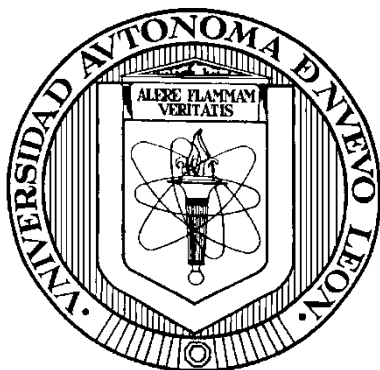


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Efecto del Mn sobre la reducibilidad y actividad de Co soportado en HMS-
Mn para la reacción de Fischer-Tropsch**

POR

I.Q. GERARDO ALONSO CASTRO RODRÍGUEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

ENERO, 2016

**Efecto del Mn sobre la reducibilidad
y actividad de Co soportado en HMS-Mn
para la reacción de Fischer-Tropsch**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Ángel Martínez Hernández
Asesor de la Tesis

Dr. Jacobo Ruiz Valdés
Comité tutorial

Dra. Anabel Álvarez
Comité tutorial

Dr. Jorge Ibarra
Comité tutorial

Dr. Jacobo Ruiz Valdés
Jefe de la División de Estudios de Postgrado

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Doctor Ángel Martínez Hernández, Asesor de mi tesis. Así como a los Doctores Jorge Ibarra, Anabel Álvarez y Jacobo Ruiz, miembros de mi comité tutorial, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Nanociencias y Nanomateriales (CNyN) de Ensenada, Baja California, y al Doctor Trino Armando Zepeda Partida por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi familia y amigos, por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH.....	7
2 OBJETIVOS Y METAS.....	11
2.1 Objetivo General.....	11
2.2 Objetivos Específicos.....	11
3 METODOLOGÍA DE TRABAJO	11
3.1 Preparación del soporte HMS y HMS-Mn.....	11
3.2 Preparación de los catalizadores	12
3.3 Caracterización de los Catalizadores	13
3.4 Pruebas catalíticas	15
4. RESULTADOS Y DISCUSION	16
4.1 Reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch	16
4.1.1 Pruebas de reacción a presión atmosférica.....	16
4.1.2 Pruebas de reacción a alta presión.....	27
4.2 Espectroscopia de Absorción Atómica de Flama	32
4.3 Fisorción de Nitrógeno	33
4.4 Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno.....	39
4.5 Difracción de Rayos X.....	46
4.6 Espectroscopia UV-vis con Reflectancia Difusa	48
5. Conclusiones	49
6. Referencias.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones generales en el proceso de Síntesis Fischer-Tropsch.....	8
Tabla 2. Contenido de Co de los catalizadores sintetizados.....	32
Tabla 3. Contenido de Mn de los catalizadores sintetizados	32
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes sintetizados.	36
Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.	37

Lista de figuras

<i>Figura 1. Barrido de temperaturas para la producción de metano con los catalizadores a base de Co sin Mn.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2. Barrido de temperaturas para la producción de metano con los catalizadores a base de Co con Mn</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3. Barrido de temperaturas para la producción de pentano con los catalizadores a base de Co sin Mn.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4. Barrido de temperaturas para la producción de pentano con los catalizadores a base de Co con Mn.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores a base de Co sin Mn.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 6. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores a base de Co con Mn.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 15% de Co</i>	<i>23</i>
<i>Figura 9. Barrido de temperaturas para la producción de hexano con los catalizadores con 15% de Co</i>	<i>24</i>
<i>Figura 10. Barrido de temperaturas para la producción de hexeno con los catalizadores con 15% de Co</i>	<i>24</i>
<i>Figura 11. Barrido de temperaturas para la producción de Pentano con los catalizadores con 25% de Co.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 12. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 25% de Co.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 13. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 25% de Co.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 14. Barrido de temperaturas para la producción de hexeno con los catalizadores con 25% de Co.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 15. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 5% de Co.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 16. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 15% de Co.</i>	<i>29</i>

Figura 17. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 25% de Co.	29
Figura 18. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 5% de Co.....	30
Figura 19. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 15% de Co.....	31
Figura 20. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 25% de Co.....	31
Figura 21. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para la HMS	33
Figura 22. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para la a) HMS T y b) HMS TA.....	34
Figura 23. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para la a) HMS Mn, b) HMS Mn T, y c) HMS Mn TA.....	35
Figura 24. Áreas superficiales de los catalizadores sintetizados	38
Figura 25. Diámetros de poro de los catalizadores sintetizados	38
Figura 26. Volúmenes de poro de los materiales sintetizados	39
Figura 27. Perfiles de TPR-H ₂ de catalizadores con 5% de Co a)Polvo, b)Ruta 1, c) Ruta 2, d) Polvo-Mn, e)Ruta 1-Mn, f)Ruta 2-Mn.	40
Figura 28. Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores con 15% en peso de cobalto.....	41
Figura 29. Perfiles de TPR-H ₂ de los catalizadores con 25% en peso de cobalto.....	42
Figura 30. Reducibilidades de los catalizadores con 5% de Co sintetizados por las diferentes rutas de estabilización mecánica.	44
Figura 31. Comparación de las reducibilidades de los catalizadores en función de la cantidad de Co en el soporte.	45
Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con 5% de Co a) Polvo sin Mn, b) Ruta 1 sin Mn, c)Ruta 2 sin Mn, d) Polvo-Mn, e) Ruta 1-Mn, f)Ruta 2-Mn.....	46
Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con a) HMS-Mn con 15% Co y b) HMS-Mn con 25% Co.	47

1. INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas actuales han sufrido de graves daños ocasionados principalmente por las emisiones que se liberan al ambiente derivadas del alto consumo de combustibles fósiles y. Además de esta problemática, también se presenta la futura escasez de recursos no renovables como el petróleo, lo cual elevará notablemente el precio de los combustibles. Una alternativa factible desde el punto de vista técnico y económico para producir combustibles con fuentes distintas al petróleo es la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch. Éste proceso tiene la ventaja de que los hidrocarburos sintetizados son prácticamente libres de azufre y de compuestos aromáticos, además de que el proceso podría ser sustentable considerando la materia prima que puede utilizarse, como es el gas de síntesis (H_2 y CO) obtenido a partir de sustancias ricas en carbono, tales como la hulla, el carbón, y la biomasa [1]. Otras razones para el estudio de este proceso son la alta disponibilidad de gas natural, y la creciente demanda de combustibles, especialmente en el Medio Oriente y las regiones de Asia cercanas al Pacífico [2].

El objetivo principal de la Síntesis de Fischer Tropsch (SFT) es la producción de cadenas de hidrocarburos a partir de la adsorción de CO e H_2 sobre una superficie catalítica. Los productos principales de este proceso son α -olefinas y n-parafinas [3]. Dependiendo de las condiciones del sistema la síntesis también puede presentar reacciones secundarias donde se producen alcoholes, el catalizador vuelve a su estado oxidado, o se desactiva quedando en forma de carburo [1]. La Tabla 1 muestra las reacciones que en general ocurren durante la SFT.

1.1 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

En 1920, los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch desarrollaron el proceso de síntesis de hidrocarburos ahora conocido como proceso Fischer-Tropsch (SFT). En 1926, demostraron que se podía obtener una mezcla de hidrocarburos, desde C_1 hasta C_{125} , al mezclar CO e H_2 en presencia de un

catalizador de Co [4]. En la década de 1930, el proceso SFT facilitó la obtención de combustible durante la segunda guerra mundial, tomando así gran importancia tecnológica con posible uso comercial. A principios de la década de 1940, Alemania sintetizaba hasta el 14% de su combustible total del proceso de SFT [4]. Algunas de las fuentes de gas de síntesis fueron gas natural, carbón, residuos agrícolas, así como residuos de madera y de la industria de procesamiento de alimentos [4]. Durante la década de 1990, el proceso de Síntesis de Fischer-Tropsch se activó comercialmente por la empresa sudafricana Sasol, que diseñó un reactor por lotes con catalizadores a base de hierro, con una capacidad de producción de 2500 barriles de combustible al día [1]. Los catalizadores de cobalto son utilizados actualmente en la empresa Shell's Middle Distillate Synthesis (SMDS) en Bintulu, Malaysia, donde se tiene una producción diaria de 14700 barriles con reactores de lecho empacado [5].

Tabla 1. Reacciones generales en el proceso de Síntesis Fischer-Tropsch [1]

Reacciones principales	
1. Parafinas	$(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
2. Olefinas	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
3. Desplazamiento de Gas de Agua	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
Reacciones secundarias.	
4. Alcoholes	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$
5. Oxidación/Reducción de catalizador	a) $M_xO_y + yH_2 \rightarrow yH_2O + xM$
	b) $M_xO_y + yCO \rightarrow yCO_2 + xM$
6. Formación de carburo	$yC + xM \rightleftharpoons M_xC_y$

La reacción de SFT es catalizada por metales del grupo VIII B de la tabla periódica, de los cuales el Ru, Fe y Co, son los que presentan mayor actividad.

Por otro lado, debido a su elevado costo, el Ru se ha utilizado pocas veces, sin embargo ha sido reportado como el metal con la mejor actividad catalítica [1,6].

Los catalizadores a base de Co presentan mayor actividad en comparación a los catalizadores de Fe. Además de que es más económico que el Ru, el Co tiene altos rendimientos hacia las parafinas de cadena larga, largos tiempos de vida, y actividad baja para la reacción de desplazamiento de gas de agua, que es una reacción que consume CO, el reactivo principal, para formar CO₂, el cual es un producto indeseado en este proceso [7]. El Fe es de menor costo y presenta alta actividad hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 3, Tabla 1).

Hasta la fecha, los catalizadores de Co como principal metal activo soportado en un óxido poroso (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂), han sido utilizados principalmente en la SFT para obtener alta selectividad hacia parafinas lineales de elevado peso molecular. Se ha observado, en general, que la actividad de los catalizadores es proporcional a la concentración superficial de cobalto en estado metálico (Co⁰), la cual depende del grado de reducción del óxido de cobalto alcanzado durante la etapa de reducción del catalizador, y de la dispersión del cobalto reducido [8].

Además de este factor, la actividad y selectividad del catalizador de Co soportado depende de la naturaleza del soporte. La interacción existente entre precursor y el soporte rige el estado de la fase activa, así como también lo hace la estructura porosa del soporte [6]. Se ha reportado que el grado de reducción de Co se incrementa con el aumento de tamaño de poro del soporte, ya que se facilita la difusión de los reactivos y productos que participan en ésta reacción. Esto conlleva a una mayor actividad específica del catalizador y a una mayor selectividad hacia hidrocarburos mayores a C₅₊. También se ha reportado que cuando el catalizador tiene un tamaño de poro promedio de 6-10 nm, se obtiene una mayor actividad y selectividad hacia hidrocarburos mayores a C₅₊, tal como lo es en el caso de los catalizadores a soportados en alúmina [9] y sílice [10]. El efecto mencionado arriba respecto al tamaño de poro sobre la selectividad

puede ser explicado en términos de limitantes de difusión, ya que el transporte de moléculas de CO en catalizadores con tamaño de poro estrecho es menor que el de moléculas de H₂, que son más pequeñas y móviles. Esto resultará una la relación efectiva H₂/CO grande, y se favorecerán las reacciones que consumen grandes cantidades de hidrógeno, como la formación del metano y de hidrocarburos de bajo peso molecular [6].

Existen estudios en los cuales se analiza el Co soportado en sílice hexagonal mesoporosa (HMS), donde se han reportado ciertas características interesantes, tales como la rápida difusión de reactivos [7], así como una elevada superficie específica ($\leq 800 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación de otros soportes como la alúmina ($160 \text{ m}^2/\text{g}$) e incluso otras sílices como la SBA-15 ($640 \text{ m}^2/\text{g}$) y la presencia de una estructura porosa regular con una distribución estrecha de diámetros de poro que permite mantener una elevada dispersión de Co para altas cargas de metal y de este modo, ejercer un cierto control sobre la distribución de tamaño de las partículas soportadas [8].

Los reactores continuos de lecho fijo son los más utilizados en la literatura a escala de laboratorio para medir la cinética de la reacción de SFT y la distribución de sus productos. De esta misma manera, es posible el estudio de la reacción de SFT con reactores de lecho empacado a condiciones atmosféricas, lo cual permite analizar las interacciones del metal con el soporte [1].

De la literatura se conoce que el emplear Mn como agente promotor de la reacción de SFT tiene varios beneficios para este proceso, tales como el incremento de la selectividad hacia hidrocarburos con cadena de 5 o más carbonos, y el aumento del tiempo de vida del catalizador [11]. Además, se sabe que la interacción del Mn con las partículas de Co provoca una mejor actividad hacia hidrocarburos C₅₊ [12].

Para la reacción de SFT, los catalizadores de Co son utilizados a presiones entre 10 y 60 bares y temperaturas de 200 a 300 °C, obteniéndose

productos que pueden ser gaseosos, líquidos, e incluso sólidos. En estas condiciones, la HMS en forma de polvo no puede ser utilizada directamente en el reactor, ya que en presencia de líquidos se puede formar un lodo que no haría posible la operación del reactor. Por esta razón, se decidió emplear el soporte empastillándolo para tamizarlo posteriormente a fin de obtener un tamaño de partícula entre 105 y 125 micrómetros y agregar un aditivo de sílice coloidal para proveer de resistencia mecánica al soporte.

2 OBJETIVOS Y METAS

2.1 Objetivo General.

Sintetizar catalizadores con diferente cantidad de Co soportados en HMS y HMS-Mn y evaluar su actividad catalítica para la reacción de Síntesis Fischer-Tropsch, a presión atmosférica y a alta presión.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar los catalizadores Co soportados sobre HMS y HMS-Mn, con diferente contenido metálico.
- Determinar la influencia de un aditivo de sílice y de la ruta de estabilización mecánica sobre la actividad y selectividad de la reacción de SFT.
- Determinar la influencia del porcentaje de Co sobre la actividad y selectividad en la reacción de SFT a presión atmosférica y a alta presión.

3 METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1 Preparación del soporte HMS y HMS-Mn

Se preparó una mezcla homogénea que comprende los compuestos de tetraetil orto silicato (TEOS) y etanol (EtOH). Después se añadió a la mezcla

una solución de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, EtOH y agua destilada. La mezcla resultante se mantuvo en agitación durante 24 h. Todo el procedimiento de síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente. El sólido HMS sintetizado se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente. Finalmente, se calcinó en presencia de aire a 550 °C durante 6 horas para quitar la plantilla orgánica [13]. Para la síntesis de HMS modificado con Mn, se agregó el Mn utilizando $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en una relación en peso Si/Mn de 0.004.

3.2 Preparación de los catalizadores

Como referencia para caracterización y pruebas catalíticas, se prepararon sólidos catalíticos con 5% de Co soportado en HMS y una segunda serie con la misma cantidad de Co pero sobre el soporte HMS-Mn.

Se agregó un aditivo de sílice coloidal (Bindzil®) para obtener un 12.5% en peso de este material en el soporte, porcentaje que resultó ser el indicado para tener una estabilidad mecánica satisfactoria, con la menor cantidad de aditivo. La intención de usar este aditivo es que sirva como adhesivo para las partículas del soporte o catalizador y permita la estabilidad mecánica de los catalizadores en presencia de líquidos.

Se siguieron dos rutas diferentes para agregar este aditivo. En la denominada Ruta 1 (R1), se preparó el catalizador empastillando el soporte sintetizado, tamizándolo para obtener el tamaño de partícula entre 105 y 125 micrómetros, y agregando el agente adhesivo por el método de humedad incipiente. Posteriormente se calcinó a 500 °C en atmósfera estática de aire. Este procedimiento será denominado de aquí en adelante como tratamiento de estabilización mecánica. Posteriormente, el Co se depositó en los catalizadores por impregnación a humedad incipiente, usando una solución acuosa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y finalmente el sólido fue calcinado a 550 °C para eliminar los precursores de la sal y obtener el óxido de cobalto sobre la superficie del soporte HMS-Mn.

En la Ruta 2 (R2) se utilizó básicamente el mismo procedimiento que en la R1, sólo que se impregnó el Co al soporte antes del tratamiento de estabilización mecánica (adición del agente adhesivo).

Para estudiar el efecto de la cantidad de Co en el catalizador, se sintetizaron catalizadores con 15 y 25% de éste metal, cantidades con las que se puede trabajar sin formar cúmulos en la superficie del soporte. Antes de la síntesis de catalizadores, se determinó el efecto del aditivo y la ruta de estabilización más adecuada para obtener un mejor catalizador de Co con pruebas a presión atmosférica en los catalizadores con 5% de Co. Después de elegir la mejor ruta, se prepararon las muestras con 15 y 25% en peso de Co y se hicieron las pruebas a alta presión.

