fe ₂ O ₃ | 253 |
| Figura 4-88. Distribución de hidrocarburos para los catalizadores híbridos con el componente zeolítico de distinta topología..... | 256 |
| Figura 4-89. Selectividad a aromáticos (A ₆₊) en la fracción C ₅₊ de hidrocarburos en función del tiempo para los catalizadores (●) FeZ5(15),(■) FeM22(15), (▼) FeI2(15) y (▲) FeI22(28)..... | 259 |
| Figura 4-90. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con zeolitas ZSM-5..... | 260 |
| Figura 4-91. Evolución de la selectividad (%C) a (■) n-parafinas, (●) α-olefinas, (▲) 2,3 n-olefinas, (▼) isoparafinas e (◆) isoolefinas de la fracción C ₄ -C ₆ en la fracción total de hidrocarburos para los catalizadores híbridos..... | 262 |
| Figura 4-92. Imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de cristal..... | 267 |
| Figura 4-93. NMR de ²⁷ Al de las zeolitas (a) Z5(15), (b) Z5(25) y (c) nanZ(26)..... | 268 |
| Figura 4-94. Distribución de las fracciones de hidrocarburos de los catalizadores híbridos..... | 269 |
| Figura 4-95. Grado de isomerización de la fracción C ₄ -C ₆ en función de la concentración de centros Brönsted (T _d =250 °C): Isomerización de cadena (▼), de doble enlace (▲) y total (◆)..... | 272 |
| Figura 4-96. Evolución de la selectividad a hidrocarburos aromáticos en la fracción total de hidrocarburos en función del tiempo de reacción para los catalizadores (▲) FeZ5(25), (●) FeZ5(15), (■) FeZ5(40) y (▼) FeZ5(140)..... | 273 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4-97. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con zeolitas ZSM-5..... | 274 |
| Figura 4-98. Esquema reactivo simplificado de reacción para los catalizadores híbridos de FT..... | 275 |
| Figura 4-99. Distribución de hidrocarburos para las zeolitas con y sin metal promotor. | 276 |
| Figura 4-100. Selectividad a compuestos aromáticos en la fracción C ₅₊ de hidrocarburos para los catalizadores (■) Z5(40), (▲) Ga/Z5(40) y (●) Pd/Z5(40)..... | 278 |
| Figura 4-101. Distribución de hidrocarburos para los catalizadores híbridos con las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de cristal. | 279 |
| Figura 4-102. Selectividad a hidrocarburos aromáticos en la fracción de hidrocarburos C ₅₊ para el catalizador (■) FeZ5(25) y el catalizador (●) Fenanz5(26). | 281 |
| Figura 4-103. Distribución de productos en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los distintos catalizadores híbridos combinados con las zeolitas ZSM-5 de distinto tamaño de partícula..... | 281 |

