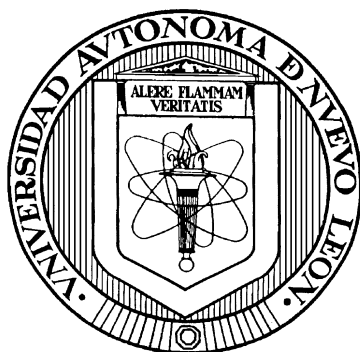


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN DE Co SOPORTADO SOBRE $HMS-Mn$ Y
 SiO_2-Mn EN LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH**

POR

HÉCTOR GERARDO SALAZAR CONTRERAS

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

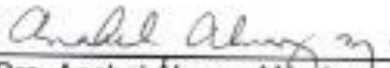
JUNIO, 2019

ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN DE Co SOPORTADO SOBRE HMS-Mn Y
SiO₂-Mn EN LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

Aprobación de la Tesis:



Dr. Ángel Martínez Hernández
PRESIDENTE



Dra. Anabel Álvarez Méndez
SECRETARIO (A)



Dr. Gerardo A. Flores Escamilla
VOCAL



Dr. José Julián Cano Gómez
VOCAL



Dra. Sara Núñez Correa
VOCAL



Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

RESUMEN

Héctor Gerardo Salazar Contreras Fecha de Graduación: Junio, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN DE Co SOPORTADO
SOBRE HMS-Mn Y SiO₂-Mn EN LA REACCIÓN DE
FISCHER-TROPSCH**

Número de páginas: 108

Candidato para el grado de Doctorado en
Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables

Área de Estudio: Catálisis Heterogénea, Ciencias Químicas

Propósito y Método del Estudio: El aumento incesante del consumo de combustibles líquidos derivados del petróleo ha puesto en riesgo la disponibilidad de los recursos fósiles y exige el estudio y desarrollo de procesos que permitan el cumplimiento de la demanda de combustibles. La reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch es un proceso que permite la obtención de hidrocarburos contenidos en los combustibles líquidos, e.g. gasolina y Diesel, y al ser una reacción catalítica, el estudio de distintos catalizadores y sus propiedades ha sido del interés de importantes grupos industriales y de investigación a nivel mundial. En este trabajo, sólidos silíceos con diferente contenido de Mn fueron preparados y empleados como soporte de catalizadores de Co en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch, para esclarecer el efecto de las interacciones Co-Mn en la actividad catalítica.

Contribuciones y Conclusiones: El método de preparación de los materiales SiO₂-x y HMS-x permitió la distribución uniforme del manganeso y su interacción con el cobalto. La presencia de Mn causó la dispersión de las partículas de óxido de Co en los catalizadores calcinados, lo que condujo a un menor tamaño de partícula. Los resultados de caracterización apuntan a que la interacción entre Mn y Co originó la formación de espinelas estables, limitando la formación de sitios activos de Co²⁺. No obstante, los catalizadores de Co promovidos con Mn presentaron un mejor desempeño catalítico, al mostrar mayor actividad en la reacción de SFT a una presión de 20 bar. Por otra parte, la estabilidad catalítica se vio favorecida en los catalizadores soportados HMS, indicando que la estructura del soporte representó un efecto importante durante la reacción.

FIRMA DEL ASESOR: _____



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Ángel Martínez, quien me dio la oportunidad de trabajar en este proyecto, así como por asesorarme durante todas las etapas del mismo.

Mi agradecimiento también está dirigido a los integrantes del comité tutorial, Dra. Anabel Álvarez, Dr. Gerardo Flores, Dr. Jacobo Ruiz, Dr. José Sánchez, Dr. Julián Cano por sus formidables aportaciones durante la realización de este trabajo.

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

A la Dra. Aracely Hernández, Dra. Laura Hinojosa y Dr. Jorge Guzmán Mar por permitirme el uso del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FCQ-UANL), así como por sus valiosos comentarios.

También quiero agradecer, en especial al Dr. Gustavo Fuentes, por su incondicional apoyo al haberme recibido en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. También agradezco a mis compañeros de laboratorio, Enrique, Gaby, Julio y Mara, por haberme apoyado durante esta estancia en la UAM-I. Al Ing. Ricardo Rosas por el apoyo con los análisis de difracción de rayos-X, en la misma institución.

A la Dra. Alicia Voix, del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la Universidad Nacional del Litoral en Santa Fé, Argentina, por su valiosa contribución en el uso de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

Al Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla, de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL, por su apoyo con los estudios de caracterización con espectroscopia Raman.

A la Dra. Sara Núñez por sus valiosos comentarios en la redacción de este trabajo y por aceptar la invitación para ser parte del jurado evaluador en la defensa de este trabajo.

Al Laboratorio de Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas por su apoyo en el análisis por cromatografía de gases.

A Eric y Víctor por el apoyo y compañía dentro del laboratorio.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme el uso de equipo y de sus instalaciones, además del valioso apoyo que se me ha brindado.

A mis padres y hermanos, que los llevo en el corazón.

A Olivia, que la amo con el alma (H₂O)

(Sin el apoyo de ustedes, no hubiera sido posible. Gracias.)

Con amor infinito, dedico este trabajo y mi vida a Fer y Pao.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
CAPITULO 1. INTRODUCCION.	13
1.1 Beneficios de la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch.	13
1.2 Descripción de la reacción de SFT.	17
1.3 Catalizadores utilizados en la reacción de SFT.	18
1.4 HMS como soporte de catalizadores de Co para la reacción de SFT.19
1.5 Promoción de catalizadores de Co con Mn para la reacción de SFT.22
1.6 Mecanismos de desactivación de catalizadores con base en Co.	24
1.7 Justificación.	27
CAPITULO 2. OBJETIVO GENERAL.28
2.1 Objetivos específicos.	28
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	30
3.1. Síntesis de HMS y SiO ₂ modificado con Mn (HMS-x y SiO ₂ -x).	30
3.2. Síntesis de catalizadores de Co soportado sobre HMS-x y SiO ₂ -x.	32
3.3. Caracterización de soportes y catalizadores.	32
3.4. Pruebas de reacción a presión atmosférica y a 20 bar.	34
CAPITULO 4. RESULTADOS.38
4.1 Caracterización.	38
4.1.1 Composición química y propiedades texturales.38
4.1.2 Difracción de rayos-X.	48
4.1.3 Espectroscopia Raman.	52
4.1.4 Espectroscopia UV-vis.	54
4.1.5 Reducción a temperatura programada con H ₂	64
4.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.	70
4.2 Pruebas catalíticas.75
4.2.1 Reacción de SFT a presión atmosférica.	75
4.2.2 Reacción de SFT a 20 bar.85
CONCLUSIONES.98
LITERATURA CITADA.100
APÉNDICE.	107