3.3 Caracterización de los Catalizadores

La técnica de absorción atómica es una técnica para el análisis de contenido metálico en un catalizador. Esta técnica aprovecha que cada elemento metálico absorbe energía con una longitud de onda específica para cuantificar la cantidad de energía absorbida para así determinar la cantidad del elemento en cuestión que hay en una solución. En este proyecto, se utilizó para determinar cuantitativamente la cantidad de metal depositado en los sólidos catalíticos. Para este análisis se digirieron aproximadamente 50 mg de cada catalizador en una mezcla de agua regia y ácido fluorhídrico, y se aforó la solución a 100 ml. La solución digerida se introdujo a un equipo SpcetrAA220FS, en el cual se introdujo una curva de calibración elaborada con un estándar de nitrato de cobalto (III) y nitrato de manganeso (II). La curva de calibración de cobalto se hizo de 3 a 5 ppm y la de manganeso se elaboró de 1 a 6 ppm.

La fisisorción de nitrógeno es la forma más aceptada para la determinación de la superficie específica de cualquier material. Ésta técnica se utilizó para determinar el área superficial y el volumen de poro de los sólidos catalíticos

(14). La medición se llevó a cabo en un equipo Micromeritics modelo Tristart 3020.

La Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (TPR-H₂) es un método de caracterización que se basa en la medición del consumo de hidrógeno por reacción de éste con el metal catalítico en su estado oxidado depositado en el soporte. Para ello se utiliza una rampa de calentamiento lineal en el reactor a fin de evaluar la temperatura de máxima reacción de las especies presentes en el sólido. La información que se extrae del TPR-H₂ son perfiles de consumo de hidrógeno, lo cual da información única acerca de las propiedades redox de los catalizadores [15]. Para el análisis de reducción a temperatura programada con H₂ se utilizó el equipo construido en el laboratorio de la FCQ, UANL, para ver el estado del metal en los catalizadores y determinar la temperatura de reducción para efectuar el tratamiento previo a la reacción SFT [14].

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es un método que utiliza la radiación electromagnética de longitud de onda de 10⁻¹⁰ m, conocida como Rayos X, para aprovechar el hecho de que cada material cristalino posee un conjunto único de picos de difracción con respecto al ángulo de incidencia de la radiación, llamados también difractogramas, para poder identificarlos y determinar la estructura de las fases cristalinas y de los precursores de las fases activas del catalizador [15]. Este análisis se llevó a cabo en un equipo Siemens, D-500, para determinar las propiedades estructurales de los sólidos catalíticos [14].

La espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa es una técnica de gran utilidad para reconocer el estado de coordinación de los iones metálicos de las diferentes fases de cobalto presentes en el catalizador. Éstas pruebas se llevaron a cabo en un equipo Varían 5E, con el fin de observar el cambio en la formación de las especies de óxido de cobalto [15,16].

3.4 Pruebas catalíticas

La reacción de SFT a presión atmosférica se llevó cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo. La mezcla de reacción consistió en CO e H₂ alimentados puros, utilizando una proporción H₂/CO=0.5 para aumentar la selectividad hacia compuestos pesados y disminuir la selectividad hacia metano y compuestos ramificados [1]. Antes de las pruebas catalíticas, los catalizadores se redujeron *in situ* a 500°C con una mezcla de H₂ en balance N₂ a presión atmosférica, la cual fue determinada por la caracterización por reducción a temperatura programada (TPR-H₂). El flujo total de los gases de reacción fue de 35 cc/min y la velocidad espacial de 3204 h⁻¹. La densidad aparente del catalizador utilizado fue de 0.27 g catalizador/cm³. Las pruebas de reacción de SFT se realizaron variando la temperatura desde 200 °C hasta 400°C en intervalos de 20 °C, manteniendo por 10 minutos la temperatura del reactor para tomar los datos de actividad catalítica. El efluente del reactor se analizó en línea por cromatografía de gases (Agilent, 6820) usando detectores de ionización por flama (FID) para los hidrocarburos y de conductividad térmica (TCD) para el CO alimentado; el cambio en la concentración del hidrógeno no pudo ser determinado debido a la similitud de conductividad térmica que tiene con el He, el cual se utilizó como gas acarreador en el cromatógrafo.

La reacción de SFT a alta presión (20 bar) se llevó a cabo en un equipo construido en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, en Ensenada, Baja California, constituido de un reactor de lecho fijo de acero conectado en línea con un cromatógrafo de gases (Cromatógrafo Agilent para análisis de gases de refinería GC-SP1 7890-107) con detectores FID y TCD. Las temperaturas utilizadas fueron de 240, 260 y 280 °C. Los catalizadores se pretrataron de la misma manera en que se activaron en las pruebas a presión atmosférica. El flujo total en el reactor fue de 35 cc/min y la velocidad espacial de 3204 h⁻¹. La densidad aparente del catalizador utilizado fue de 0.27 gr catalizador /cm³.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se podrán observar los resultados de las pruebas realizadas para comparar el efecto de la ruta de estabilización mecánica en los catalizadores, así como las pruebas de reacción de SFT a presión atmosférica y a 20 bar y las pruebas de estabilidad catalítica.

4.1 Reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch

4.1.1 Pruebas de reacción a presión atmosférica

Con fines de comparación y simplicidad en el análisis de los datos de reacción se mostrarán sólo algunos de los compuestos representativos del proceso, pues de los productos de reacción se obtuvieron hidrocarburos alcanos y alquenos desde C_1 a C_6 . Para formar cadenas de hidrocarburos más grandes a seis carbonos es necesario trabajar el reactor a presiones elevadas (> 5 atm) [1, 17]. En las Figuras Figura 1. *Barrido de temperaturas para la producción de metano con los catalizadores a base de Co sin Mn.* Y Figura 2 se muestra la producción del compuesto metano para los catalizadores sin y con Mn, respectivamente. En la Figura 1 se puede observar que el catalizador sintetizado mediante la Ruta 1 presentó menor actividad que el de la Ruta 2 para la producción de metano. Lo anterior puede explicarse debido a la formación de silicatos de cobalto formados por la interacción directa del aditivo y el óxido metálico, lo cual disminuye la disponibilidad de sitios Co^0 activos para la reacción, como se verá en la sección 4.3. Por otro lado, en la Figura 2 se observa que la presencia de Mn disminuyó considerablemente la producción de metano en los catalizadores, lo que repercutió en mayor selectividad hacia compuestos de mayor cadena molecular.

En la Figura 3 se muestra la producción de pentano para los catalizadores sin Mn. Se observa en la Figura 3 que el catalizador en polvo posee una alta actividad hacia el pentano comparado con los catalizadores preparados por la Ruta 1 y 2, además de tener el máximo de reacción a menor temperatura. En las secciones 4.4 y 4.6 indican que se produjo una menor cantidad de óxido de Co en su forma de bulto (Co_3O_4) para dar lugar a la formación de CoO, la cual

es una especie que se encuentra más dispersa en el soporte y por tanto, tiene mayor facilidad para reaccionar. Éstos resultados pueden explicar este comportamiento en el cual los máximos de reacción se dan a una menor temperatura.

La mayor actividad del catalizador en polvo observada es debida a que éste posee mayor área superficial expuesta (Sección 4.3), permitiendo mayor interacción de los reactantes en la superficie en comparación con los catalizadores sintetizado con la Ruta 1 y 2. Asimismo, se observa que el catalizador preparado por la Ruta 1 tiene mayor proporción de sitios activos (y por ende mayor actividad) en comparación con el preparado por la Ruta 2, lo que se explica por la mayor exposición del metal en la superficie de este tipo de catalizador, tal como se observará en la sección 4.4.

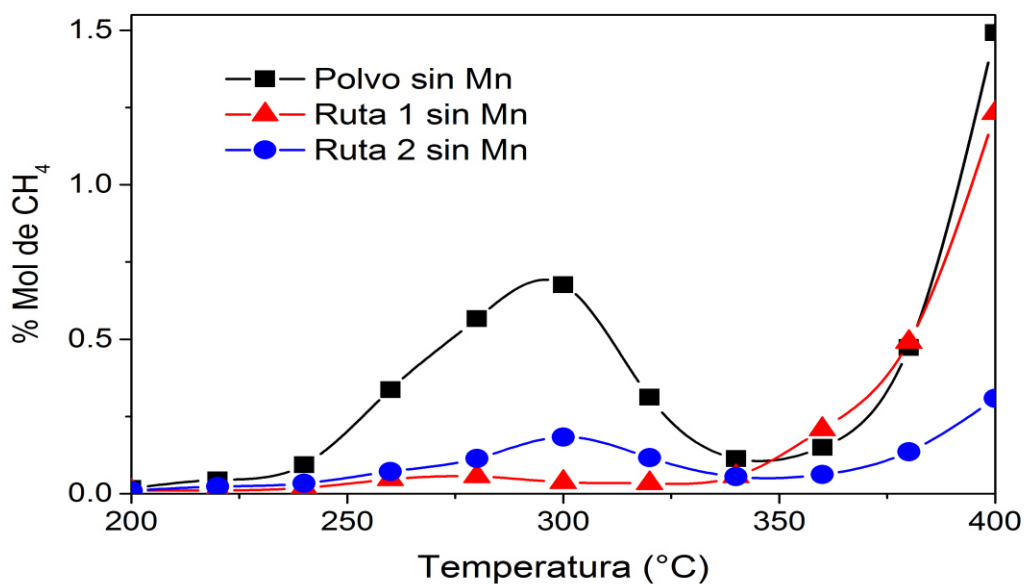


Figura 1. Barrido de temperaturas para la producción de metano con los catalizadores a base de Co sin Mn.

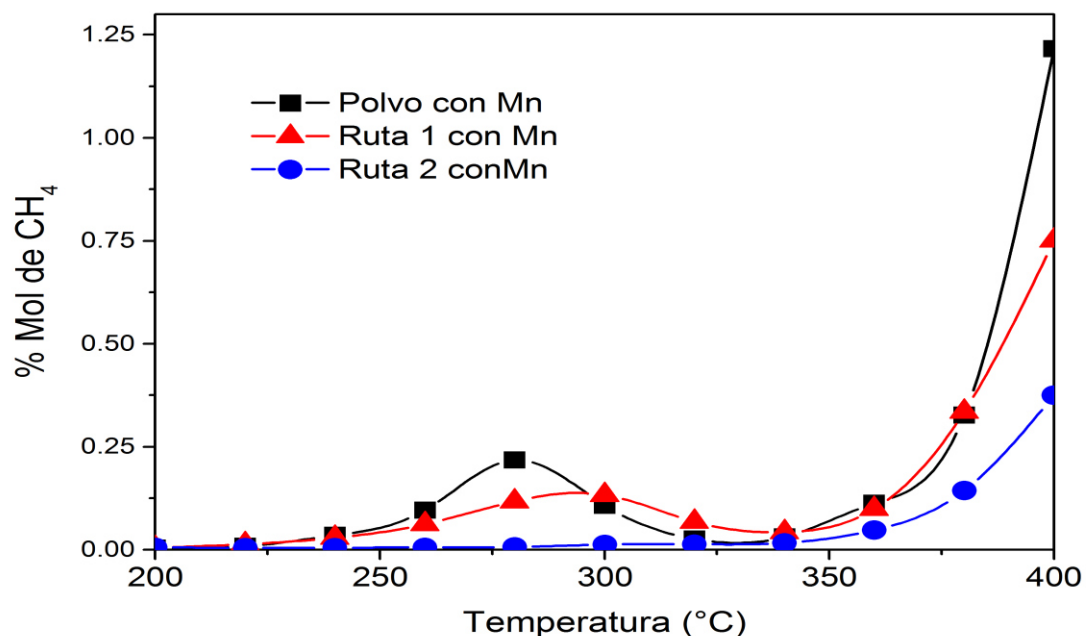


Figura 2. Barrido de temperaturas para la producción de metano con los catalizadores a base de Co con Mn

En la Figura 4 se muestra el efecto del Mn sobre el desempeño catalítico de los catalizadores, en donde se advierte un claro mejoramiento de la actividad. El catalizador de la Ruta 1 presentó actividad comparable al catalizador en polvo, lo cual sugiere mayor actividad de los sitios activos por promoción del Mn. La “elevada” producción de compuestos pesados por presencia del Mn sugiere que los sitios de Co^0 que interaccionan con éste adsorben más fuertemente a los reactivos, provocando la formación de compuestos de cadena larga [18].

Como se puede observar, a bajas temperaturas existe un máximo en la producción de metano. Esto se debe a que a estas temperaturas existe una selectividad mayor hacia compuestos de cadena más larga, como se puede ver en las Figura 3 Figura 4.

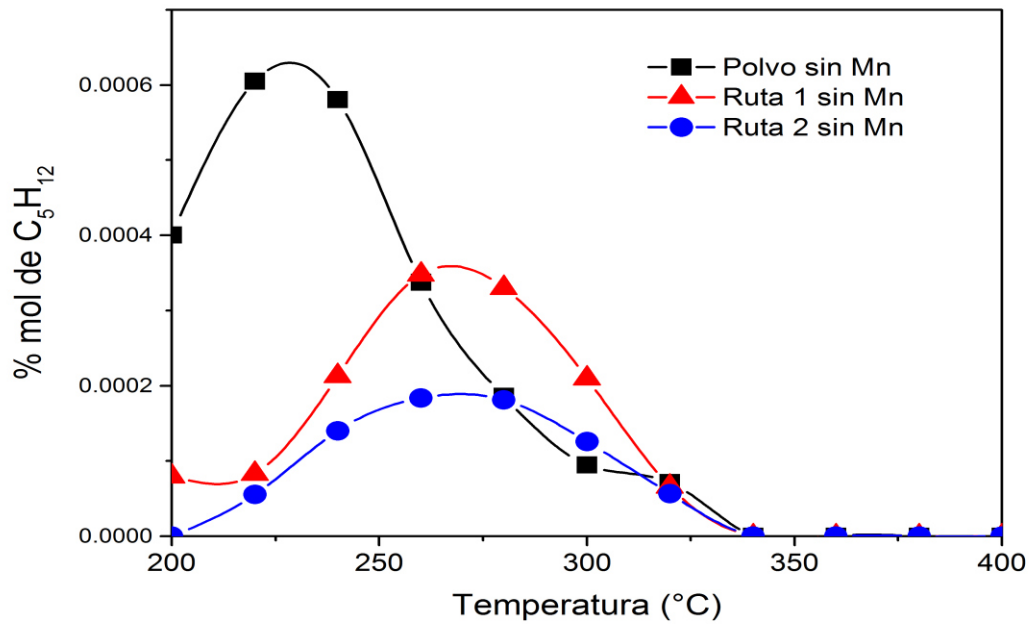


Figura 3. Barrido de temperaturas para la producción de pentano con los catalizadores a base de Co sin Mn.

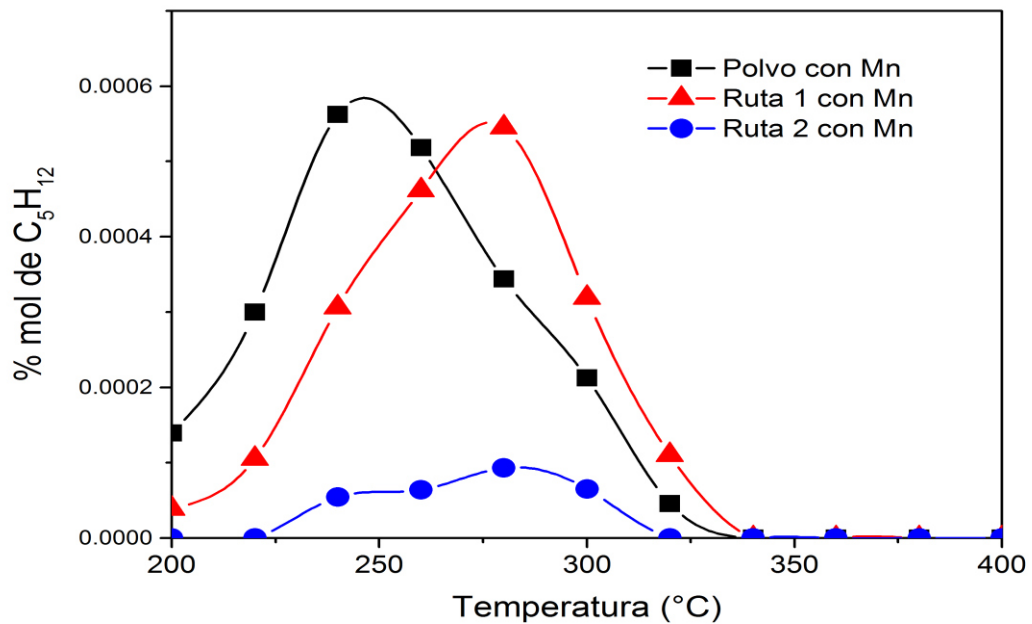


Figura 4. Barrido de temperaturas para la producción de pentano con los catalizadores a base de Co con Mn.