ANEXO 2. Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1-1: Principales características de un diesel convencional y sintético vía Fischer-Tropsch. Adaptado de www.Fischer-Tropsch.org | 9 |
| Tabla 1-2. Principales características de los metales activos en la síntesis de FT. | 19 |
| Tabla 3-1. Reactivos sólidos utilizados en la presente tesis. | 47 |
| Tabla 3-2. Reactivos líquidos utilizados en la presente tesis. | 48 |
| Tabla 3-3. Reactivos gaseosos utilizados en la presente tesis. | 49 |
| Tabla 3-4. Principales características de las zeolitas ZSM-5. | 60 |
| Tabla 3-5. Catalizadores de cobalto estudiados. | 66 |
| Tabla 3-6. Catalizadores híbridos de hierro-zeolita. | 68 |
| Tabla 3-7. Factores de respuesta relativos al Ar. | 92 |
| Tabla 3-8. Factores de respuesta de los alcoholes terminales relativos al CH ₄ | 94 |
| Tabla 4-1. Reactores de Fischer-Tropsch de lecho fijo. | 107 |
| Tabla 4-2. Ensayos de reproducibilidad. Catalizador 20Co/SiO ₂ . Condiciones de operación: 220 °C, 20 bar, 13.5 L(CO+H ₂)/(gr·hr). | 124 |
| Tabla 4-3. Principales propiedades texturales de los soportes mesoporosos. | 128 |
| Tabla 4-4. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto mesoporosos. | 131 |
| Tabla 4-5. Diámetro medio de Co ₃ O ₄ y dispersión metálica de los catalizadores mesoporosos de cobalto estimados mediante difracción de rayos X. | 133 |
| Tabla 4-6. Grado de reducción de los catalizadores mesoporosos. | 139 |
| Tabla 4-7. Actividad catalítica de los catalizadores de cobalto soportados sobre materiales mesoporosos. | 143 |
| Tabla 4-8. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores mesoporosos de cobalto en el periodo pseudo-estacionario. | 145 |
| Tabla 4-9. Propiedades texturales de los materiales mesoporosos Me-MCM-41. | 154 |
| Tabla 4-10. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportados en materiales Me-M41. | 156 |
| Tabla 4-11. Diámetro medio de Co ₃ O ₄ y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en Me-M41. | 158 |
| Tabla 4-12. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados en materiales Me-M41. | 161 |
| Tabla 4-13. Actividad de los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos Me-MCM-41. | 164 |
| Tabla 4-14. Resultados de actividad y selectividad para los catalizadores Co/Me-M41. | 165 |
| Tabla 4-15. Contenido metálico y principales propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre Al-M41. | 171 |
| Tabla 4-16. Diámetro medio de Co ₃ O ₄ y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en Me-M41. | 172 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4-17. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados en Al-M41 con y sin metal promotor. | 173 |
| Tabla 4-18. Actividad de los catalizadores soportados sobre Al-M41 con y sin metal promotor | 174 |
| Tabla 4-19. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores mesoporosos soportados sobre Al-M41 con y sin metal promotor..... | 175 |
| Tabla 4-20. Propiedades texturales del soporte SB15 y los catalizadores mesoporosos Co/SB15 con distinto contenido de cobalto..... | 178 |
| Tabla 4-21. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica de los catalizadores de cobalto soportados en SB15..... | 180 |
| Tabla 4-22. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15..... | 183 |
| Tabla 4-23. Actividad de los catalizadores soportados sobre SBA-15 con distinto contenido de cobalto..... | 188 |
| Tabla 4-24. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportados en el material mesoporoso SB15 con distinto contenido de cobalto..... | 189 |
| Tabla 4-25. Contenido de cobalto y propiedades texturales de los catalizadores de cobalto preparados con distintas precursores soportados sobre el material mesoporoso SB15..... | 194 |
| Tabla 4-26. Grado de reducción de los catalizadores preparados a partir de distintas sales precursoras..... | 199 |
| Tabla 4-27. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportado en SBA-15 preparados a partir de distintos precursores..... | 201 |
| Tabla 4-28. Contenido de cobalto, Re y Mn de los catalizadores soportados en SB15..... | 204 |
| Tabla 4-29. Propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportado en SBA-15 con metales promotores..... | 205 |
| Tabla 4-30. Diámetro medio de Co_3O_4 y dispersión metálica del cobalto en los catalizadores mesoporosos con metales promotores..... | 206 |
| Tabla 4-31. Grados de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre SB15 con y sin metales promotores..... | 209 |
| Tabla 4-32. Resultados de actividad de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15 con y sin metales promotores..... | 213 |
| Tabla 4-33. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores de cobalto soportados sobre el material mesoporoso SB15 con y sin metales promotores..... | 214 |
| Tabla 4-34. Propiedades texturales de los materiales mesoporosos..... | 218 |
| Tabla 4-35. Contenido de cobalto y principales propiedades texturales de los catalizadores de cobalto soportados en SB15 y SB15 modificado mediante tratamientos post-síntesis..... | 222 |
| Tabla 4-36. Diámetro medio de partícula de Co_3O_4 y dispersión metálica de cobalto de los catalizadores de cobalto soportados en los materiales mesoporosos SB15 con y sin tratamiento post-síntesis de funcionalización..... | 223 |
| Tabla 4-37. Grado de reducción de los catalizadores de cobalto soportados sobre SB15 con y sin tratamientos post-síntesis de funcionalización..... | 225 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4-38. Resultados de actividad de los catalizadores soportados sobre los materiales mesoporosos SB15 con y sin post-tratamientos de funcionalización..... | 227 |
| Tabla 4-39. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores soportados sobre los materiales mesoporosos SB15 con y sin post-tratamientos de funcionalización. | 228 |
| Tabla 4-40. Propiedades texturales de las zeolitas deslaminadas y el SiO ₂ amorfa convencional. | 234 |
| Tabla 4-41. Contenido de cobalto y principales propiedades texturales de los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y en SiO ₂ convencional (Co/Si). | 236 |
| Tabla 4-42. Diámetro medio de Co ₃ O ₄ y dispersión de cobalto estimados mediante difracción de rayos X..... | 237 |
| Tabla 4-43. Diámetro medio de Co ₃ O ₄ y dispersión de cobalto estimados mediante imágenes de microscopía de transmisión electrónica. | 238 |
| Tabla 4-44. Grado de reducción de los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia (Co/Si). | 240 |
| Tabla 4-45. Actividad de los catalizadores soportados sobre zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia Co/Si..... | 246 |
| Tabla 4-46. Resultados de actividad y selectividad en el estado pseudo-estacionario para los catalizadores soportados en zeolitas deslaminadas y el catalizador de referencia Co/Si..... | 247 |
| Tabla 4-47. Principales propiedades texturales de las zeolitas..... | 254 |
| Tabla 4-48. Acidez de las zeolitas con distinta estructura porosa, determinada mediante espectroscopia IR con adsorción-desorción de piridina. | 255 |
| Tabla 4-49. Conversión de CO de los distintos catalizadores híbridos en el estado pseudo-estacionario tras 12 horas de reacción..... | 256 |
| Tabla 4-50. Selectividad (%C) a hidrocarburos C ₂ -C ₄ en la fracción total de hidrocarburos. | 258 |
| Tabla 4-51. Selectividad (%C) a hidrocarburos alifáticos C ₅ -C ₆ en la fracción total de hidrocarburos. | 258 |
| Tabla 4-52. Propiedades texturales de las zeolitas ZSM5..... | 266 |
| Tabla 4-53. Acidez de las zeolitas ZSM-5 con distinta relación Si/Al, determinada mediante espectroscopia IR con adsorción desorción de piridina..... | 267 |
| Tabla 4-54. Selectividad a hidrocarburos C ₂ -C ₄ (%C) en la fracción total de hidrocarburos. | 271 |
| Tabla 4-55. Selectividad de los hidrocarburos alifáticos de la fracción C ₅ -C ₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos..... | 272 |
| Tabla 4-56. Selectividad a hidrocarburos C ₂ -C ₄ (%C) en la fracción total de hidrocarburos. | 277 |
| Tabla 4-57. Selectividad a hidrocarburos alifáticos C ₅ -C ₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos. | 277 |
| Tabla 4-58. Selectividad a hidrocarburos C ₂ -C ₄ y C ₅ -C ₆ (%C) en la fracción total de hidrocarburos. | 280 |