LISTA DE TABLAS

Página

1. Cantidad usada de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ para la preparación de los soportes HMS-x y SiO_2-x	31
2. Porcentaje en peso de Mn y Co en los soportes y catalizadores determinados por absorción atómica.	39
3. Propiedades texturales obtenidas de las isotermas de adsorción de N_2 de HMS-x, SiO_2-x y catalizadores de Co.	44
4. Propiedades estructurales de HMS modificado con diferente contenido de Mn.	49
5. Tamaño de partícula de Co_3O_4 soportado.	51
6. Relación de alturas de bandas de transición de catalizadores de Co.	59
7. Consumo de H_2 por etapa de reducción del Co_3O_4 y grado de reducción.	69
8. Datos obtenidos de XPS de los catalizadores Co/ SiO_2-x reducidos.	74
9. Datos utilizados para la normalización de la tasa de consumo de CO en la reacción de SFT a presión atmosférica y 220 °C.	78
10. Datos utilizados para la normalización de la tasa de consumo de CO en la reacción de SFT a 20 bar y después de 35 h con temperatura de horno en 320°C.	86
11. Datos de reacción de SFT a 20 bar, $H_2/CO=2$, $Sv=24$ nL/h* g_{cat}	92

LISTA DE FIGURAS

Página

1. Historial y estimación de cantidad de combustibles líquidos producidos y consumidos a nivel mundial, desde enero de 2013 a diciembre de 2019.	14
2. Historial de reservas probadas certificadas de hidrocarburos totales y de volumen de ventas de combustibles automotrices en México.	14
3. Etapas del proceso GTL.	16
4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ en soportes HMS-xy SiO ₂ -x.	41
5. Distribución de tamaño de poro en soportes HMS-x y SiO ₂ -x.	43
6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ en catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO ₂ -x.	46
7. Distribución de tamaño de poro en los catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO ₂ -x.	47
8. Patrones de difracción de rayos X en ángulo bajo de SiO ₂ (a), SiO ₂ -0.4 (b),HMS (c) y HMS-0.4 (d).	49
9. Patrones de difracción de rayos X en ángulo amplio de la espinela Co ₃ O ₄ como referencia y de los catalizadores de Co/HMS-x(A) y Co/SiO ₂ -x (B), con Mn/Co = (a) 0, (b) 0.04,(c) 0.08y (d) 0.15.	50
10. (A) Espectros Raman de soportes HMS-x y SiO ₂ -x: a) HMS, b) HMS-0.2, c) HMS-0.4, d) SiO ₂ y e) SiO ₂ -0.8. (B) Espectros Raman de Co/HMS-x y Co/SiO ₂ -x: a) Co/HMS, b) Co/HMS-0.2, c) Co/HMS-0.4, d) Co/SiO ₂ y e) Co/SiO ₂ -0.4, con x = %en peso de Mn.	53
11. Espectros UV-vis de los soportes (A) HMS-x y (B) SiO ₂ -x, con x=%de Mn en peso. a) HMS-0.2, b) HMS-0.4, c) HMS-0.8, d) SiO ₂ -0.2, e) SiO ₂ -0.4 y f) SiO ₂ -0.8.	55
12. Espectros UV-vis de los catalizadores (A) Co/HMS-x y (B) Co/SiO ₂ -x, con Mn/Co = (a) 0, (b) 0.04, (c) 0.08y (d) 0.15.	57
13. Espectros UV-vis durante reducción <i>in-situ</i> con H ₂ de los catalizadores (A) Co/HMS, (B) Co/HMS-0.4 y (C) Co/HMS-0.8.	62

14. Espectros UV-vis durante reducción con H ₂ <i>in-situ</i> de los catalizadores (A) Co/SiO ₂ , (B) Co/SiO ₂ -0.4 y (C) Co/SiO ₂ -0.8.	63
15. Reducción a temperatura programada con H ₂ del soporte SiO ₂ , SiO ₂ modificado con 0.8% en peso de Mn y SiO ₂ impregnado con 0.8% Mn en peso.	64
16. Reducción a temperatura programada con H ₂ de los catalizadores (A) Co/HMS-x y (B) Co/SiO ₂ -x, con Mn/Co = (a) 0, (b) 0.04, (c) 0.08 y(d) 0.15.	66
17. Espectros de XPS de Co2p _{3/2} presentes en los catalizadores Co/SiO ₂ -x reducidos, con x= % contenido en peso de Mn: a) Co/SiO ₂ , b) Co/SiO ₂ -0.2, c) Co/SiO ₂ -0.4 y d) Co/SiO ₂ -0.8.	72
18. Tasa de consumo de CO de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x a presión atmosférica en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.	76
19. Tasa de consumo de CO de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x normalizada porgramos de Co reducido a presión atmosférica, en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.	79
20. Selectividad de CH ₄ e hidrocarburos C ₅₊ obtenidos en la reacción SFT de los catalizadores de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x a presión atmosférica en función del contenido de Mn.	81
21. Relación de olefinas respecto a parafinas en los productos de la SFT de los catalizadores de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x a presión atmosférica en función del contenido de Mn.	82
22. Rendimiento del consumo de CO para la formación de los hidrocarburos C ₅₊ en la SFT de los catalizadores de Co/SiO ₂ -x a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.	84
23. Tasa de consumo de CO de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x normalizada porgramos de Co reducido obtenida a 20 bar, en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.	87
24. (A) Selectividad de CH ₄ e hidrocarburos C ₅₊ e (B) hidrocarburos C ₂ -C ₄ obtenidos en la reacción SFT de los catalizadores Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x a 20 bar, en función del contenido de Mn.	89
25. Relación de olefinas respecto a parafinas en los productos de la SFT de los catalizadores de Co/SiO ₂ -x y Co/HMS-x obtenida a 20 bar en función del contenido de Mn.	90

26. Composición de hidrocarburos correspondiente a los productos líquidos obtenidos en las pruebas de reacción de SFT a 20 bar. A) Co/SiO ₂ -x y B) Co/HMS-x.96
27. Conversión de CO evaluado durante el tiempo de reacción de SFT para A) Co/SiO ₂ -x y B) Co/HMS-x. Presión de reacción = 20 bar, relación v/v de H ₂ /CO=2, Velocidad espacial = 24 nL/h*g _{cat}97