Las cantidades de olefinas producidas de cadena corta fueron comparables en orden de magnitud para los tres catalizadores. Sin embargo, los catalizadores de la Ruta 1 produjeron más olefinas de cadena larga. En las Figuras

Figura

5

y

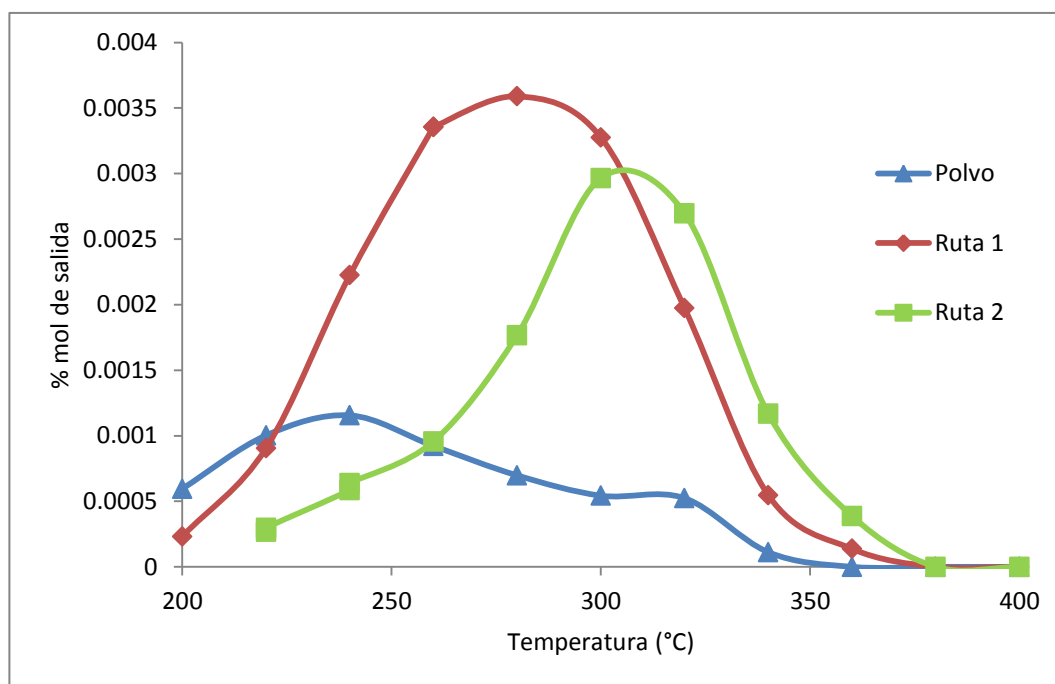


Figura 6 se muestra la producción de penteno para los catalizadores sintetizados por las diferentes rutas. La Ruta 1 produce más olefinas de cadena larga que los demás catalizadores. El favorecimiento de los catalizadores a los hidrocarburos olefínicos podría deberse a la relación de alimentación $H_2/CO = 1/2$, en concordancia con otros autores [1].

En los catalizadores elaborados por la Ruta 1, la adición de manganeso provocó un aumento en la producción de parafinas de cadena larga, mientras que disminuyó ligeramente la formación de olefinas.

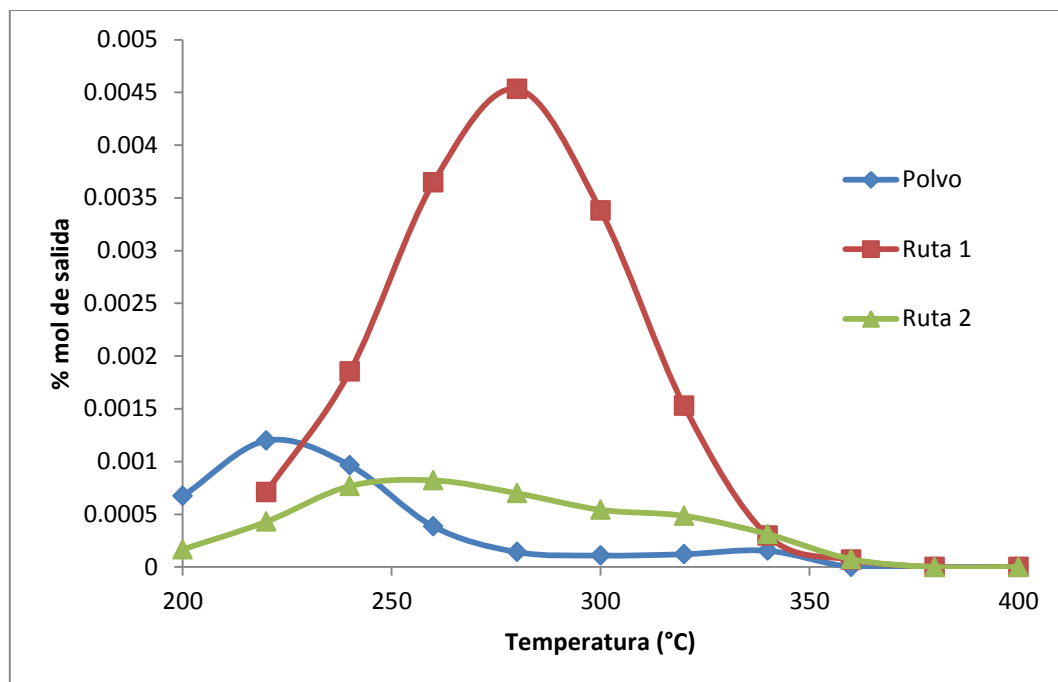


Figura 5. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores a base de Co sin Mn.

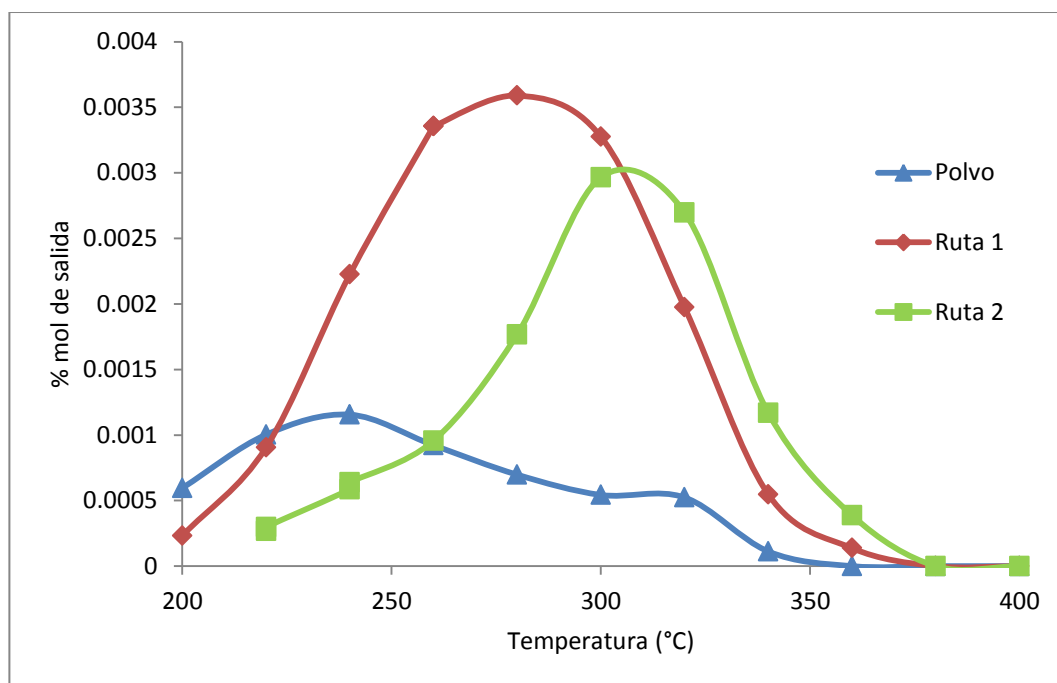


Figura 6. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores a base de Co con Mn.

De las pruebas realizadas con estos catalizadores se concluyó que el procedimiento más adecuado para trabajar con los catalizadores a alta presión es el de la Ruta 1, donde la impregnación de Co se hizo después del tratamiento de estabilización mecánica. Esta ruta se utilizó entonces para la síntesis de los catalizadores con 15 y 25% de Co.

En las Figuras Figura 7-Figura 10 se presenta la producción de diferentes hidrocarburos de cadena larga para los catalizadores con 15% de Co que fueron estabilizados mecánicamente. Se puede observar que para los compuestos parafínicos, la adición del Mn tiene un efecto ligeramente positivo, mientras que para la producción de olefinas, el Mn logró promover un aumento notable. Fernando Morales, et al. [17], atribuye este efecto a que el Mn^{2+} atrae la densidad electrónica de los sitios de Co^0 , lo que produce una mayor afinidad del Co^0 a las moléculas de CO, provocando una mayor selectividad a compuestos de cadena larga.

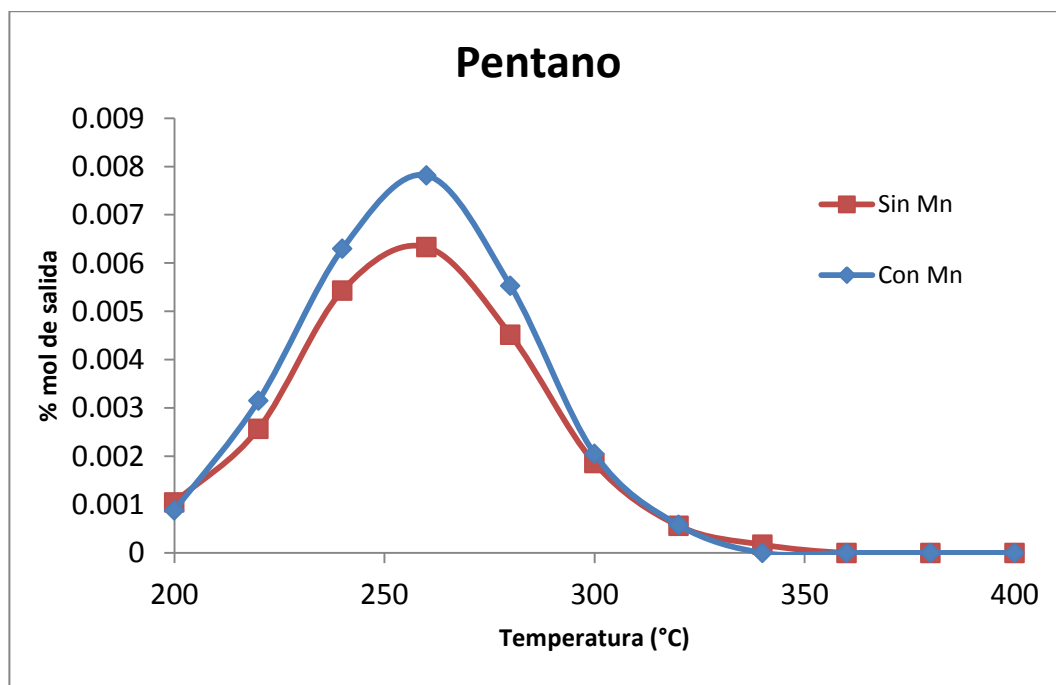


Figura 7. Barrido de temperaturas para la producción de pentano con los catalizadores con 15% de Co

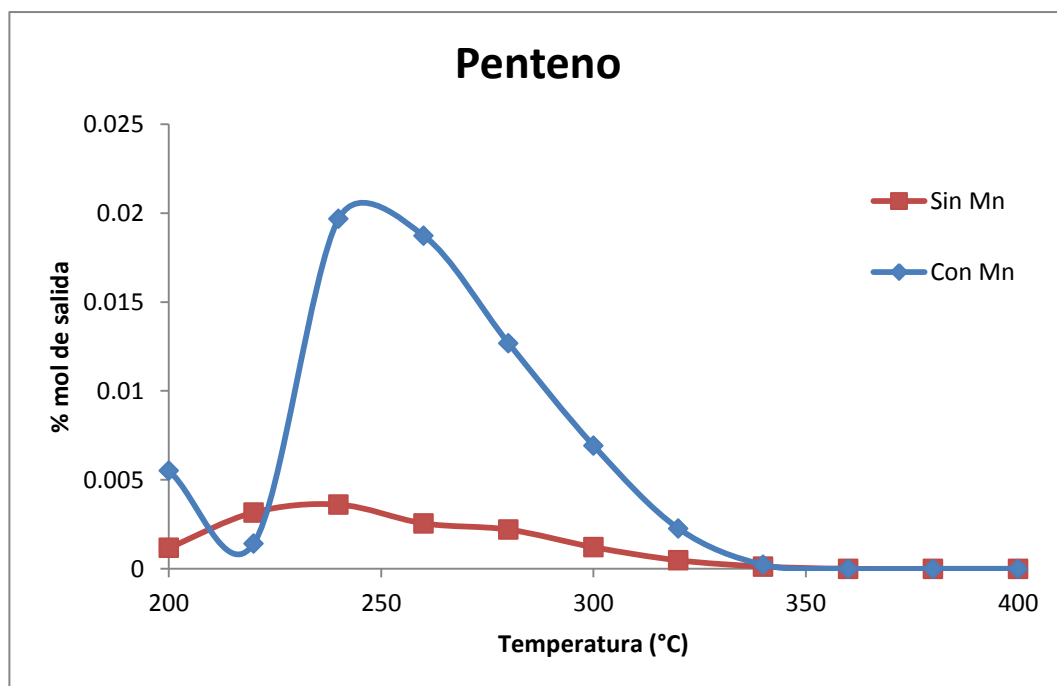


Figura 8. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 15% de Co

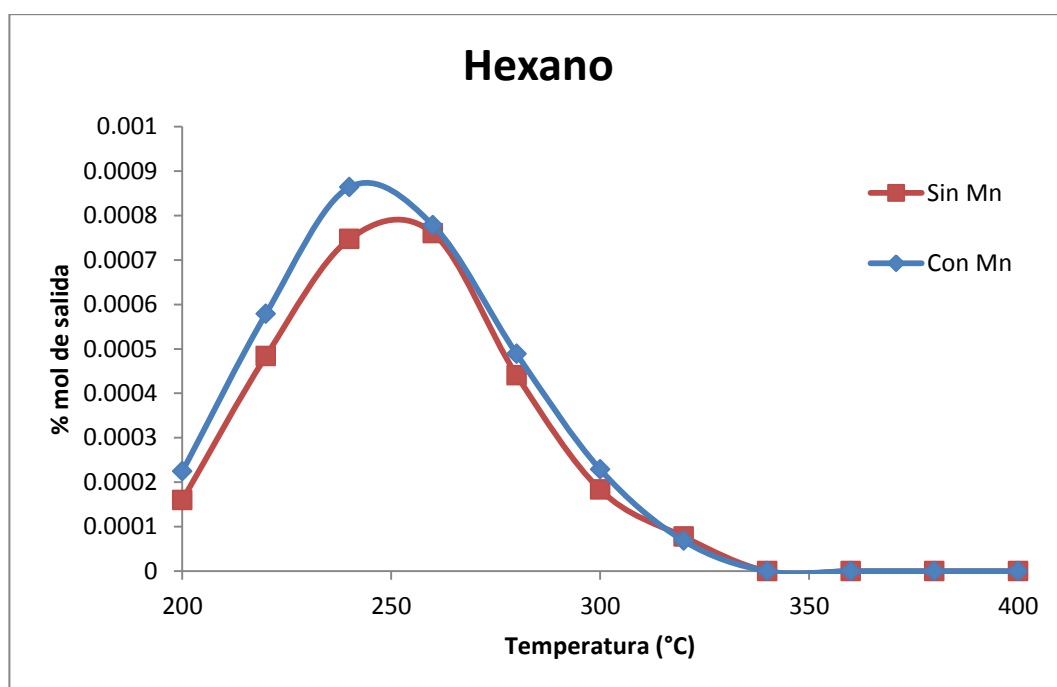


Figura 9. Barrido de temperaturas para la producción de hexano con los catalizadores con 15% de Co

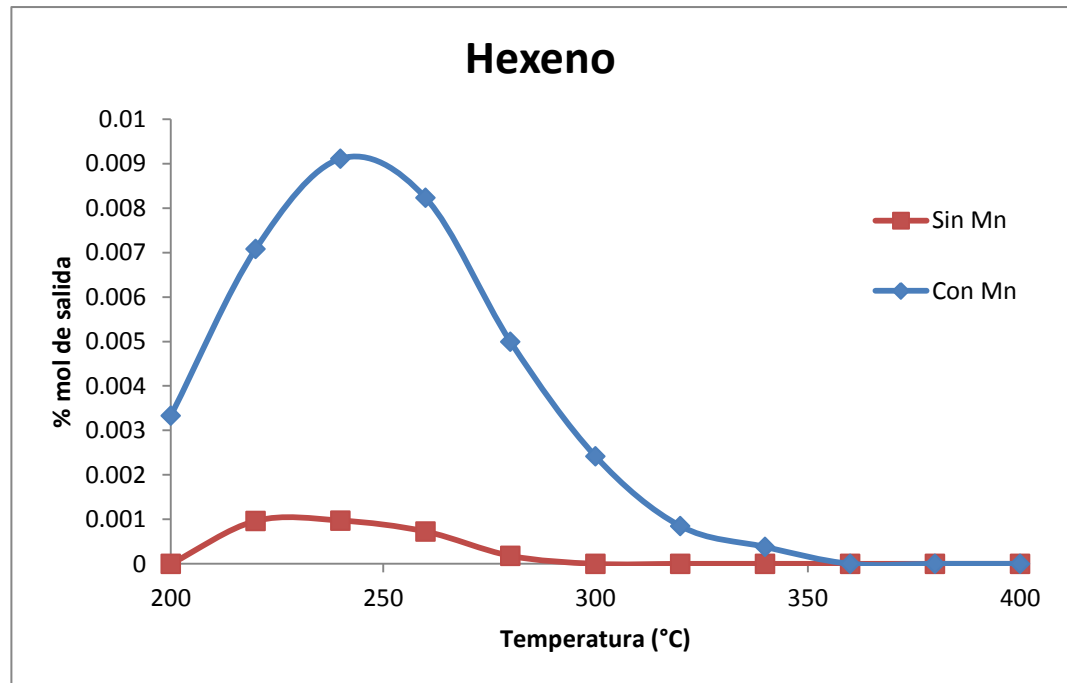


Figura 10. Barrido de temperaturas para la producción de hexeno con los catalizadores con 15% de Co

La producción de hidrocarburos de cadena larga para los catalizadores con 25% de Co se puede observar en las Figuras Figura 11-Figura 14. Las cantidades máximas producidas por ambos catalizadores son comparables. Sin embargo, se puede apreciar que el Mn promueve que las cantidades máximas de producción se den a menor temperatura.