RESUMEN

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es en la actualidad, la ruta más eficiente para la producción de hidrocarburos a partir de gas natural, metano o carbón. El principal interés de la SFT, es la obtención de combustible sintético (diesel y gasolina) de alta calidad y medioambientalmente limpio. Para la producción de diesel sintético se utilizan catalizadores de cobalto soportado sobre SiO_2 (Co/SiO_2), con una elevada selectividad a hidrocarburos pesados, pero que sin embargo son poco activos debido a la baja dispersión de la fase de cobalto activa sobre SiO_2 . En la presente tesis se han ensayado diversas sílices mesoporosas ordenadas (MCM-41, MCM-48, SBA-15 y Me-MCM-41), como soportes alternativos para catalizadores de cobalto de FT. La elevada área superficial de estos materiales y su estructura de canales ordenada permite dispersar el cobalto con mayor eficacia, con respecto al soporte convencional SiO_2 . En esta serie, el mejor resultado de actividad y selectividad a hidrocarburos pesados, se ha obtenido para el catalizador de cobalto soportado sobre SBA-15. Por ello, se ha investigado la influencia de diversos parámetros (contenido de cobalto, sal precursora de cobalto, incorporación de promotores) en las propiedades catalíticas del catalizador $\text{Co}/\text{SBA-15}$. Por otra parte, se ha explorado el uso de las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-6 (de alta área externa y estabilidad hidrotermal), como soportes para catalizadores de cobalto de FT. Estos catalizadores también resultan más activos y selectivos a hidrocarburos pesados que el catalizador de referencia (Co/SiO_2).

Para la obtención de gasolina sintética se utilizan catalizadores de FT basados en hierro. No obstante, debido al bajo rendimiento a la fracción gasolina obtenida directamente del proceso de FT y a la baja calidad (octano) de ésta, es necesario llevar a cabo diversos procesos (craqueo, reformado, isomerización) sobre los hidrocarburos obtenidos de la reacción de FT, para aumentar el rendimiento y la calidad (octanaje) de la fracción gasolina. Por ello, en la última parte de esta tesis, se han preparado y ensayado catalizadores híbridos que combinan un catalizador de hierro y una zeolita capaz de promover reacciones (in-situ) de craqueo y aromatización de los productos primarios de FT. El estudio de la influencia de la estructura zeolítica, indica que la combinación del catalizador de hierro de FT con la zeolita ZSM-5 permite obtener el mayor rendimiento a la fracción de gasolina, y dentro de ésta, a isoparafinas y aromáticos. El estudio del efecto de la relación Si/Al , de la presencia de promotores (Pd, Ga) o del tamaño de cristal de la zeolita, indica diversos métodos para optimizar el rendimiento del catalizador híbrido hacia los productos de interés, así como su estabilidad en el proceso catalítico.