NOMENCLATURA

SFT	Síntesis de Fischer-Tropsch
GTL	Gas to Liquid
Co	Cobalto
Fe	Hierro
Ru	Rutenio
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
SBA-15	Santa Barbara Amorphous No. 15
DRX	Difracción de rayos-X
UV-vis	Ultravioleta-visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
RTP-H ₂	Reducción a temperatura programada en presencia de H ₂
TOS	Time of stream
n_{CO}^{ent}	Moles de CO alimentados al reactor
$X_{CO}^{1\text{ bar}}$	Conversión de CO a presión de 1 bar
m_{Co}^{red}	Masa de Co reducido en el catalizador, g.
v_i	Coeficiente estequiométrico del compuesto i
C_i	Concentración del compuesto i , mol/L
C_{CO}^0	Concentración de CO en la alimentación al reactor, mol/L
$n_{CO}^{alimentado\ en\ TOS}$	Moles de CO alimentados durante el tiempo de reacción
$X_{CO}^{20\text{ bar}}$	Conversión de CO a presión de 20 bar
$n_{CO}^{saliente\ en\ TOS}$	Moles de CO que salen del reactor durante el tiempo de reacción

$S_{CH_4}^{1 \text{ bar}}$	Selectividad hacia CH_4 a 1 bar de presión
$S_{C_2-C_4}^{1 \text{ bar}}$	Selectividad hacia hidrocarburos que contienen de 2 a 4 átomos de C, a 1 bar de presión
$S_{C_{5+}}^{1 \text{ bar}}$	Selectividad hacia hidrocarburos que contienen 5 o más átomos de C, a 1 bar de presión
$S_i^{20 \text{ bar}}$	Selectividad hacia hidrocarburos que contienen i cantidad de átomos de C, a 20 bar de presión
Q_{TOS}^{sal}	Flujo volumétrico en el efluente del reactor durante el tiempo de reacción
n_{TOS}^{ent}	Moles totales alimentados al reactor durante el tiempo de reacción
O/P	Relación de olefinas respecto a parafinas en los productos

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Beneficios de la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch

El 80% de la energía producida a nivel mundial tiene su origen en los recursos fósiles y el desarrollo poblacional e industrial en años recientes han sido las principales causas de la creciente demanda de estos recursos. De acuerdo con datos publicados en marzo de 2018 por la U.S. Energy Information Administration [1, 2], a nivel mundial se ha registrado un alza en la producción y en el consumo de combustibles líquidos derivados del petróleo (Figura 1), estimando un aumento del 7% hacia el año 2030 en ambos rubros. Sin embargo, se debe resaltar que al ser un recurso no renovable, el número de reservas probadas disminuirá de manera importante durante los próximos años. En el caso de México, el Sistema de Información de Energía [3, 4] reportó una tendencia negativa en el número de reservas probadas certificadas de hidrocarburos totales, en contraste con mayores volúmenes de ventas de productos petrolíferos como por ejemplo, los combustibles líquidos para vehículos automotores (Figura 2).

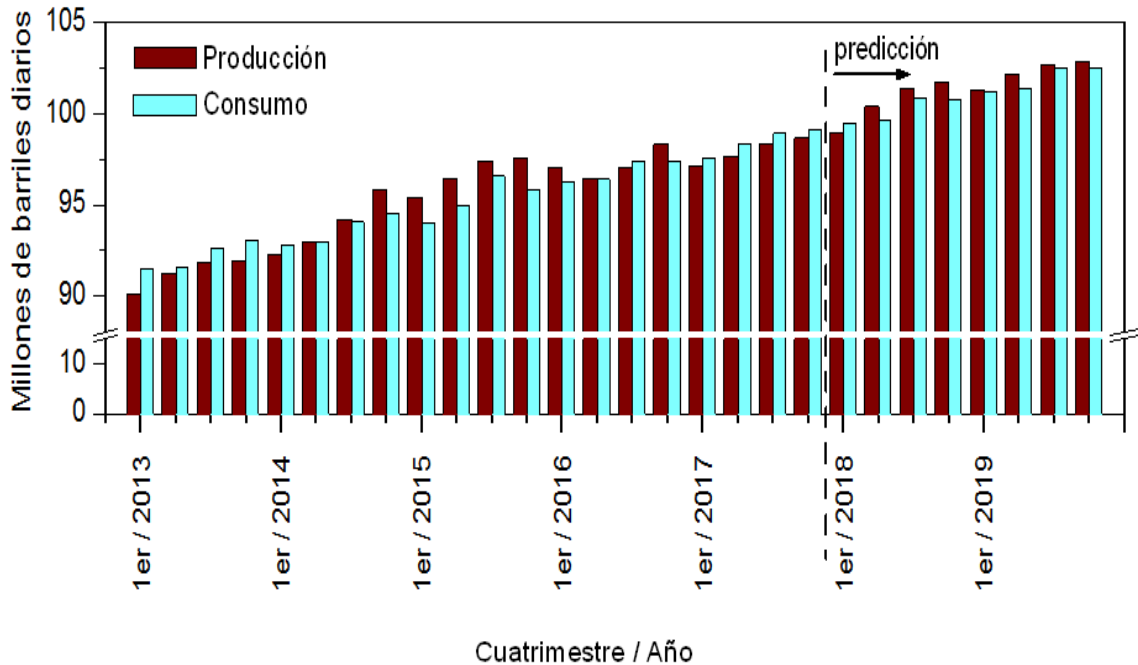


Figura 1. Historial y estimación de cantidad de combustibles líquidos producidos y consumidos a nivel mundial, desde enero de 2013 a diciembre de 2019 (U.S. Energy Information Agency; marzo 2018)[1, 2].