La mejora en la producción de hidrocarburos de cadena larga puede deberse a que el Mn promueve una menor interacción entre el Co y la HMS, como lo menciona Gary Jacobs [18], quien trabajó con diferentes promotores, observando que el efecto que tenía su incorporación en el soporte era reducir la interacción entre éste y el catalizador. Al ser menor la interacción catalizador-soporte, se tiene una mayor afinidad hacia los reactivos, provocando un mayor crecimiento de la cadena de hidrocarburos.

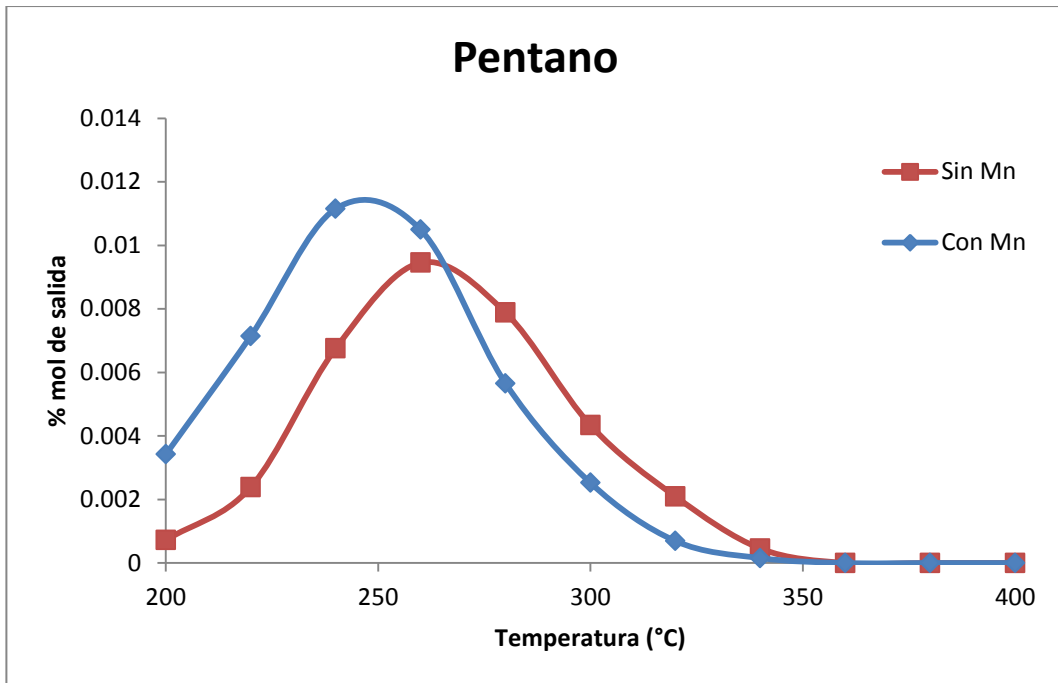


Figura 11. Barrido de temperaturas para la producción de Pentano con los catalizadores con 25% de Co

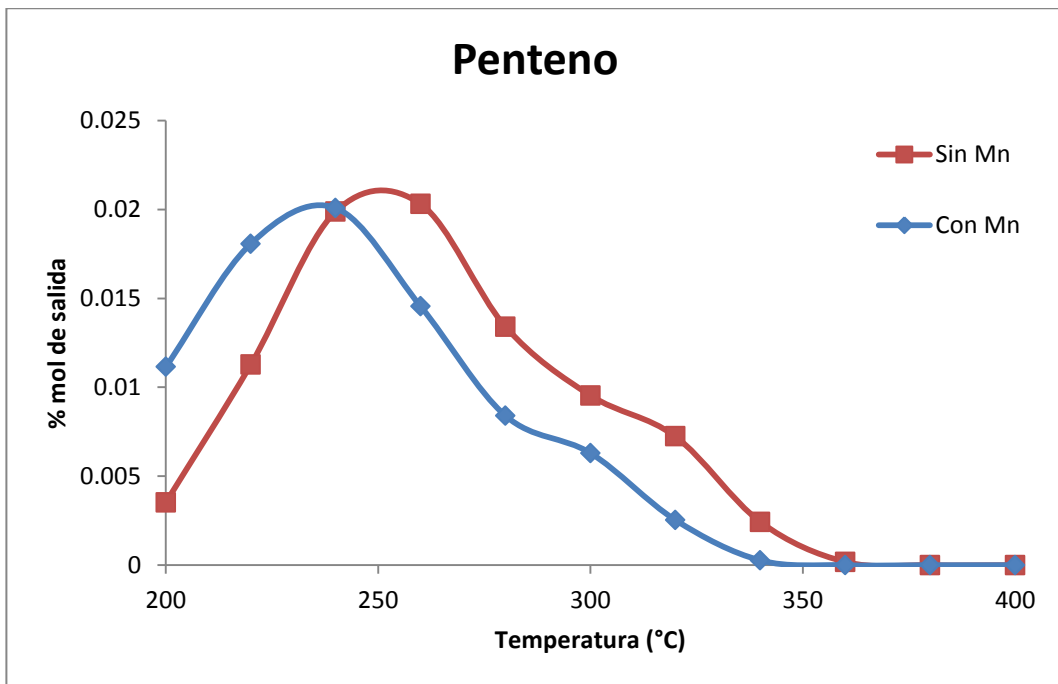


Figura 12. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 25% de Co.

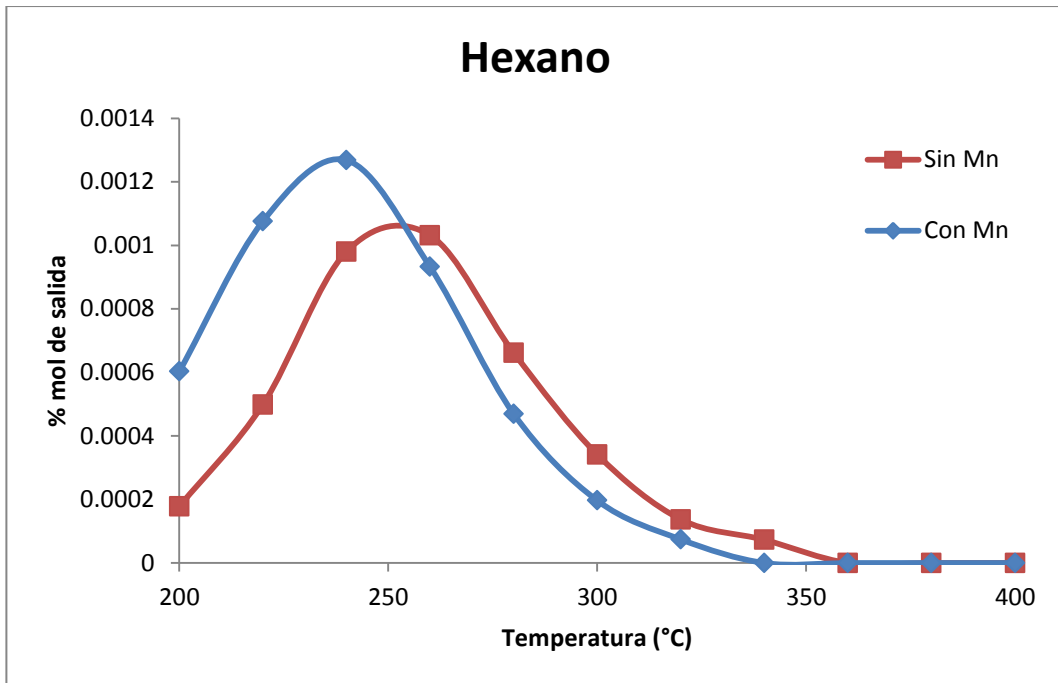


Figura 13. Barrido de temperaturas para la producción de penteno con los catalizadores con 25% de Co.

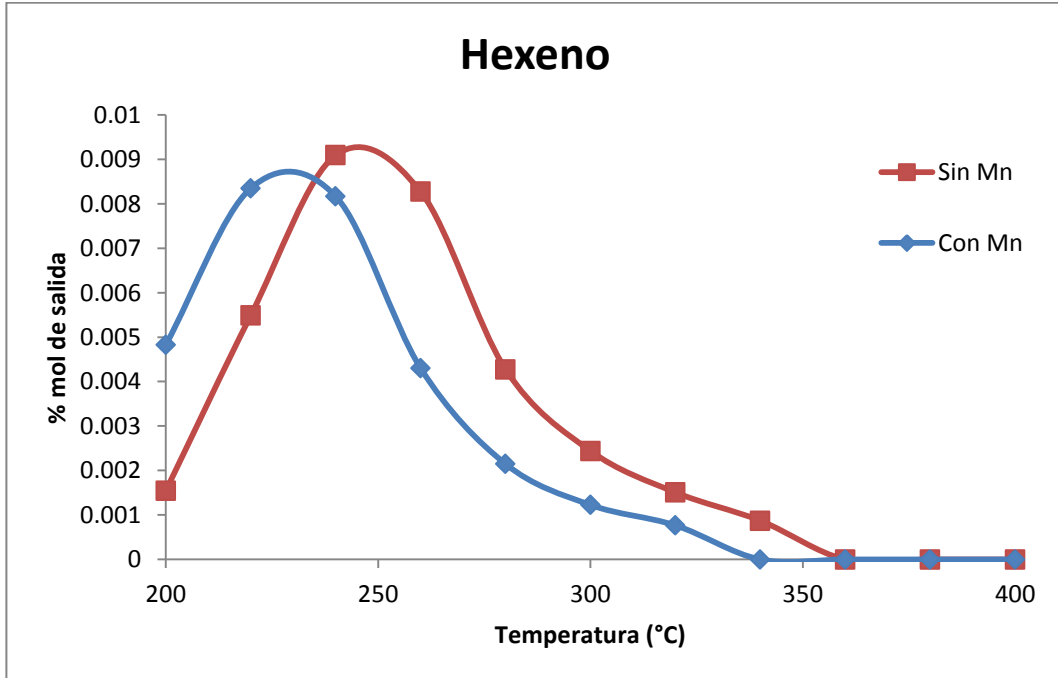


Figura 14. Barrido de temperaturas para la producción de hexeno con los catalizadores con 25% de Co.

4.1.2 Pruebas de reacción a alta presión.

En las figuras mostradas en la sección 4.1.1 se puede apreciar que el intervalo de temperatura en el que se obtuvo la mayor producción de compuestos de cadena larga fue de 240-280 °C. Por tal razón, las pruebas a 20 bar se realizaron a los valores de temperatura de 240, 260 y 280°C.

Dado que no nos fue posible cuantificar los compuestos producto de reacción y reactantes a 20 bar (debido a que las pruebas fueron preliminares y el sistema es más complejo de analizar en estas condiciones) sólo se hará uso del área obtenida en los cromatogramas para poder analizar de manera cualitativa los resultados.

En las figuras Figura 15, Figura 16 y Figura 17 se puede apreciar la actividad para el metano de los catalizadores con 5, 15 y 25% de Co, respectivamente. Como era de esperarse, la cantidad de metano producida aumentó conforme incrementó la carga de Co en el soporte. Esto quiere decir que la cantidad de sitios activos disponibles se incrementa al aumentar la cantidad de Co en el catalizador. Sin embargo, se puede observar que no existe tanta diferencia entre los catalizadores con 15 y 25% de Co, lo cual sugiere que la reacción podría estar llegando al límite termodinámico o que la superficie del catalizador llega también a un punto límite de sitios activos versus moléculas de reacción (saturación), en ambos casos no es posible producir más de este compuesto.

Por otro lado, se observa de las curvas que el catalizador de 5% (Figura 15) presenta prácticamente una baja selectividad a metano en casi todo el intervalo de temperatura estudiado, pero se observa que la presencia de Mn inhibe la producción de metano a alta temperatura. Por otro lado, el catalizador con 15% de Co presenta mayor producción de metano cuando el Mn está presente. Se ha reportado que la selectividad de los catalizadores con Mn es menor para el metano, como observaron Thiessen et al [19] en su estudio de catalizadores de Co con promotor de Mn agregado por coprecipitación,

información que sólo concuerda con los catalizadores con 5% de Co que aquí se presentan.

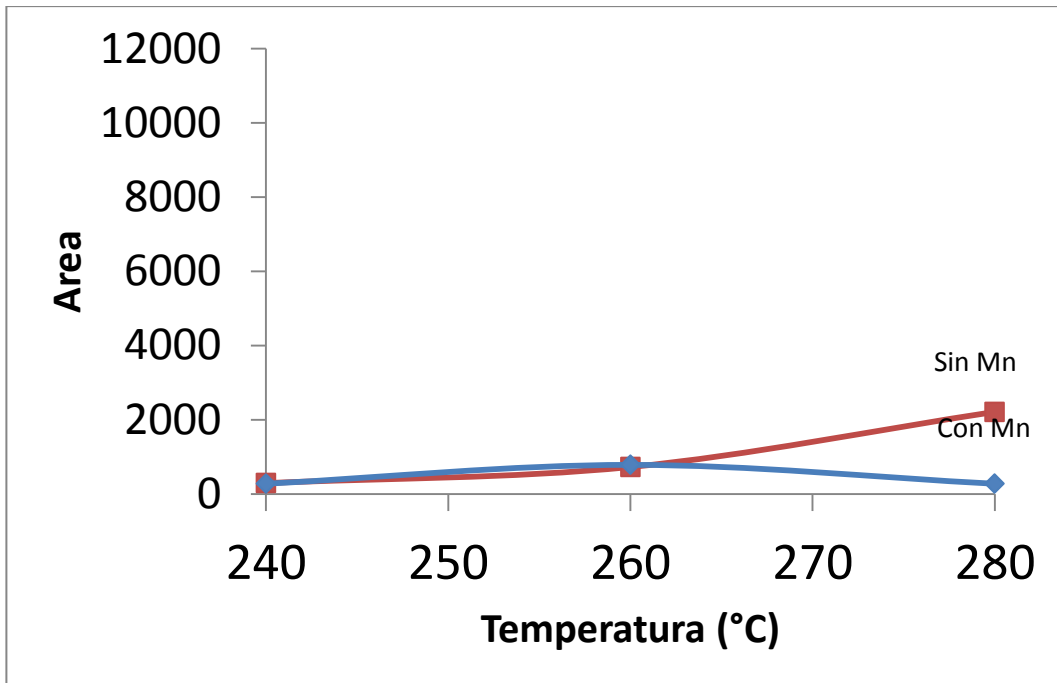


Figura 15. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 5% de Co.

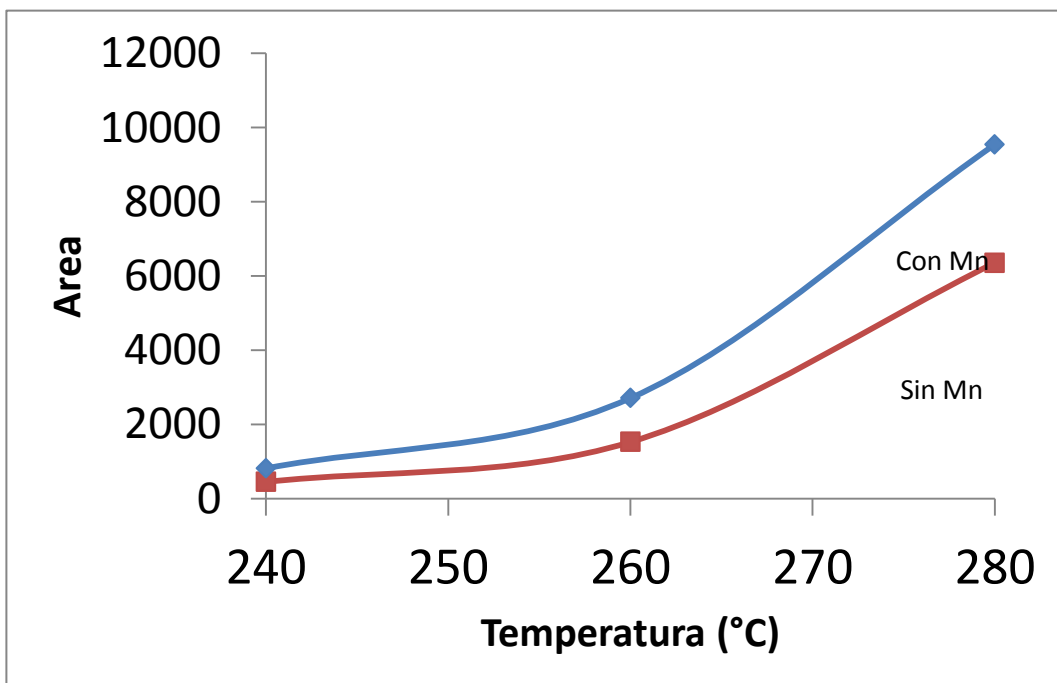


Figura 16. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 15% de Co.