RESUM

La síntesi de Fischer-Tropsch (SFT) és en l'actualitat, la ruta més eficient per a l'obtenció d'hidrocarburs a partir de gas natural, metà o carbó. El principal interès de la SFT, és l'obtenció de combustible sintètic (diesel i gasolina) d'alta qualitat i mediambientalment net. Per a la producció de diesel sintètic s'utilitzen catalitzadors de cobalt suportat sobre SiO_2 (Co/SiO_2) amb una elevada selectivitat a hidrocarburs pesats. No obstant, la baixa dispersió de la fase activa en aquest tipus de catalitzadors, fa que resulten poc actius. A la present tesi s'han assajat diverses sílices mesoporoses (MCM-41, MCM-48, SBA-15 i Me-MCM-41), com a suports alternatius per a catalitzadors de cobalt de FT. L'elevada àrea superficial d'aquests materials i la seva estructura de canals ordenada, permet dispersar el cobalt amb major eficàcia comparat amb el suport convencional SiO_2 . En esta sèrie de catalitzadors mesoporosos, el millor resultat d'activitat i selectivitat a hidrocarburs pesats, s'ha obtingut per al catalitzador de cobalt suportat en SBA-15, per la qual cosa s'ha estudiat amb major profunditat. Per altra banda, s'ha explorat l'ús de les zeolites deslaminades ITQ-2 i ITQ-6, d'alta àrea externa i estabilitat hidrotermal, com a suports per a catalitzadors de cobalt de FT. Els catalitzadors suportats en zeolites deslaminades resulten més actius i selectius a hidrocarburs pesats que el catalitzador de referència (Co/SiO_2), especialment en el catalitzador suportat en la zeolita ITQ-6.

Per a l'obtenció de gasolina sintètica s'utilitzen catalitzadors de FT basats en ferro. No obstant, és necessari realitzar diversos processos (craqueig, reformat, isomerització) sobre els hidrocarburs (lineals) obtinguts de la reacció de FT, per augmentar el rendiment i la qualitat (octanatje) de la fracció gasolina. En la última part d'esta tesi, s'han preparat i assajat catalitzadors híbrids que combinen un catalitzador de ferro i una zeolita amb capacitat per promoure reaccions (in-situ) de craqueig i aromatització dels productes de FT. El estudi de la influència de l'estructura zeolítica, indica que la combinació del catalitzador de ferro de FT amb la zeolita ZSM-5, permet obtenir el major rendiment a la fracció de gasolina, i dins d'aquesta, a isoparafines i hidrocarburs aromàtics. L'estudi de l'efecte de la relació Si/Al, de la presència de promotors o la grandària del cristall de la zeolita, indica diversos mètodes per a optimitzar el rendiment del catalitzador híbrid cap als productes d'interès i per a incrementar l'estabilitat del catalitzador.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis (SFT) is nowadays the most efficient path for the production of hydrocarbons from natural gas (methane) or coal. The main driving force of the FT development and research is the production of high quality and environmental friendly synthetic fuels (diesel and gasoline). Cobalt supported on SiO_2 (Co/ SiO_2) catalysts with high selectivity toward heavy hydrocarbons are usually employed for the production of synthetic diesel. However, these catalysts have low activity due to the poor dispersion of the active cobalt phase. In this thesis, different ordered mesoporous silicas (MCM-41, MCM-48, SBA-15 and Me-MCM-41), have been studied as alternative supports for cobalt based FT catalysts. The high surface area and the ordered mesoporous structure of these materials allow for dispersing the active phase much more efficiently as compared to the conventional Co/ SiO_2 catalysts. Among the different mesoporous supports studied, SBA-15 displays the highest activity and C_{5+} selectivity. Therefore, the influence of several parameters (Co loading, Co salt precursor, addition of promoters) on the catalytic performance of Co/SB15 catalysts has been studied in more detail. On the other hand, delaminated ITQ-2 e ITQ-6 zeolites (having high external surface area and hydrothermal stability) have been explored as supports for Co-based FT catalysts. These catalysts also present a higher activity and an enhanced C_{5+} selectivity with respect to the Co/ SiO_2 catalysts.

Iron-based catalysts are preferentially used for the production of synthetic gasoline. However, due to the limited yield and the low quality (octane) of the gasoline cut directly obtained from the FT processes, it's necessary to carry out several downstream transformations (cracking, reforming or isomerization...) on the FT hydrocarbons to obtain the desired product specifications. Therefore, in the last part of this thesis, several hybrid catalysts comprising an olefin selective iron-based FT catalyst, and an acidic zeolite have been used to promote in-situ cracking and aromatization reactions of the primary FT products formed on the Fe component. The study of the influence of zeolite structure shows that the hybrid catalysts containing a medium-pore ZSM-5 zeolite is the most adequate to selectively produce gasoline with a high concentration of high-octane isoparaffins and aromatics. The effect of the Si/Al ratio, the addition of metal promoters (Pd, Ga) and the crystal size of ZSM-5 zeolite, has been studied. These results allow for optimizing the hybrid catalyst from the point of view of gasoline selectivity and quality, as well as catalyst stability.