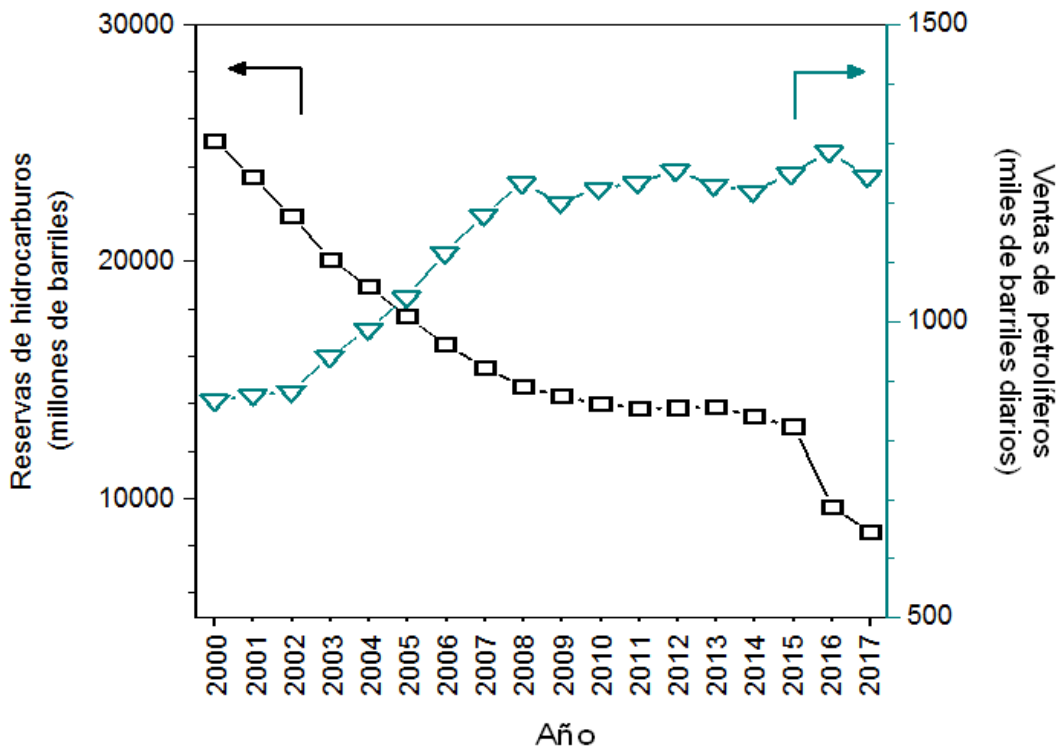


Figura 2. Historial de reservas probadas certificadas de hidrocarburos totales y de volumen de ventas de combustibles automotrices en México (Sistema de Información de Energía de México; marzo de 2018)[3, 4].

Esta creciente demanda del consumo de combustibles líquidos utilizados para la transportación, ha generado preocupación debido a su inminente escasez en los próximos años y sobre todo, por los efectos que su uso ha dejado sobre el medio ambiente. Entre las alternativas al petróleo, se encuentra el proceso de Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT), que consiste en la hidrogenación de monóxido de carbono en presencia de un catalizador y permite la formación de cadenas de hidrocarburos contenidos en combustibles líquidos utilizados en la actualidad. Iglesia[5] describió a la reacción de SFT como un “*proceso de polimerización catalítica superficial, que utiliza monómeros CH_x formados por la hidrogenación de moléculas de CO adsorbidas, que conducen a la producción de hidrocarburos en un amplio intervalo de longitud de cadena*”. La reacción de SFT forma parte de la secuencia del proceso conocido como *Gas-a-Líquido* (GTL, por sus siglas en inglés). En la Figura 3 se muestra de manera general el esquema representativo del proceso GTL, que inicia con la oxidación de CH_4 para la formación de CO e H_2 y continúa con la alimentación de estos compuestos a la reacción de SFT, consiguiendo finalmente una mezcla de hidrocarburos (conocida como petróleo sintético o *syn-oil*), de la que pueden ser extraídos productos tales como gasolina, turbosina o Diesel, por mencionar algunos mediante procesos de refinación[6, 7]. Actualmente, la planta productora de petróleo sintético más grande del mundo está localizada en Qatar y su capacidad de producción es de 140,000 barriles diarios de compuestos derivados directamente del proceso GTL[8].

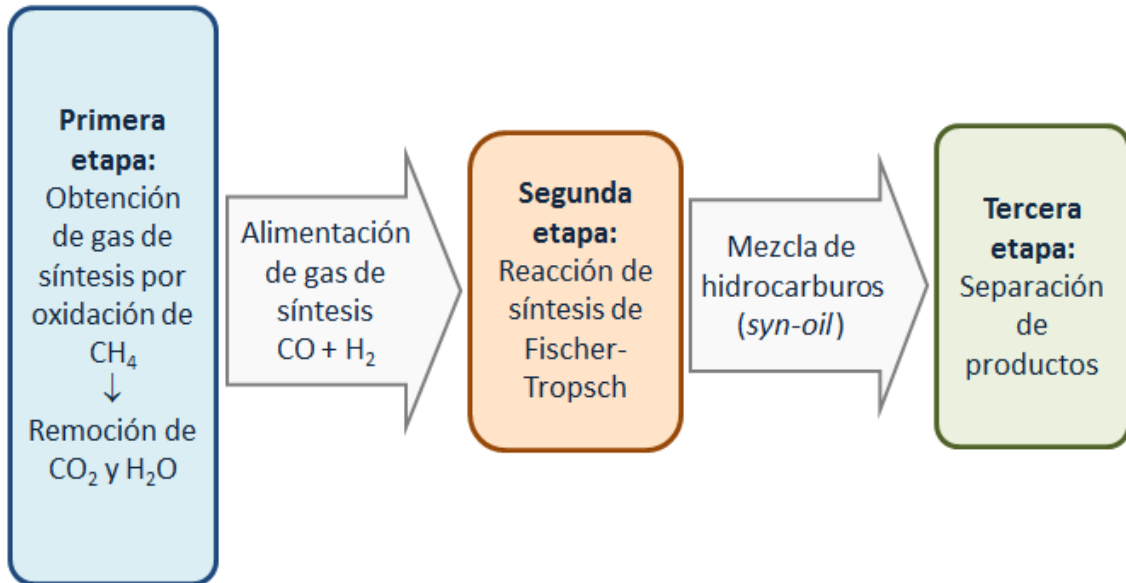
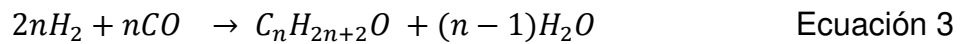
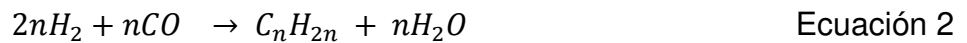
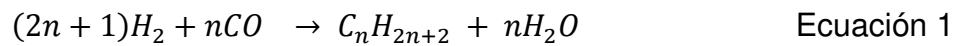


Figura 3. Etapas del proceso GTL (*Shell Global, Gas-to-Liquid*; Marzo, 2018).