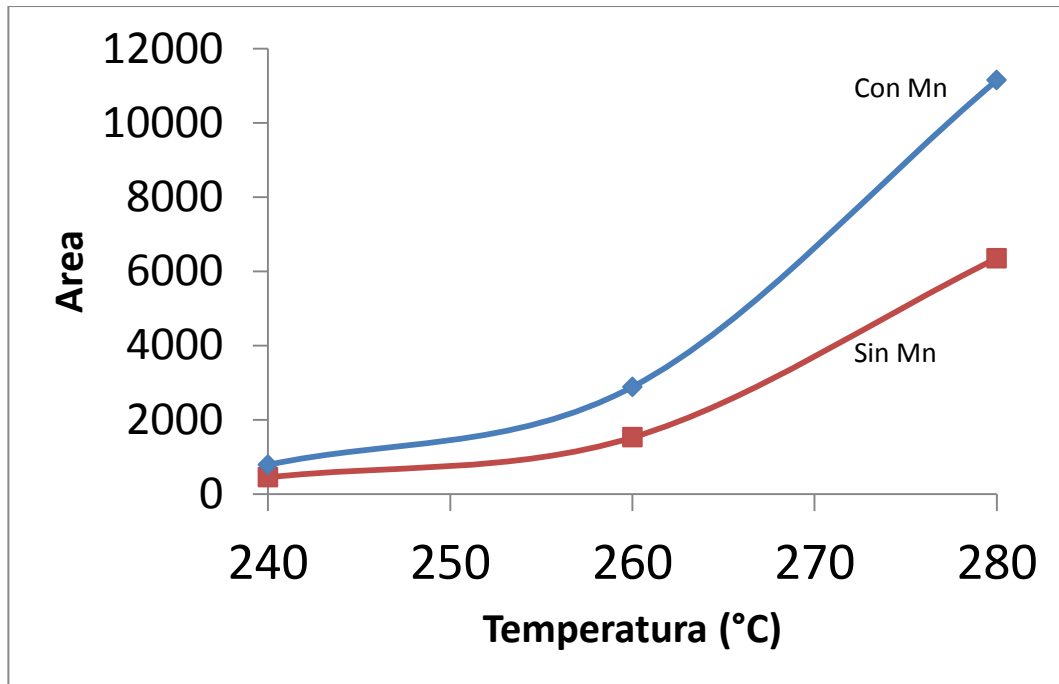


Figura 17. Pruebas de actividad para la producción de metano con los catalizadores con 25% de Co.

La fracción de compuestos de mayor interés práctico (gasolina y Diesel) es de C_{5+} a C_{12} . A fin de comparar el desempeño de los catalizadores hacia la fracción de productos de mayor interés se decidió tomar los hidrocarburos de 8 Carbonos como compuesto modelo. En las figuras Figura 18, Figura 19 y Figura 20 se muestra la selectividad hacia compuestos de cadena de 8 carbonos para los catalizadores con distinto contenido metálico. Se puede observar, que el Mn ayudó a tener una mayor selectividad hacia estos compuestos a la menor temperatura de estudio (240 °C). También se nota que el catalizador con 15% de Co tiene una mayor selectividad hacia los compuestos con cadenas de 8 carbonos respecto a la mostrada por el catalizador con 25% de Co. Esto se debe a que éstos últimos tienen una mayor afinidad hacia la producción de compuestos más pesados. El grado de promoción del Mn para la producción de C8 fue mayor en los catalizadores con 15% de Co, donde se obtuvo hasta un 26% de área cromatográfica, hecho que apunta a que se obtuvo mayor

selectividad para éstos compuestos. Fernando Morales et al. [17] hicieron estudios con un catalizador de Co soportado en TiO_2 , modificando dicho soporte con Mn, encontrando un incremento en la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga (C_{5+}) de 36.6 hasta 61.3%, a expensas de la selectividad hacia metano.

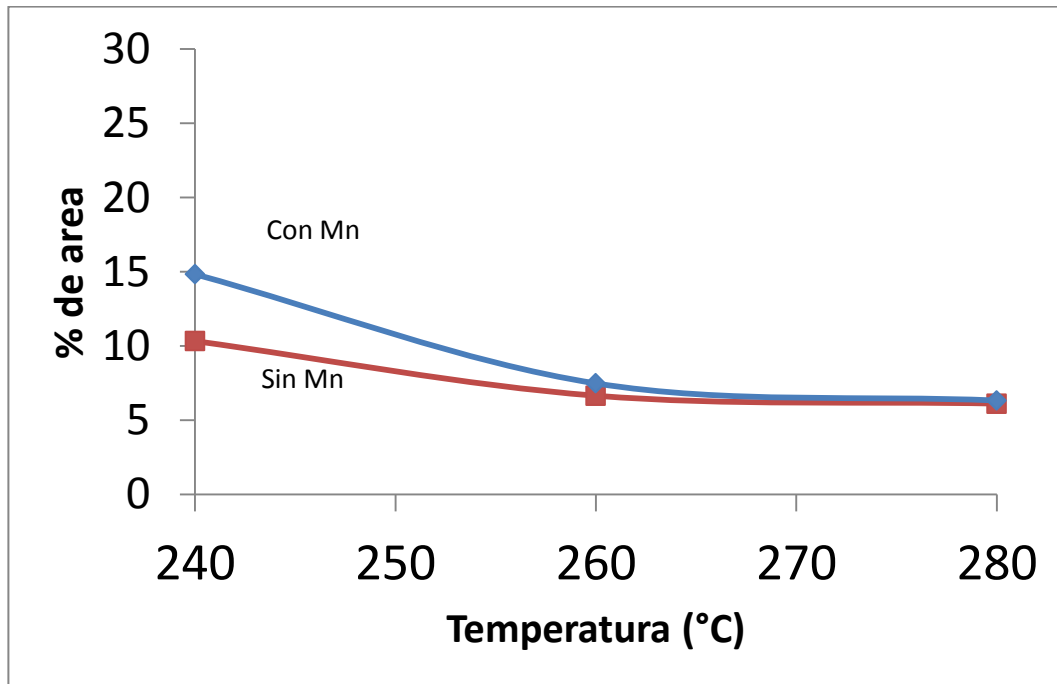


Figura 18. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 5% de Co.

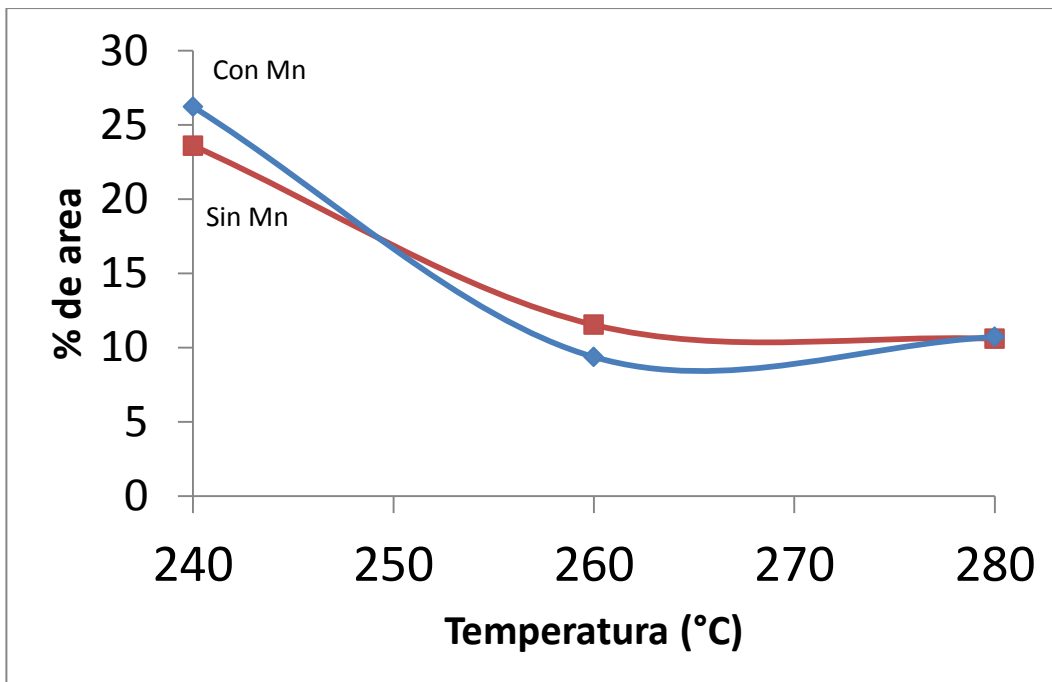


Figura 19. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 15% de Co.

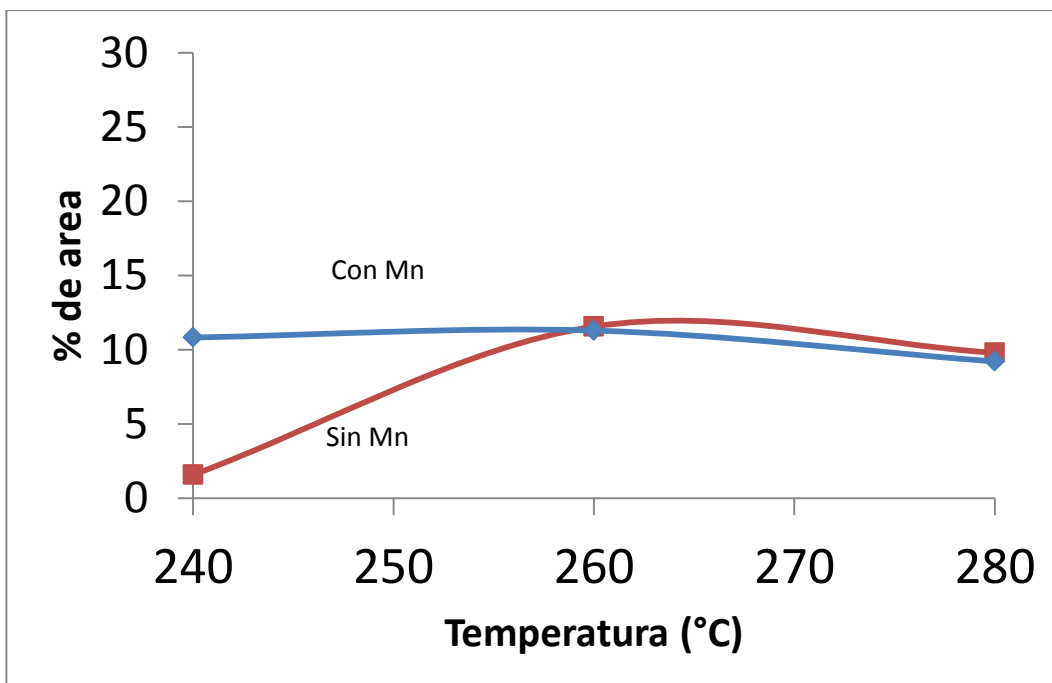


Figura 20. Pruebas de selectividad para la producción de compuestos de cadena de 8 carbonos con los catalizadores con 25% de Co.

4.2 Espectroscopia de Absorción Atómica de Flama

El análisis de la cantidad de Co en los catalizadores se muestra en la Tabla 2. El contenido de Co en los catalizadores no es el que se esperaba, ya que los catalizadores con 5, 15 y 25% en peso de Co presentaron diferencias en contenido metálico de 24, 27 y 34%, respectivamente. Esta diferencia puede deberse a que la solución precursora de nitrato de Co (II) se pudo haber impregnado en las paredes de los crisoles donde se llevó a cabo el método. Además, se nota que la diferencia obtenida incrementa con la cantidad de Co que se deseaba depositar. Esto se debe a que, en el catalizador con 5% de Co fue sintetizado con una sola impregnación. Los catalizadores con 15 y 25% fueron sintetizados con dos y tres impregnaciones, respectivamente, esto debido a que la solución de nitrato de Co (II) llenaba los poros del soporte, haciendo necesario un secado de 2 horas a 60 °C para eliminar el agua de la solución y hacer espacio en los poros del soporte.

Tabla 2. Contenido de Co de los catalizadores sintetizados

Muestra	%peso
HMS Mn 5 Co	3.8
HMS Mn 15 Co	10.9
HMS Mn 25 Co	16.5

Tabla 3. Contenido de Mn de los catalizadores sintetizados

Muestra	%peso
HMS Mn 5 Co	0.37
HMS Mn 15 Co	0.29
HMS Mn 25 Co	0.24

La Tabla 3 muestra los contenidos de Mn en los respectivos catalizadores. Se puede observar una diferencia entre la cantidad deseada de 0.4% en peso y lo obtenido en el análisis. Esto se debe a que las cantidades utilizadas del precursor de nitrato de Mn (II) fueron planeadas para obtener un 0.4% en peso para el soporte sin impregnar con Co.

4.3 Fisisorción de Nitrógeno

En la Figura 21 se encuentra la isoterma del soporte HMS que muestra la forma característica de las isotermas de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, lo que indica que se trata de un material con estructuras meso- y macro-porosas. Se puede observar que la desorción del nitrógeno fue rápida, lo cual indica que los poros no presentan muchas irregularidades, característica que facilita la difusión de los reactantes a través de éstos.

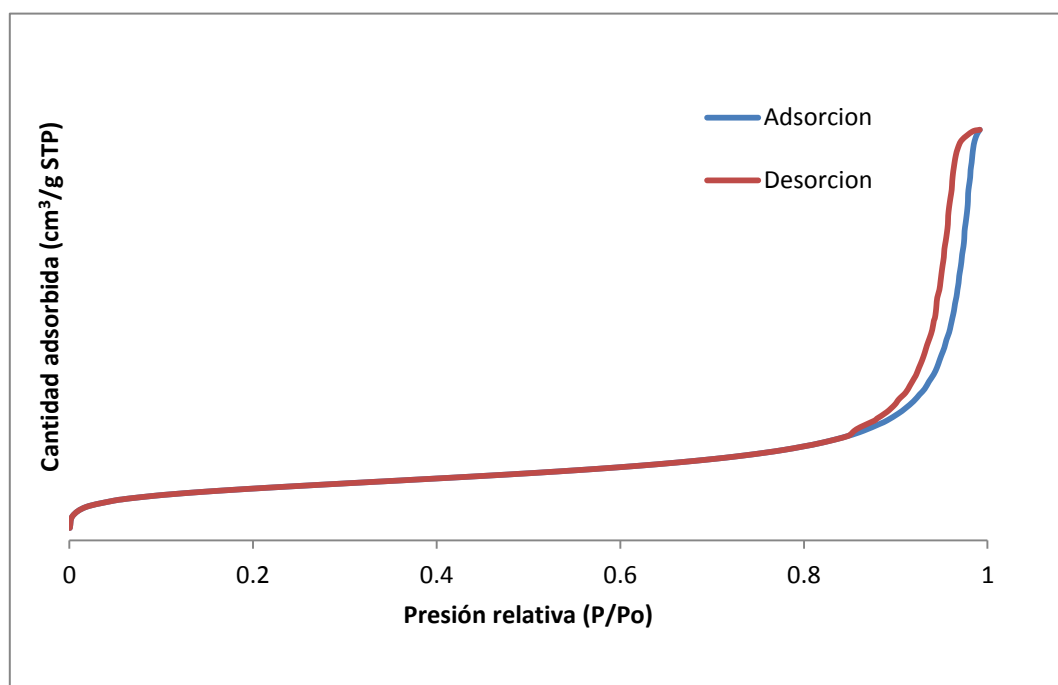


Figura 21. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ para la HMS

La Figura 22 muestra las isotermas de los soportes HMS cuando éste fue empastillado (HMS T) y después de que se le agregó el aditivo (HMS TA). Se puede observar, que, aunque se adsorbe una cantidad menor de N_2 , la forma de la isoterma sigue siendo tipo IV, lo cual sugiere que el soporte sigue siendo preponderantemente mesoporoso, a pesar del tratamiento de estabilización mecánica, tal como observaron A. Martínez, et al [19], al ver que la estructura de los soportes de SBA 15 se mantuvo después del tratamiento con el que prepararon sus catalizadores con Co. Al comparar estos materiales con los de la Figura 21, se puede ver que el proceso de adsorción-desorción del gas fue más lento, lo cual indica que al empastillar el soporte, se formaron irregularidades en los poros de este. Esto se pudo deber a que al empastillar, se haya provocado un colapso en los poros, haciendo que algunos se deformen y que incluso otros queden inaccesibles a las moléculas (cerrados) durante este tratamiento.