La reacción de SFT representa ventajas importantes que favorecen la conservación del medio ambiente, ya que los gases reactantes pueden ser generados a partir del procesamiento de fuentes ricas de CH_4 como la biomasa[9], además de que su aplicación directa en la extracción de petróleo conduciría a la disminución de los cerca de 140 mil millones de m^3 de gas natural quemados anualmente a nivel mundial [10], al aprovechar este recurso para la producción de compuestos de mayor valor. Lo anterior figura la aminoración al impacto ambiental y económico, al utilizar fuentes de materia prima renovables y amigables a los ecosistemas, así como al favorecer el uso eficiente de los recursos.

1.2 Descripción de la reacción de SFT

Como se mencionó anteriormente, de la reacción de SFT se obtiene una amplia gama de hidrocarburos, principalmente compuestos parafínicos, olefinas y alcoholes, además de agua. Las ecuaciones 1-3 muestran la estequiometría de las reacciones de formación de hidrocarburos a partir de la mezcla del gas de síntesis[11]:



Las ecuaciones 1 y 2 son descritas como las reacciones principales del proceso SFT y corresponden a la formación de parafinas y olefinas, respectivamente. El grado en que se presenta la formación de estos compuestos está en función de las condiciones de operación, tales como la relación de alimentación de los reactantes, el flujo de alimentación, la temperatura y presión del reactor, así como de las características del catalizador utilizado. En general, ha sido observado que tanto la conversión de CO como la formación de hidrocarburos de elevado peso molecular son favorecidas en condiciones de presión elevada, lo cual permite mayor concentración de CO reactante en la superficie catalítica[12-14]. Así mismo, está reportado que la producción de hidrocarburos parafínicos de elevado peso molecular (Ecuación 1) es superior en el intervalo de temperatura de 200 a 240°C y con una relación de alimentación de reactantes de aproximadamente

dos moles de H₂ por cada mol de CO[15]. No obstante, existen reacciones secundarias consideradas como no deseadas, entre las que se encuentran[11]:



La Ecuación 4 es conocida como reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés) y ocurre cuando existe una descompensación en la cantidad de H₂ alimentado al sistema de reacción, ocasionando que el vapor de agua producido en la reacción SFT sea consumido por uno de los reactantes (CO), lo que conlleva a la posible desactivación del catalizador por oxidación y disminución del rendimiento de la formación de los hidrocarburos deseados[15]. Mientras tanto, las Ecuaciones 5 y 6 pueden ser consideradas como reacciones que causan la desactivación de los catalizadores debido a la formación de carburos metálicos o coque que bloquean el paso de los gases reactantes hacia los sitios activos del catalizador.

1.3 Catalizadores utilizados en la reacción de SFT

Los metales de transición Co, Fe y Ru son comúnmente utilizados como catalizadores en la reacción de SFT[11, 15, 16]. El Ru ha sido señalado como un elemento que presenta óptimas propiedades catalíticas, entre las que se encuentran elevada actividad y selectividad hacia la formación de hidrocarburos

pesados, además de una alta resistencia a algunos mecanismos de desactivación, como oxidación y sinterización [15, 17], sin embargo su aplicación es limitada debido a que su costo es superior en comparación con los metales Fe y Co. Por tanto, su estudio se ha acotado a su uso como promotor en catalizadores, donde se ha mostrado que la adición de pequeñas cantidades de este metal promueve una mayor actividad y selectividad hacia los hidrocarburos de elevado peso molecular [18].

Los catalizadores preparados a base de Fe en la reacción de SFT resultan en elevada selectividad hacia compuestos olefínicos y oxigenados, sin embargo son activos hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua y tienden a la oxidación de las especies activas, lo que representa una desventaja en la producción de hidrocarburos de elevado peso molecular [15, 19]. Por otra parte, el interés por el uso de catalizadores de Co en la reacción de SFT es cada vez mayor, puesto que representan elevada actividad y formación de hidrocarburos parafínicos lineales de 5 o más carbonos (C_{5+}), así como mayor resistencia a la oxidación por su baja tendencia a la reacción de desplazamiento de gas de agua [15, 20].

1.4 HMS como soporte de catalizadores de Co para la reacción de SFT

Con el propósito de amplificar la función de las propiedades catalíticas del Co en la reacción de SFT, generalmente son empleados sólidos porosos como superficie de soporte para lograr una mayor área de contacto entre los

reactantes y los sitios activos del catalizador. Por otro lado, es preciso considerar que las interacciones entre el material usado como soporte y las especies de Co soportadas son causantes de efectos que pueden ser reflejados en el desempeño catalítico [21, 22]. Por ejemplo, Jacobs *et al.* [23] compararon el uso de Al_2O_3 y SiO_2 como soporte de Co y mostraron que existe una fuerte interacción entre Co y Al_2O_3 que conduce a la obtención de partículas de Co^0 de menor tamaño y origina a su vez, una mayor área superficial activa de Co^0 , en contraste con los catalizadores de Co soportados sobre SiO_2 . Sin embargo, al existir un alto grado de interacción entre los sitios activos y el soporte, las partículas activas son más dispersas y de menor tamaño, repercutiendo de manera perjudicial a la actividad catalítica. Este efecto ha sido relacionado con la porosidad, sobre todo en catalizadores con distribución de tamaño de poro de pequeño tamaño (<3 nm) [24], por lo que algunos autores han coincidido en que la porosidad del soporte con magnitud de 5 a 15 nm favorece la disponibilidad de sitios activos a los agentes reactantes y conduce al incremento de la tasa de reacción de CO y selectividad hacia hidrocarburos C_{5+} [15, 25, 26].

Por otra parte, existen materiales (*e.g.* HMS, SBA-15, MCM-41) que cuentan con valores de área superficial considerables (>600 m^2/g) debido a que poseen una porosidad meso-estructurada y que además, están conformados por una distribución de diámetro de poro homogénea, favoreciendo mayores superficies de interacción sitio activo-reactante y distribución uniforme de partículas activas, y permitiendo incrementar la eficiencia catalítica [15, 27, 28].

Lo anterior ha detonado el interés en el estudio de su aplicación como superficie de soporte de catalizadores de Co para la reacción de SFT.

Entre los materiales meso-estructurados se encuentra la sílice mesoporosa hexagonal (HMS, de sus siglas en inglés), cuya síntesis fue descrita por Tanev y Pinnavaia[29, 30] a partir de interacciones originadas de la organización de las moléculas de una amina primaria neutra (surfactante) en micelas neutras con forma de rodillo y un precursor inorgánico, dando lugar a la porosidad inter-particular. De acuerdo con los autores, la HMS se caracteriza por sus paredes de poros más gruesas y por su porosidad textural (porosidad inter-particular), lo que es traducido en resistencia hidrotérmica y disminución de limitantes de difusión[29-31]. En la reacción de SFT, se ha reportado que la HMS como soporte de Co favorece la selectividad hacia los componentes de los combustibles líquidos como gasolina y Diesel, y este efecto está asociado principalmente a una mayor difusión de reactantes y productos en el interior de los poros en comparación con otros materiales porosos [31, 32]. Igualmente, se ha señalado que la HMS como soporte de catalizadores de Co presenta baja selectividad hacia reacciones secundarias no deseadas. Por ejemplo, Bragança *et al.*[20] observaron que el uso del catalizador Co/SBA-15 en la SFT resultó en la formación de subproductos indeseados de reacción, tales como alcoholes y CO₂, mientras que la producción de estos compuestos con el catalizador Co/HMS resultó mínima. En resumen, los resultados descritos en la literatura citada hacen ver a la estructura HMS como un material prometedor para su aplicación como soporte de catalizadores en la reacción de SFT.

1.5 Promoción de catalizadores de Co con Mn para la reacción de SFT

En busca de mejorar el rendimiento de la reacción de SFT para la producción de hidrocarburos componentes de los combustibles líquidos como la gasolina o el Diesel, diferentes grupos de investigación han evidenciado que el uso de Mn como promotor de catalizadores de Co tiene un impacto positivo en el desempeño catalítico. Martínez *et al.*[27] y Yin *et al.*[31] señalaron que la adición de Mn en la superficie del catalizador de Co soportado sobre materiales mesoporosos derivó en la segregación de los sitios activos de Co^0 y fomentó el crecimiento de cadena de los hidrocarburos, resultando en un incremento de la actividad.

De manera general, se ha señalado que la interacción del Mn con el Co genera una restricción de la reducción del Co_3O_4 soportado [27, 31], tal como fue descrito por Guse y Papp [33], quienes señalaron a la presencia de una espinela estable Co/Mn como la responsable de la inhibición de la fase metálica de Co^0 durante el proceso de reducción. La espinela $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ formada por la interacción Co-Mn en el catalizador también ha sido sugerida por otros autores, incluso a pesar del bajo contenido de Mn utilizado y a la dificultad para identificar las fases cristalinas de la espinela [12, 34, 35]. A manera de comparación, la formación de espinelas estables de óxido mixto también ha sido propuesta en catalizadores de Fe promovidos con Mn aplicados en la reacción de SFT, donde la reducción del catalizador se ve disminuida, sin embargo resulta en una mayor actividad y una mayor resistencia a la desactivación [36-39]. Este comportamiento ha sido relacionado a que la

presencia de Mn estabiliza a las especies de carburo de Fe, las cuales presentan una actividad superior en comparación con la fase cristalina Fe_3O_4 , ambas formadas durante la exposición del catalizador activo al gas de síntesis [40-43].

Estudios han señalado que a medida que aumenta la interacción de Mn con Co^0 se produce la formación de sitios activos más dispersos y estables que favorecen la actividad del catalizador [34, 44, 45]. Los efectos del Mn en los catalizadores de Co también han sido relacionados a la disminución de la disponibilidad de átomos de hidrógeno adsorbido en los sitios de Co^0 activo, lo que ocasiona mayor concentración de CO adsorbido sobre la superficie activa y facilita el crecimiento de cadena de los hidrocarburos [12]. Recientemente, Johnson *et al.* [46-48] afirmaron el aumento de la adsorción de CO por la presencia de interfases Co-Mn, además señalaron que la disociación de CO es favorecida con el actuar del Mn como ácido Lewis sobre los átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas adsorbidas de CO, por lo que destacaron la importancia de la dispersión del promotor y su interacción con Co.

Los resultados encontrados en la literatura disponible indican que la interacción entre Mn y Co es la responsable del fomento del desempeño catalítico del Co en la reacción de SFT y suscita el interés en estudiar sus efectos en las propiedades catalíticas. Usualmente, la promoción con Mn es realizada mediante impregnación a los catalizadores de Co, por lo que el estudio de sus interacciones se dificulta cuando el contenido de Mn es elevado, pues compromete la disponibilidad del Co como agente catalítico a las

moléculas reactantes. Por ello, en el presente trabajo la adición del Mn fue realizada durante la síntesis del soporte y posteriormente, el material modificado fue impregnado de Co en su superficie con el objetivo de contar con una elevada distribución de interacciones Co-Mn y así, evaluar sus efectos en las propiedades catalíticas.

1.6 Mecanismos de desactivación de catalizadores con base en Co

La desactivación de los catalizadores en la reacción de SFT constituye uno de los principales problemas en el proceso GTL, y a pesar de ello, aún existen pocos reportes disponibles en la literatura sobre este tema. Diferentes mecanismos o situaciones en las que se presenta la desactivación de catalizadores de Co han sido reportados, entre los que principalmente se encuentran i) la oxidación de sitios activos debido a la presencia de H₂O en la superficie de reacción y que puede llevar a la formación de especies inertes o con baja actividad, ii) el ensuciamiento por la deposición de carbono que conduce a la formación de coque y bloquea el acceso hacia los sitios activos, iii) la sinterización de las partículas de Co causada por los efectos térmicos de la reacción y que tiene como consecuencia la pérdida de la dispersión de la superficie activa disponible; y finalmente iv) el envenenamiento, generalmente causado por la presencia de compuestos nitrogenados o sulfurados en el gas de síntesis, u originados del precursor de Co utilizado para la preparación del catalizador [49, 50]. De acuerdo con reportes publicados por Sasol Technology [51, 52], la desactivación por envenenamiento es disminuida a

través de la implementación de tratamientos que permiten remover las fuentes de S y N del gas de síntesis; mientras que los efectos de desactivación por oxidación de Co^0 causados por una elevada presencia de humedad ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} > 1-1.5$ bar) así como de cristales de Co^0 de pequeño tamaño (< 2 nm), pueden ser atenuados mediante el control adecuado de las condiciones de operación de la reacción.