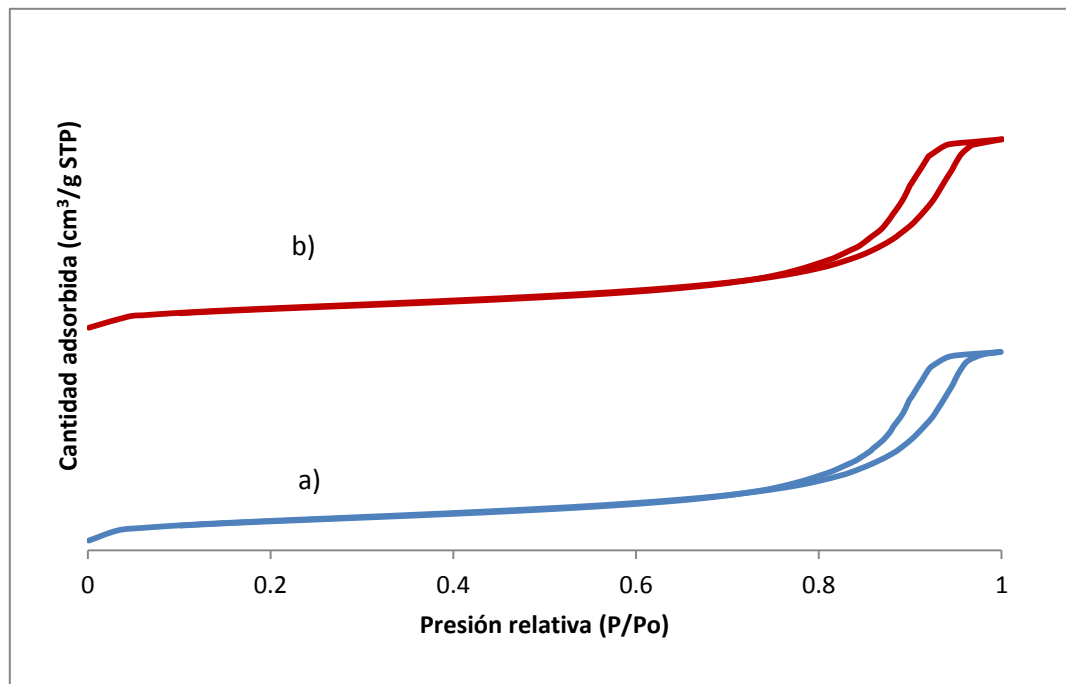


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para la a) HMS T y b) HMS TA

La Figura 23 muestra las isotermas de adsorción/desorción para los soportes HMS-Mn antes y después del tratamiento de estabilización. Se puede apreciar que las isotermas siguen siendo de tipo IV, lo cual indica que la incorporación del Mn no hizo cambios en la morfología del soporte y el proceso de estabilización provocó una disminución en la cantidad de N₂ adsorbida por el soporte, así como la deformación y taponamiento de los poros, de la misma manera en que sucedió con los soportes sin modificar.

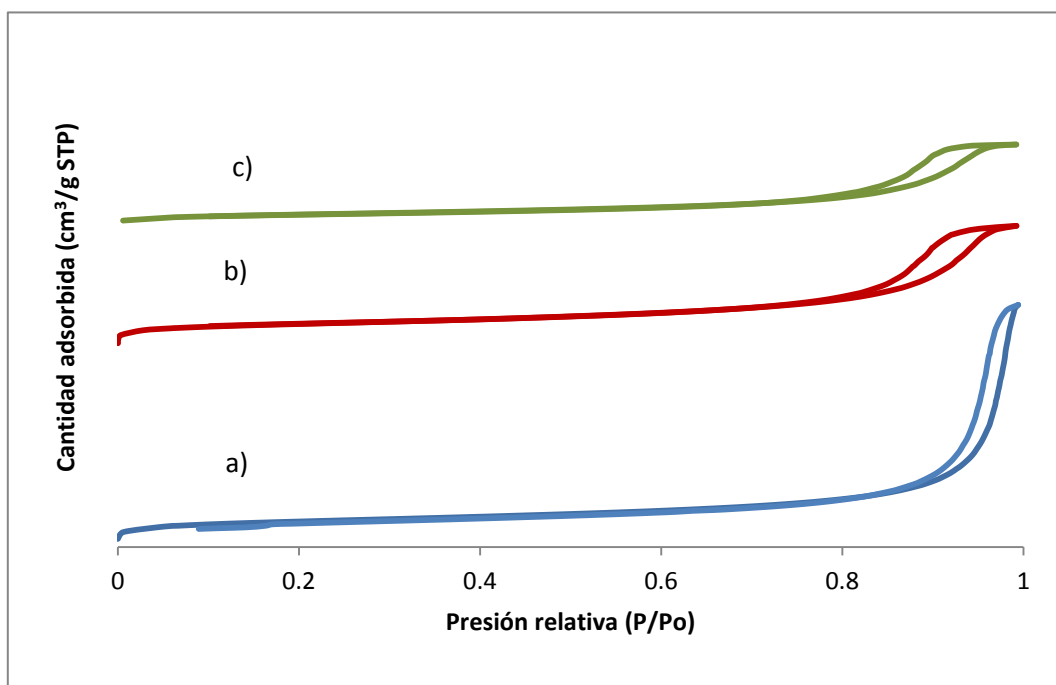


Figura 23. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ para la a) HMS Mn, b) HMS Mn T, y c) HMS Mn TA

En la Tabla 4 se reportan las propiedades texturales de los soportes con y sin Mn. Se puede apreciar que existe una disminución del 52% del área superficial, debida al tratamiento de estabilización mecánica. El tratamiento también disminuyó el volumen de poro y el diámetro de poro. Esto concuerda con la idea de la irregularidad de los poros provocada con el tratamiento de estabilización mecánica, donde se ejerció presión sobre el soporte para empastillarlo, reduciendo el tamaño de los poros de éste.

Por otro lado, se observó que al modificar el soporte con Mn, el tamaño de los poros se incrementó. Esto puede deberse a que el Mn sustituye a la sílice en algunos lugares de la red, incrementando así el tamaño de los poros, efecto que han observado otros investigadores [16].

Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes sintetizados.

Soporte	Area (m²/g)	Dp (nm)	Vp (cc/g)
HMS	512	14.3	1.04
HMS T	245	12.6	0.66
HMS TA	245	12.4	0.65
HMS Mn	434	15.2	1.03
HMS Mn T	394	11.9	0.79
HMS Mn TA	218	11.9	0.59

D_p= Diámetro de poro, V_p=Volumen de poro

La Tabla 5 presenta las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Se puede observar que el área superficial disminuye linealmente a medida que aumenta la cantidad de Co que se agrega al soporte. Martínez et al. [19] reportan también este efecto en su trabajo con catalizadores de cobalto soportados en la sílice SBA-15. Esta pérdida de área superficial podría ser explicada por varios factores, como el bloqueo parcial de los poros por las especies de óxidos de cobalto o que el impacto de la impregnación en la estructura ordenada del soporte mesoporoso pudo haber sido muy significativo [7].

En los catalizadores estabilizados mecánicamente, se pueden observar éstas disminuciones en las propiedades texturales de los catalizadores, así como la disminución del área debida a este tratamiento. Este fenómeno puede deberse a que el cobalto se está depositando mayoritariamente en los poros, lo cual reduce su tamaño al ser llenados por el metal.

En las Figura 24-Figura 26 se puede apreciar una disminución aproximada del 20% en el volumen y diámetro de poro al comparar los catalizadores sin Mn y los que tienen el soporte modificado con Mn, al compararlos con la misma cantidad de Co. Esto sugiere que el Mn ayuda a que las partículas de Co se depositen en los poros más que en la superficie exterior del soporte. Haifen Xiong et al. [9] reportan un efecto similar en un soporte de alúmina modificada con zirconio, atribuyendo a un posible bloqueo de los poros favorecido por la modificación en el soporte.

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Area (m²/g)		Dp (nm)		Vp (cc/g)	
	Polvo	R1	Polvo	R1	Polvo	R1
HMS 5Co	380.42	163.88	17.29	14.81	1.08	0.61
HMS Mn 5Co	414.15	171.86	15.07	12.86	0.96	0.53
HMS 15Co	293.71	149.86	16.9	15.06	0.90	0.56
HMS Mn 15Co	277.68	146.65	16.36	11.66	0.88	0.40
HMS 25Co	285.19	132.82	16.61	15.36	0.81	0.48
HMS Mn 25Co	216.16	133.10	16.27	12.42	0.68	0.40

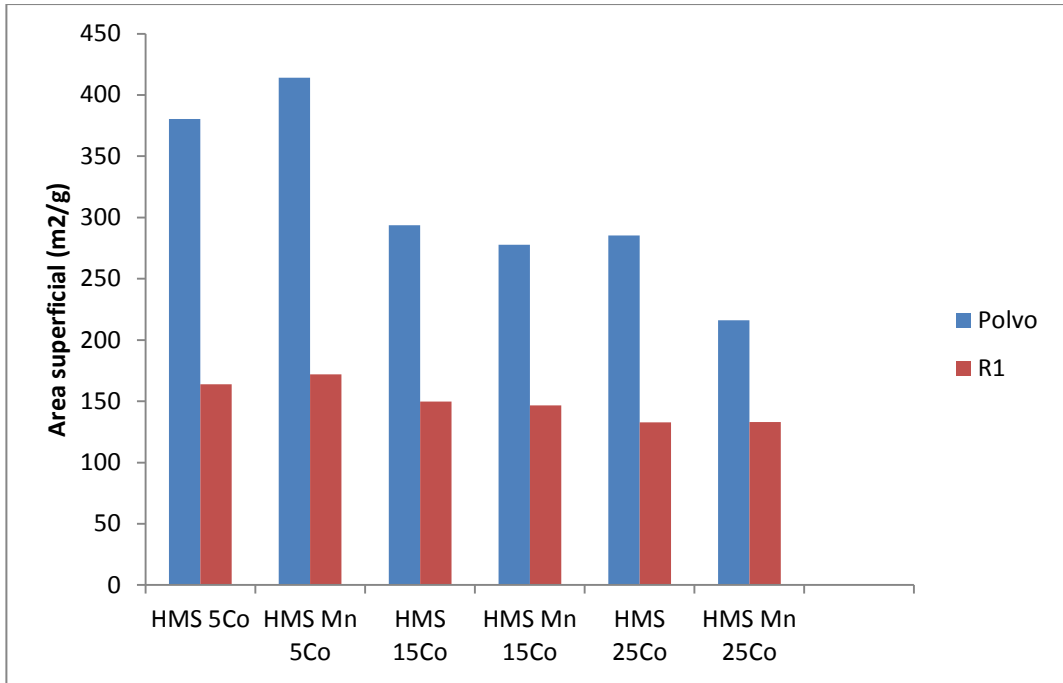


Figura 24. Áreas superficiales de los catalizadores sintetizados

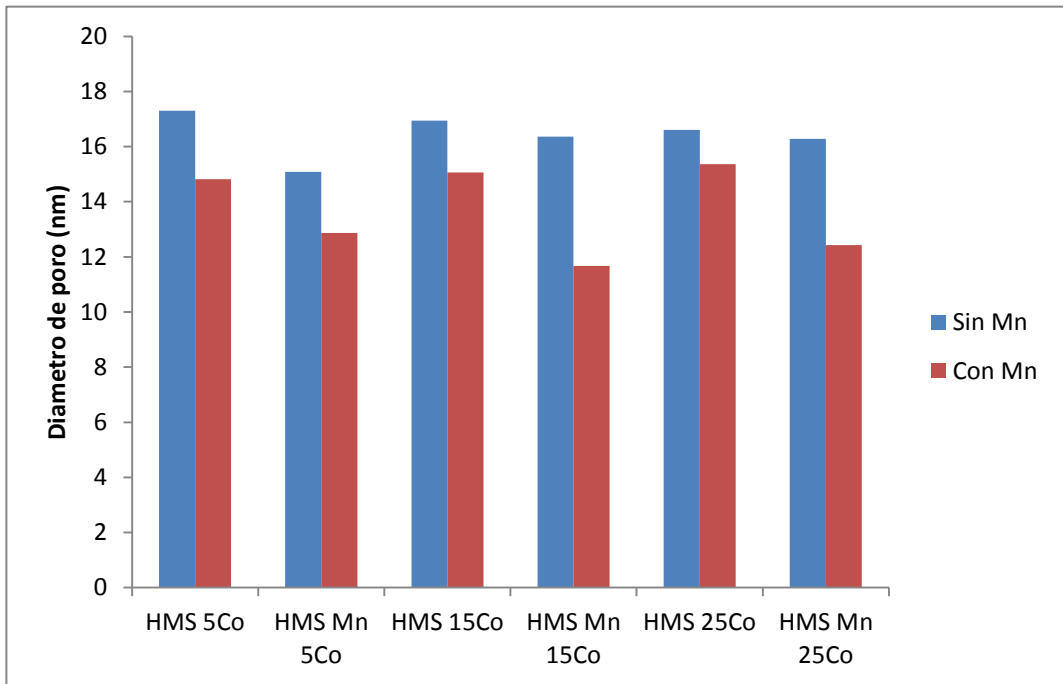


Figura 25. Diámetros de poro de los catalizadores sintetizados

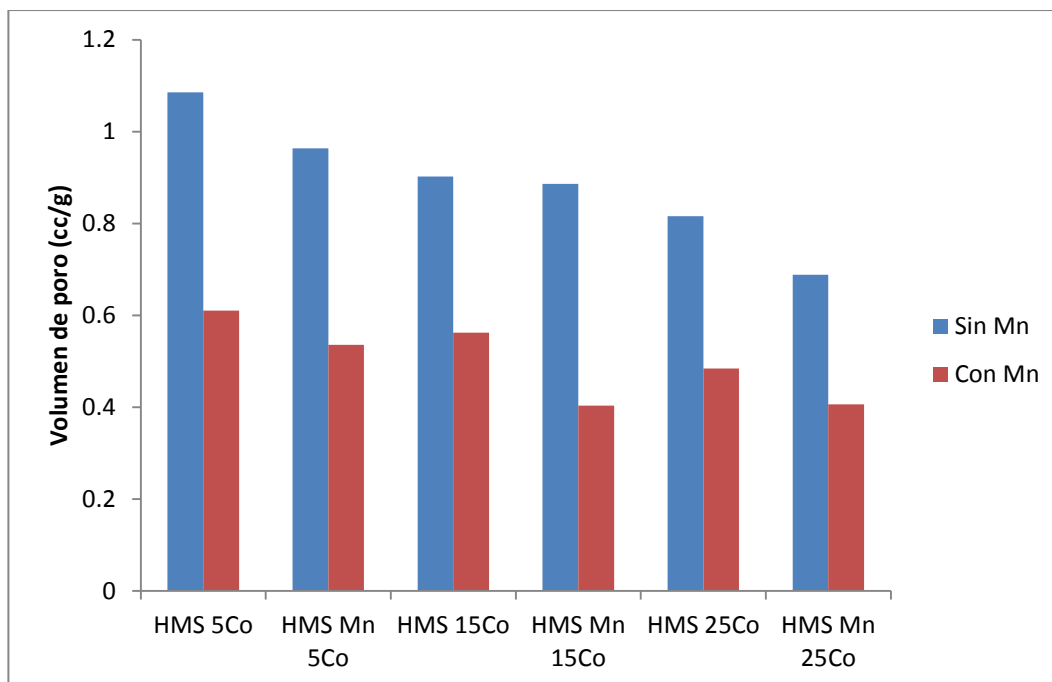


Figura 26. Volúmenes de poro de los materiales sintetizados

4.4 Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno

Los perfiles de TPR-H₂ para los catalizadores de Co/HMS y Co/HMS-Mn, se muestran en la Figura 27. Se pueden ver dos etapas de reducción para la especie Co₃O₄. La primera etapa ocurre a 280-350 °C y se ha asociado a la reducción de Co₃O₄ → CoO, mientras que la etapa posterior se asoció a la reducción CoO → Co⁰, entre 350-530°C [8]. Se puede observar para ambos casos, que si el impregnado es posterior al tratamiento de estabilización mecánica (Ruta 1) se favorece la formación de especies de óxido de Co más difíciles de reducir, como silicatos de Co formados por la reacción de especies tipo Co_xO_y altamente dispersadas, concordando con lo reportado por otros autores [7], quienes reportaron que para unos catalizadores con bajas cantidades de Co soportados en SBA y MCM-41, se presentaba la reducción de especies que interactuaban fuertemente con el soporte, ya que tenían una alta dispersión. La reducción de estas especies se puede inferir en el coleo de la señal de reducción entre 500 y 600 °C. Otros autores han reportado estas señales como especies que interactúan fuertemente con el soporte, formando

silicatos de cobalto [15]. Wei Chu et al. [20] reportaron que a partir de 200 °C se puede ver la señal de la reducción de residuos de nitrato de cobalto correspondiente a parte del precursor que no se eliminó durante el proceso de calcinación. El no ver estos picos de reducción en los perfiles de TPR nos indica que la calcinación de los catalizadores prácticamente eliminó los residuos del precursor favoreciendo la formación de la mezcla de óxidos Co_3O_4 .