En el caso de problemas por sinterización en el catalizador el crecimiento de las partículas de Co^0 ocurre durante la reacción de SFT, generalmente ocasionado por temperaturas de reacción cercanas a las condiciones en que comienza la movilización de los átomos de la superficie (temperatura Hütting) y del interior (temperatura Tamman) del bulto de Co metálico, las cuales oscilan en valores de 253 y 604 °C, respectivamente[53]. No obstante, se ha observado que estos efectos están en función del tamaño de partícula de los sitios activos de Co^0 del soporte, así como de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción[15, 53-55]. Por ejemplo, Eschemany de Jong[56] reportaron que las partículas de Co^0 con tamaño de 7.3 a 8.3 nm fueron menos propensas a la sinterización en comparación con partículas más pequeñas. Sin embargo, en algunos estudios la disminución del área activa del catalizador $\text{Co}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Co: 20% y Pt: 0.05%, en peso) ha sido relacionada con la sinterización y deposición de carbón en función del tiempo durante la reacción de SFT, donde ha sido descrito que el crecimiento de las partículas de Co^0 se presenta a lo largo de las primeras etapas de la reacción para posteriormente estabilizarse en

~14 nm, mientras que la ocupación de carbón polimérico sobre la superficie del catalizador continua prevaleciendo durante el tiempo de reacción[50, 51].

Por otra parte, Carvalho *et al.*[57] describieron que la disminución de especies de CO y CH_x adsorbidas en los sitios activos está relacionada con el bloqueo causado por la deposición de carbono sobre la superficie disponible activa, descartando que la pérdida de la actividad sea consecuencia del crecimiento del tamaño de los cristales de Co⁰ presentes en la superficie del catalizador. En otro estudio, Keyvanloo *et al.*[58] señalaron que el factor causante de la desactivación del catalizador Co soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ está relacionado principalmente a las diferentes especies carbonosas que son adsorbidas sobre la superficie activa disponible durante el tiempo de reacción y que ocasionaron el bloqueo de los reactantes al catalizador. A su vez, los autores descartaron que se haya presentado sinterización u oxidación de Co al no observar cambios en el tamaño de cristalito de Co⁰, en el área activa disponible, ni en el grado de reducción. Con lo descrito anteriormente es factible señalar que el bloqueo de los sitios activos por la deposición de carbón polimérico o coque predomina en las condiciones de operación reales de la reacción de SFT, mientras que la influencia de la desactivación por envenenamiento, oxidación de sitios activos y sinterización puede ser controlada o disminuida ajustando algunos parámetros de la reacción, como, el tipo de catalizador, tamaño de partícula y flujo de alimentación.

En otro contexto,, muchos de los estudios de la desactivación catalítica del Co⁰ involucran la promoción de los catalizadores utilizando metales nobles,

e.g. Pt [50, 58-61], Ru [61, 62], Re [55]; sin embargo existe poca información sobre la influencia de la interacción Co-Mn en el desempeño del catalizador durante la reacción de SFT, lo que aumenta el interés de los efectos de las interacciones Co-Mn.

1.7 Justificación

La gran mayoría de los estudios catalíticos del sistema Co-Mn en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch ha resultado en el incremento de la actividad y selectividad hacia hidrocarburos de elevado peso molecular. De manera general, este comportamiento ha sido explicado a través de diferentes propuestas, sin llegar a un consenso acerca de los efectos promocionales de las interacciones Co-Mn. En este trabajo fueron sintetizados materiales silíceos porosos modificados con Mn y utilizados como soportes de Co, para favorecer las interacciones Co-Mn y así, esclarecer sus efectos en la actividad catalítica en la reacción de SFT.

CAPÍTULO 2

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad catalítica de sistemas de Co soportados sobre HMS y SiO₂ modificados con Mn, en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch y elucidar los efectos promocionales de la interacción Co-Mn.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar los materiales HMS y SiO₂ modificados con diferente cantidad de Mn y utilizarlas como soportes catalíticos de Co.
- Evaluar la influencia del contenido de Mn en las propiedades texturales y estructurales de cada soporte, utilizando técnicas de caracterización como fisisorción con N₂ y difracción de rayos-X en ángulo bajo.
- Determinar mediante difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y espectroscopia UV-vis el tipo de especies de óxido metálico presentes en la superficie de los catalizadores sintetizados.
- Describir el efecto de la interacción Co-Mn en la formación de especies reducidas activas utilizando espectroscopia UV-vis, a través de la medición *in-situ* en atmósfera reductora.
- Evaluar el grado de reducibilidad de los catalizadores mediante la técnica de reducción a temperatura programada para tener una interpretación de la disponibilidad de los sitios activos en la reacción.

- Evaluar la influencia del contenido de Mn en el estado de oxidación de Co presente en la superficie de los catalizadores reducidos activos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.
- Evaluar la actividad catalítica de los sistemas probados en reacción SFT.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de HMS y SiO_2 modificado con Mn (HMS-x y SiO_2 -x)

La HMS fue producida con la interacción de un surfactante (4 g. de dodecilamina, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3$) y tetra-etil orto-silicato (19 ml, $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) como precursor de Si en medio acuoso. Inicialmente, el surfactante fue homogenizado en 50 ml de etanol para favorecer su disolución en 200 ml de agua destilada. La modificación de la HMS fue realizada con la adición de una disolución de nitrato de Mn tetra-hidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol (20 ml) calentada a 80°C y posteriormente homogenizada con el precursor de Si en solución etanólica. Se realizó la mezcla de las soluciones del precursor de Si en la solución del surfactante y después de 24 h. de agitación, se sometió a filtrado a vacío. El sólido obtenido fue secado a temperatura ambiente, calcinado en presencia de aire estático a 640°C y finalmente fue nombrado como HMS-x, en donde “x” corresponde al porcentaje en peso de Mn en el soporte. En la Tabla 1 se muestra la cantidad usada de precursor de Mn para la síntesis de cada soporte.

A manera de contraste, fue sintetizado SiO_2 amorfo modificado con Mn para su estudio como soporte de catalizadores de Co y su preparación fue a partir de la interacción surfactante-precursor de Si en una solución etanólica, disponiendo de los mismos reactivos, proporciones y métodos de secado y

calcinación que fueron utilizados en la preparación de HMS. El SiO_2 amorfo modificado con Mn fue sintetizado en solución etanólica con el propósito de formar interacciones entre las fases orgánicas del surfactante y de las moléculas de etanol como disolvente, y así impedir la formación del surfactante en micelas que conformen la plantilla de la mesoestructura. Este soporte fue etiquetado como $\text{SiO}_2\text{-x}$, donde “x” indica el porcentaje en peso de Mn presente en el material (Tabla 1).

Tabla 1. Cantidad usada de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la preparación de los soportes HMS-x y $\text{SiO}_2\text{-x}$ (x=porcentaje del contenido de Mn en peso).