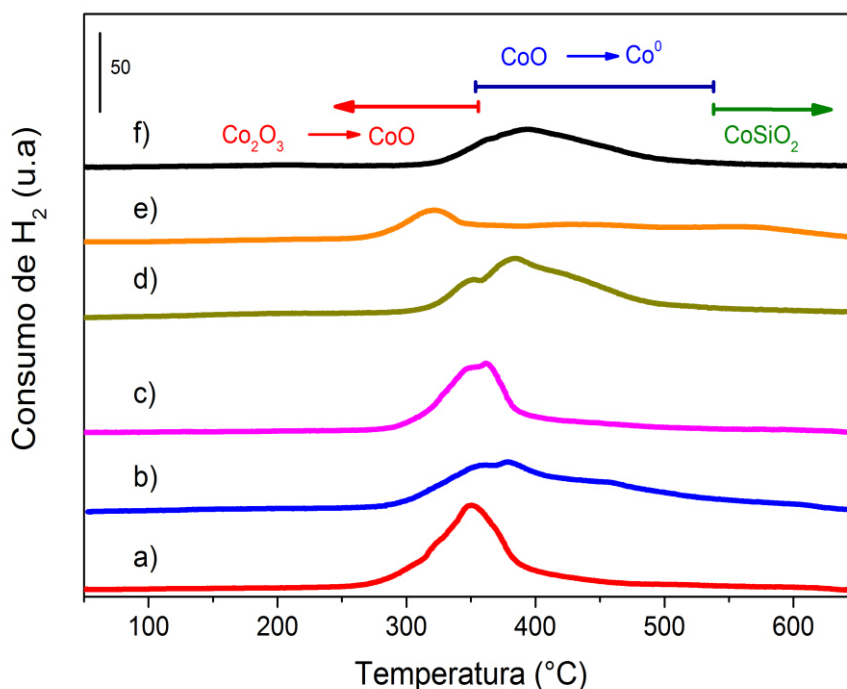


Figura 27. Perfiles de TPR- H_2 de catalizadores con 5% de Co a)Polvo, b)Ruta 1, c) Ruta 2, d) Polvo-Mn, e)Ruta 1-Mn, f)Ruta 2-Mn.

Las Figuras Figura 28 y Figura 29 muestran los perfiles de TPR para los catalizadores con 15 y 25% de Co que fueron tratados por medio de la Ruta 1. Se puede apreciar que los catalizadores con Mn presentan un hombro de reducción atribuido al paso de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ entre 280 y 350°C [18], mientras que las los sólidos sin Mn muestran este mismo hombro, pero de menor intensidad, lo cual sugiere la existencia de una menor cantidad de Co_3O_4 en los catalizadores sin Mn, información que contrasta con el trabajo de Esposito, et

al. [21], donde se observó que la incorporación de Mn disminuyó la cantidad de Co_3O_4 . Las pruebas de TPR muestran un coqueo en la señal de reducción de los 500°C , lo cual indica la presencia de especies de cobalto que se reducen con mayor dificultad, ya que interactúan más fuertemente con el soporte. Zola et al. [22] muestran en su trabajo que estas señales pueden ser de partículas pequeñas de los óxidos de Co localizadas dentro de los canales del soporte, lo cual dificulta su reducción. Otra hipótesis acerca de la existencia de los picos observados a partir de 500°C , es que los óxidos de cobalto que muestran esta señal están depositados muy adentro de los poros del soporte, lo cual lleva a una reducibilidad limitada por la difusión del agua formada por la reacción a través de los poros [23]. El análisis de fisisorción de N_2 (Sección 4.3) también apunta a que las partículas de Co se depositan en los poros del soporte.

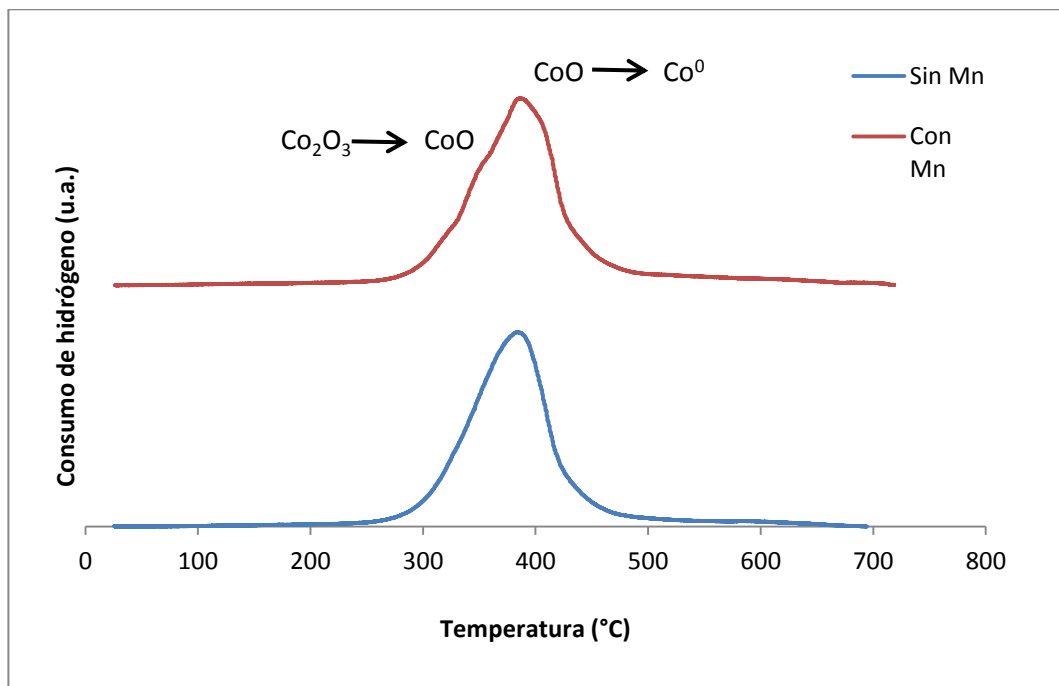


Figura 28. Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores con 15% en peso de cobalto

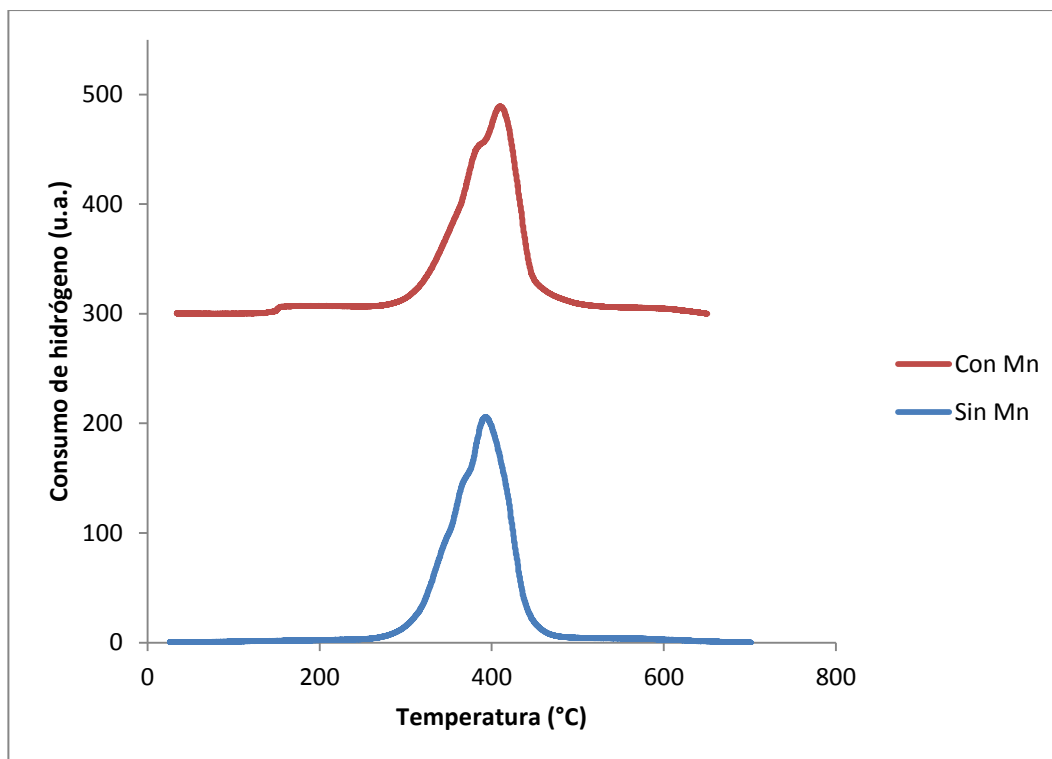
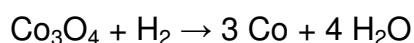


Figura 29. Perfiles de TPR-H₂ de los catalizadores con 25% en peso de cobalto.

Otro dato importante que proporciona el análisis de TPR-H₂, es el de la reducibilidad, la cual se determinó por medio de la siguiente relación

$$R = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ consumidos}}{\text{moles de } H_2 \text{ consumidos teóricamente}}$$

Donde los moles de H₂ consumido se calculan a partir del área de los picos de reducción obtenidos en relación con un estándar, y los moles de H₂ consumidos teóricamente se calcularon a partir de la estequiometría de la reacción de reducción del óxido de Co,



relacionada con la cantidad de átomos de Co, determinada por FAAS (Sección 4.2) y la masa del catalizador utilizada en la prueba de TPR-H₂ (30 mg).

El que el catalizador posea un factor de reducibilidad grande implica que existe un mayor porcentaje de partículas de óxido de Co que se reducen hasta su estado metálico para convertirse en un posible sitio activo para la reacción de SFT. De los porcentajes de reducibilidad se puede observar que una cantidad muy baja o casi nula de los óxidos queda sin reducir, lo cual es una de las ventajas de utilizar soportes de sílice sobre aquellos de alúmina (Al_2O_3) o titania (TiO_2), debido a que la sílice generalmente tiene una menor interacción con los óxidos de cobalto [24].

En la Figura 30 se pueden ver las diferencias en reducibilidad de los catalizadores sintetizados en función de las diferentes rutas de estabilización mecánica. Como era de esperarse, el catalizador en polvo obtuvo una reducibilidad mayor que los catalizadores sin tratar, esto debido a que estos catalizadores tienen una mayor área superficial y poros más regulares, lo cual facilita la reducción de las diferentes especies de óxidos de cobalto, ya que los poros irregulares dificultarían la difusión de los reactantes y productos a través de ellos. Los catalizadores sintetizados por la Ruta 1 presentaron una mayor reducibilidad en comparación con aquellos de la Ruta 2 (Figura 30), lo cual indica una mayor reducción de las especies de óxido de Co, y consecuentemente una mayor cantidad de sitios activos disponibles.

Por otra parte se observó de nuestros resultados de reducción que la reducibilidad del catalizador de la Ruta 2 disminuyó con la presencia del aditivo. Este comportamiento es esperado, pues el aditivo cubre al óxido metálico e inhibe de esta manera su interacción química con las moléculas de la fase gaseosa (i.e., H_2), además de que la interacción aditivo-óxido metálico favorece la formación de silicatos de Co derivado del contacto directo de estos compuestos en la superficie del soporte.

Otro punto a destacar es que los catalizadores sintetizados por medio de la Ruta 1 presentan una mayor reducibilidad que los que fueron hechos por la Ruta 2. Esto se debe a que, además de que las propiedades texturales de estos últimos catalizadores fueron disminuidas (ver Tabla 5), el aditivo probablemente

fue depositado sobre algunas de las especies de óxido de cobalto, inhabilitándolas para su posterior reducción. Esta información explica los resultados de las pruebas de actividad observada para los catalizadores con 5% de Co (Sección 4.1), ya que al tener menor cantidad de sitios activos (Co^0) se presenta una menor actividad.

En la Figura 30 se puede observar que todos los catalizadores presentan una menor reducibilidad cuando el soporte esta modificado con Mn. Esto puede deberse a que el Mn promueve que las especies de Co, además de dispersarse mejor [19], se depositen en los poros [9], lo cual dificultará más la reducción de dichas especies [22]. Este efecto también fue observado por Hinchiranan et al. [25], quienes modificaron un soporte de sílice con titania, obteniendo también una disminución en la reducibilidad de sus catalizadores de cobalto. Ellos atribuyeron la disminución de reducibilidad a que las partículas de Co de sus catalizadores tuvieron una menor interacción con sus soportes de TiO_2 .

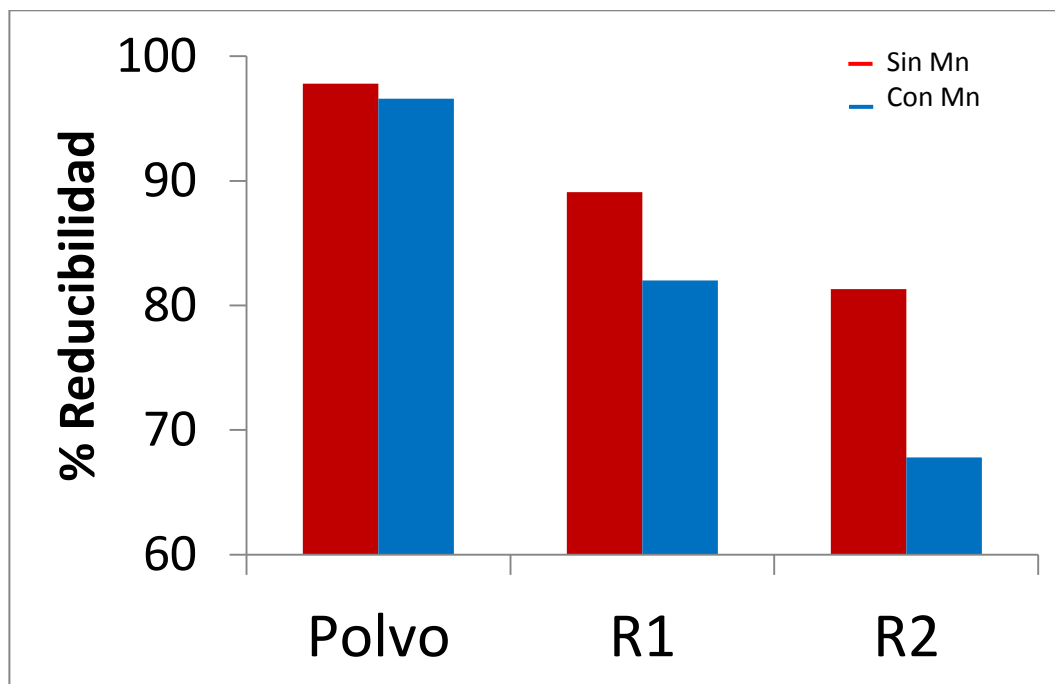


Figura 30. Reducibilidades de los catalizadores con 5% de Co sintetizados por las diferentes rutas de estabilización mecánica.

En la Figura 31 se reporta la reducibilidad de los catalizadores con diferente contenido de Co. Se puede observar que, al aumentar la cantidad de Co también se incrementa la reducibilidad de los óxidos depositados. Gary Jacobs et al. (2002) también observaron un efecto similar con los catalizadores que sintetizaron con soportes de alúmina y titania [18]. Sin embargo, la interacción Mn-Co no es tan fuerte, debido a la poca cantidad de Mn manejada, por lo que la reducibilidad no disminuyó en gran medida.

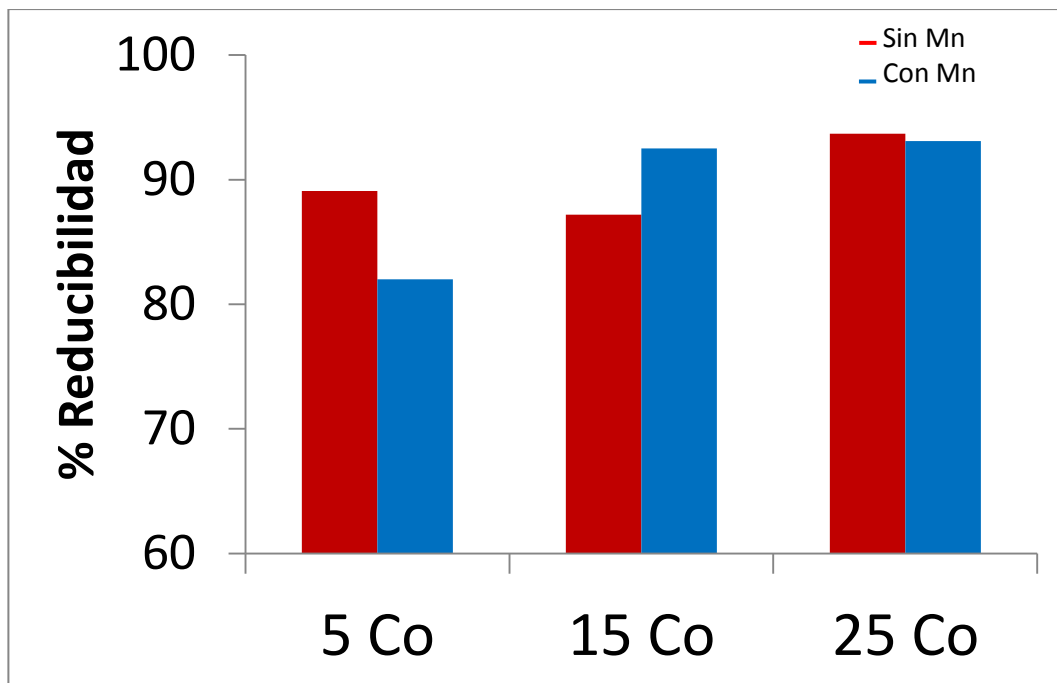


Figura 31. Comparación de las reducibilidades de los catalizadores en función de la cantidad de Co en el soporte.

4.5 Difracción de Rayos X

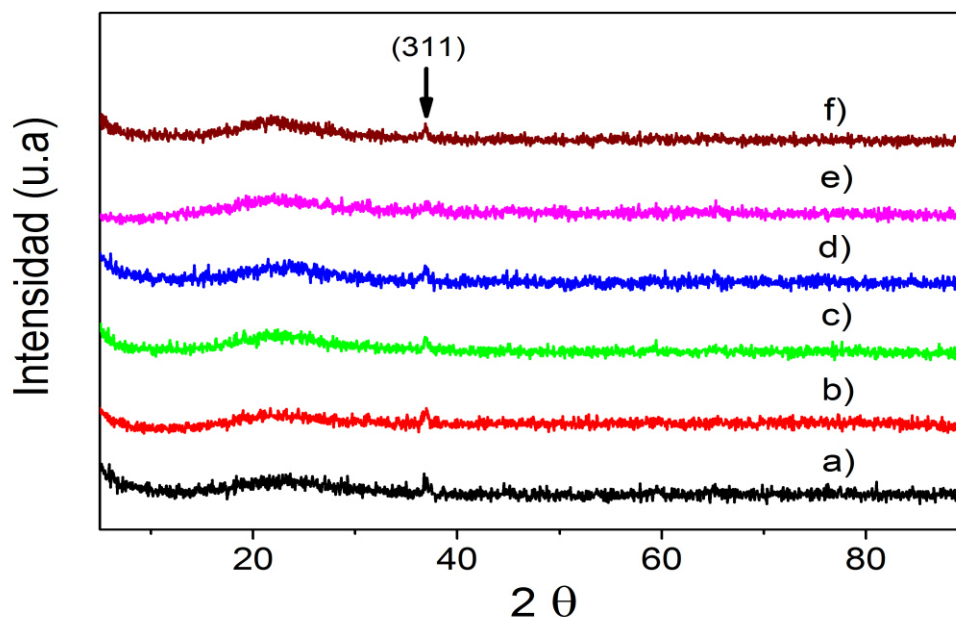


Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con 5% de Co a) Polvo sin Mn, b) Ruta 1 sin Mn, c) Ruta 2 sin Mn, d) Polvo-Mn, e) Ruta 1-Mn, f) Ruta 2-Mn

En la Figura 32 se muestran los difractogramas para los catalizadores con 5% de Co sin Mn y con Mn. Prácticamente no se observaron señales de óxidos cristalinos. Se observa en dicha figura un pico en $2\theta = 36.5^\circ$ el cual se asocia a la presencia de Co_3O_4 (311) [JCPDS]. La baja intensidad de este pico se atribuyó al elevado grado de dispersión del Co_3O_4 en la superficie [8], aunque también la baja intensidad del pico puede asociarse a la “baja” cantidad de óxido de cobalto, pues está en el umbral de las posibilidades de detección por esta técnica. Sin embargo, se observa que para los catalizadores sintetizados por la *Ruta 1* la intensidad de este pico es menor, debido a que la cantidad de esta fase cristalina es pequeña. Lo anterior está de acuerdo a lo reportado por Martínez et al. [8], quienes observaron que la intensidad del pico en $2\theta = 36.5^\circ$ se incrementó al aumentar la cantidad de Co_3O_4 en sus muestras. Sin embargo, Lira et al. [7] sugirieron que el hecho de que disminuya la señal

del pico de Co_3O_4 , se debe a la presencia de silicatos de cobalto amorfos que se forman por una fuerte interacción entre el Co y el soporte. De manera análoga, este fenómeno se podría deber a la formación de silicatos de Co por la interacción entre el metal y el aditivo de sílice. Esta explicación también concuerda con las reducciones que se vieron a temperaturas mayores a 500°C en el análisis de TPR (sección 4.4)

En la Figura 33 se presentan los difractogramas para los catalizadores con contenido de Co de 15 y 25%. Se puede apreciar que aparecen cuatro picos adicionales al observado en la Figura 32 (36.5°), los nuevos picos aparecen en 59.5° (511) y 65.4° (440). La aparición de estas señales indica que se está formando una mayor cantidad de estructuras cristalinas, pues está aumentando el tamaño de los cristales de los óxidos de Co.

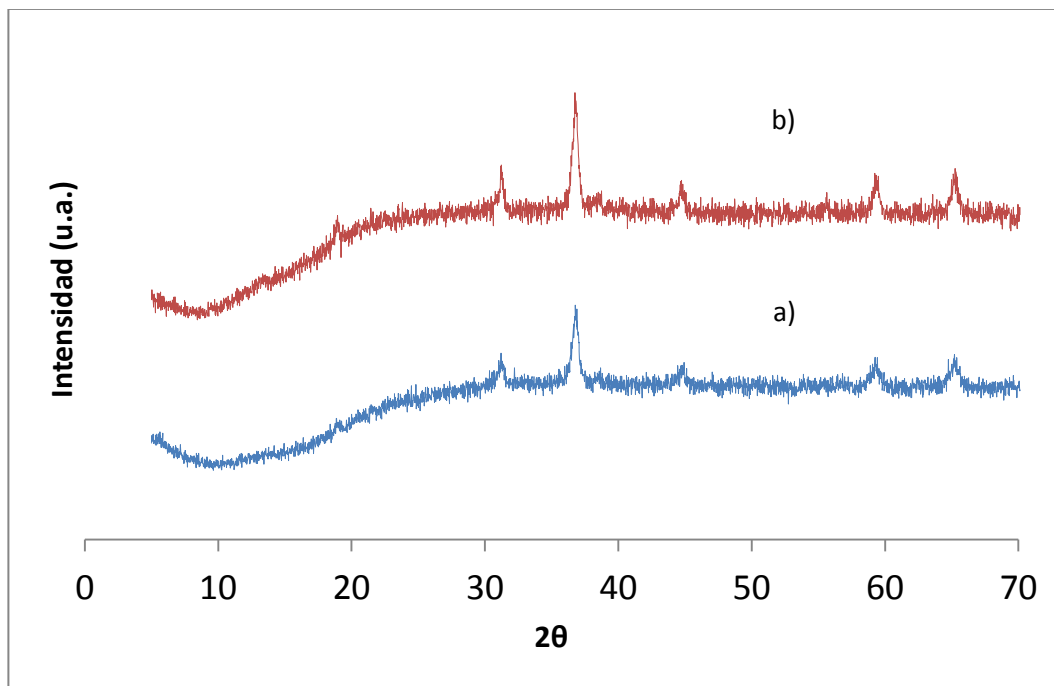


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con a) HMS-Mn con 15% Co y b) HMS-Mn con 25% Co.

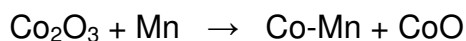
Se utilizó la ecuación de Scherrer para determinar los tamaños de cristalito de óxidos de cobalto, obteniendo que los catalizadores con 5, 15 y

25% de Co con Mn presentaron tamaños promedio de partícula de 13, 15 y 18 nm, respectivamente.

4.6 Espectroscopia UV-vis con Reflectancia Difusa

La Figura 34 muestra los espectros UV-vis de los catalizadores sintetizados. Se pueden observar dos bandas anchas que tienen sus máximos en las longitudes de onda de 500 nm y 720 nm, respectivamente. Estas bandas se han asignado a la transferencia de carga de los enlaces $O^{2-}-Co^{2+}$ y $O^{2-}-Co^{3+}$, respectivamente [15], lo cual comprueba la presencia de la especie de Co_3O_4 [26].

Se observa que el Mn promueve bandas de absorción de Co^{2+} (banda centrada en 500 nm) más definidas, lo cual sugiere que el Mn puede estar interactuando con el Co para formar la solución Co-Mn y fomentar la formación de CoO.



Esposito et al. [21] sugieren una idea contraria a este suceso. Ellos trabajaron con un sistema de Co en sílice, llegando a la conclusión de que una disminución de la señal de la banda de absorción de Co^{2+} significa que se están formando menor cantidad de compuestos con esta configuración.

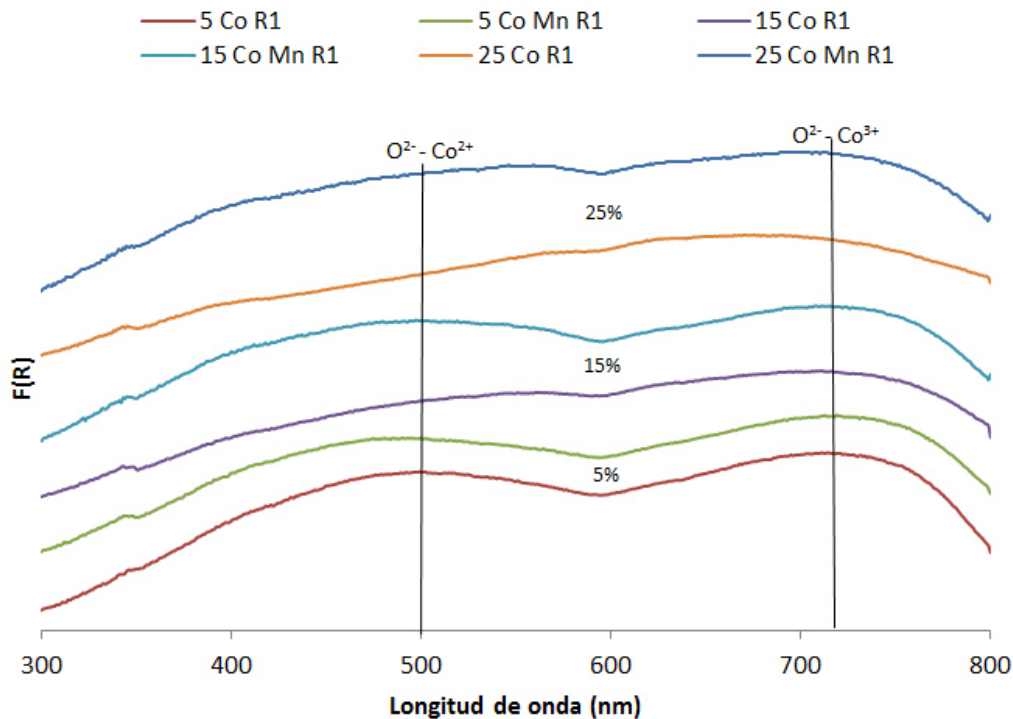


Figura 34. Espectros UV-vis de los catalizadores sintetizados.

5. Conclusiones

- A pesar de que al soporte modificado se le agregó un aditivo para su estabilización mecánica, y aunque el procedimiento de estabilización mecánica redujo el área superficial del soporte y modificó el tamaño y forma de los poros, los catalizadores presentaron actividad comparable al catalizador en polvo, indicando que la presencia del Mn promovió una mejor actividad por unidad de área.
- Del análisis de DRX y TPR se puede concluir que los catalizadores tienen una buena dispersión en las moléculas de óxido de cobalto, factor que benefició a la actividad de dichos catalizadores.
- Aunque el análisis de TPR mostró que el catalizador con 15% de Co soportado en HMS-Mn mostró una menor reducibilidad, éste catalizador tuvo una actividad comparable a los catalizadores con 25% de Co, indicando que con el 15% en peso de Co se alcanzó el límite de promoción como catalizador.

- La presencia de Mn tuvo un efecto positivo en la actividad de los catalizadores, contribuyendo en general a alcanzar el máximo de producción a una menor temperatura. Éste efecto se vio acentuado en las pruebas de reacción a alta presión, donde todos los máximos de producción se observaron a 240 °C. Como ejemplo, el catalizador con 15% de Co presentó mayor actividad hacia los hidrocarburos de cadena larga, mientras que en el catalizador con 25% de Co el Mn contribuyó a disminuir la temperatura de su máxima actividad.

6. Referencias

1. **Van Der Laan, Gerard P. and Beenackers.** Kinetics and Selectivity of the Fischer Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews*, 41:3, 255 – 318. 1999.
2. **M. Arabpour, M.R. Rahimpour , D. Iranshahi , S. Raeissi.** Evaluation of maximum gasoline production of Fischer-Tropsch synthesis reactions in GTL technology: A discretized approach. 2012.
3. **Centre for Catalysis Research, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town.** Thermodynamic and experimental aspects of ‘supercritical’ Fischer–Tropsch Synthesis. Rondebosch, South Africa : s.n., 2010.
4. **Vytnova, S. N. Khadzhiev and L. A.** The First Commercial Fischer–Tropsch Processes in Germany. Moscow, , Russia : Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 4 de October de 2007.
5. **A.M. Saib, D.J. Moodley , I.M. Ciobîca , M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht.** Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. 2010.
6. **A. L. Lapidus, O. L. Eliseev, M. V. Tsapkina, P. E. Davydov, and O. S. Belousova.** Influence of the Porous Structure of the Support on the Properties of Cobalt Catalysts for Hydrocarbon Synthesis from CO and H₂. *Kinetics and Catalysis*, Vol. 51, No. 5, pp. 731–735. 2010.
7. **Lira, Estephanía y y otros.** HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. *Journal of Molecular Catalysis*. 2008.
8. **Martínez, A. y Lopez , C.** Catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto soportado sobre sílices mesoporosas ordenadas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. UAM-Iztapalapa, D.F., México : s.n., 2003.

9. **Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin li.** Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis. Wuhan, China : s.n., 2005. Vol. 231, 145-151.
10. **Jocielys Jovelino Rodrigues, Gina Pecchi, Fabiano Andre Narciso Fernandes, Meiry Gl'aucia Freire Rodrigues.** Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. Campina Grande, Brazil : s.n., 2012. Vol. 21(2012), 722-728.
11. **Fernando Morales, Frank M.F. de Groot, Onno L.J. Gijzeman , Ad Mens, Odile Stephan, Bert M. Weckhuysen.** Mn promotion effects in Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS. Orsay cedex, France : s.n., 2004.
12. **H. Salazar C., A. Martínez H.** Evaluación catalítica a presión atmosférica de Co/HMS y Fe/HMS modificados con Mn para la reacción de Fischer-Tropsch. UANL, Facultad de Ciencias Químicas 2013, México : s.n., 2013.
13. **Aldoshin, V. I. Savchenko and S. M.** Development of Modern Gas and Oil Chemistry Processes Based on the Results of Fundamental Research in Chemical Physics. *Petroleum Chemistry*. 2010.
14. **Y. Ohtsuka, T. Arai, S. Takasaki, and N. Tsubouchi.** Fischer-Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction. *Energy & Fuels*. 2003.
15. **Andrei Y. Khodakov, Wei Chu and Pascal Fongarland.** Advances in the development of noble cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. Chengdu, China : s.n., 2006.
16. **Shrikant S. Bhoware, S. Shylesh, K. R. Kamble, A. P. Singh.** Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, Characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene. Maharashtra, India : s.n., 2006. Vol. 255, 123-130.
17. **Fernando Morales, Emiel de Smit, Frank M.F. de Groot, Tom Visser, Bert M. Weckhuysen.** Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. Netherlands : Journal of Catalysis , 2007. Vol. 246 , 91-99.
18. **Gary Jacobs, Tapan K. Das, Yongqing Zhang, Jinlin Li, Guillaume Racoillet, Burton H. Davis.** Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects. Kentucky : Applied Catalysis A, March 2002. Vol. 233, 263-281.
19. **Agustín Martínez, Carlos López, Francisco Márquez, Isabel Díaz.** Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. Valencia, España : s.n., 2003. Vol. 220, 486-499.

20. **Wie Chu, Petr A. Chernavskii, León Gengembre, Pascal Fongard and Andrei Y Khodakov.** Cobalt species in promoted cobalt-alumina- supported Fischer-Tropsch catalysts. Villeneuve d'Asca, Francia : s.n., 2007.
21. **Serena Esposito, Maria Turco, Gianquido Ramis, Giovanni Bagnasco, Pascuale Pernice, Concetta Pagliuca, Maria Bevilacqua, Antonio Aronne.** Cobalt-silicon mixed oxide nanocomposite by modified sol-gel method. 2007. Vol. 180, 12.
22. **Andreia S. Zola, Antonio M. F. Bidart, Adriano do C. Fraga, Carla E. Hori, Edurado F. Sousa-Aguiar, Pedro A. Arroyo.** Cobalt Supported on different zeolites for Fischer-Tropsch Synthesis. s.l. : Elsevier, 2007.
23. **Roberto Riva, Hans Miessner, Roberto Vitali, Gastone Del Piero.** Metal-support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂. San Donato, Italia : s.n., 1999.
24. **Dry, A. Steynberg and M.** Studies in Surface Science and Catalysis, Capítulo 7. 2004. Vol. 152, 9.
25. **Sukamon Hichiranan, Yi Zhang, Satoshi Nagamori, Tharapong Vitidsant, Noritatsu Tsubaki.** TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Toyama, Japón : s.n., 2008. Vol. 455.459, 89.
26. **Jean-Sébastien Girardon, Anatoly S. Lermontov, León Gengembre, Petr A. Chernavskii, Anne Griboval-Constant, Andrei Y. Khodakov.** Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of silica-supported Fischer-Tropsch catalysts. Moscow, Russia : s.n., 2005. Vol. 230, 339-352.