Soporte	Cantidad de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, g	% Mn en peso teórico
HMS	0	0
HMS-0.2	0.05	0.2
HMS-0.4	0.10	0.4
HMS-0.8	0.20	0.8
SiO_2	0	0
$\text{SiO}_2\text{-0.2}$	0.05	0.2
$\text{SiO}_2\text{-0.4}$	0.10	0.4
$\text{SiO}_2\text{-0.8}$	0.20	0.8

3.2. Síntesis de catalizadores de Co soportado sobre HMS-x y SiO₂-x

En cuanto a la preparación de los catalizadores, el 5% en peso de Co (peso teórico) fue incorporado sobre la superficie del soporte mediante impregnación por humedad incipiente, utilizando como precursor nitrato de cobalto hexa-hidratado (Co (NO₃)₂·6H₂O). El sólido obtenido fue sometido a un proceso de secado suave a 80 °C, seguido de un proceso de calcinación a 550 °C en atmósfera de aire estático.

3.3. Caracterización de soportes y catalizadores

El contenido de Mn y Co en cada soporte y catalizador fue evaluado utilizando espectrometría de absorción atómica (220FS SpectrAA, Varian), para lo cual fue necesario disolver cada sólido mediante digestiones ácidas y diluyendo a 10 mg/mL para la medición de Co y a concentraciones de 0.4-0.8 mg/mL para la medición de Mn. Los estándares utilizados fueron soluciones de Co y de Mn por separado. Las propiedades texturales de los soportes modificados y catalizadores fueron medidas utilizando la técnica de fisisorción de N₂ a -196°C (ASAP 2020, Micromeritics), donde el área superficial fue evaluada a través del método Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poro fue determinada por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Con el objetivo de observar diferencias en la cristalinidad de los soportes, así como identificar especies cristalinas de Co en los catalizadores, los patrones de difracción de rayos-X (DRX) en ángulo bajo y amplio (0.55°-7° y 10°-70°, respectivamente) fueron medidos utilizando un equipo de difracción

Siemens D500 (radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$). A través de la espectroscopia Raman (ThermoScientific DXR Raman Microscope con láser 532 nm) y UV-vis-NIR (Cary 5000 Series, Varian) por reflectancia difusa (Praying Mantis, Harrick) las especies de óxido de Co soportado fueron confirmadas y su relación respecto al contenido de Mn en el catalizador fue evaluada. Lo anterior fue complementado con la medición por espectroscopia UV-vis *in-situ* de los catalizadores reducidos en atmósfera controlada al 5% H_2 en balance con N_2 (relación en vol./vol.) y desde temperatura ambiente hasta 400°C .

Los sólidos catalíticos fueron estudiados también mediante reducción a temperatura programada (RTP), lo que permitió describir el efecto de la presencia de Mn en la disponibilidad de los sitios activos. Los experimentos de reducción fueron realizados en un equipo construido en el laboratorio. 30 mg de catalizador fueron cargados a un reactor tubular de cuarzo (1 cm de diámetro), con una alimentación de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla compuesta por 5% de H_2 en balance con Ar (relación vol./vol.) y aplicando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 600°C .

Finalmente, la influencia del Mn en el estado de oxidación de las especies de Co presentes en los catalizadores activados fue analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés), utilizando un sistema de análisis de superficie multi-técnico SPECS, equipado con una fuente de rayos-X dual Al-K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) a 2000 W. Las muestras de catalizador fueron desgasificadas en vacío a 300°C (10^{-3} mbar) y posteriormente, reducidos *in-situ* suministrando una mezcla compuesta por 5%

H₂/Ar, a 400°C durante 15 min. Las regiones espectrales correspondientes a niveles Co_{2p}, Mn_{2p}, O_{1s}, Si_{2s}, C_{1s} y Si_{2p} fueron registradas para cada muestra y la energía de ligadura (BE, por sus siglas en inglés) de Si_{2p}=103.5 eV fue considerada como referencia interna.

3.4. Pruebas de reacción a presión atmosférica y a 20 bar

Las pruebas catalíticas a presión atmosférica fueron llevadas a cabo en un reactor tubular de vidrio a 220 °C y con una relación de alimentación de dos volúmenes de H₂ por cada volumen de CO. El flujo de alimentación al reactor (35 mL/min) estuvo compuesto de la fracción volumen de 20:10:5 v/v de los gases reactantes H₂ y CO, así como de N₂ como gas inerte, respectivamente. La carga de catalizador utilizada fue de 100 mg, la cual fue mezclada con SiO₂ para disminuir la posibilidad de la presencia de puntos calientes en el lecho catalítico, así como para mantener un tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador similar en cada una de las pruebas catalíticas. La velocidad espacial en el reactor fue de 21 nL/ (h*g_{cat}).

Por otra parte, las pruebas de reacción de SFT a 20 bar se realizaron en un micro-reactor de lecho fijo de acero inoxidable a 270 °C y con un flujo de alimentación de 100 mL/min, constituido por 50:25:25 como fracción volumétrica de H₂, CO y Ar, respectivamente. En este caso, 250 mg de catalizador y compensado con SiC (100 mesh) para mantener una velocidad espacial de 24 nL/ (h*g_{cat}). El control de temperatura fue realizado en el horno del reactor y

sólo fue posible el registro de la temperatura en la atmósfera interna del reactor, de la cual se obtuvieron lecturas entre 240-300°C.

Tanto a presión atmosférica como a 20 bar, el efluente en fase gaseosa fue analizado por cromatografía de gases (Agilent 6820) acoplado a detección por conductividad térmica (TCD) y por ionización de flama (FID). Los productos líquidos obtenidos en el efluente de la reacción a 20 bar fueron recuperados al final de cada prueba y analizados por cromatografía de gases (Varian 3700) acoplado a un detector FID. Previo a cada prueba de reacción, el catalizador fue tratado *in-situ* a 500 °C con un flujo de 45 ml/min de la mezcla reductora 10% H₂ en balance con gas inerte.

El cálculo de la tasa de consumo de CO en las pruebas de reacción está de acuerdo a las ecuaciones utilizadas por Dinse *et al.*[12]. A presión atmosférica, la tasa de consumo está basada en la cuantificación de los hidrocarburos ligeros (C₁-C₆), utilizando la ecuación 7 donde n_{CO}^{ent} , X_{CO}^{1bar} y m_{CO}^{red} representan el flujo molar de CO alimentado, la conversión de CO medida a 1 bar y la masa de Co en la carga de catalizador, respectivamente. Por otro lado, v_i , C_i y C_{CO}^0 se refieren al coeficiente estequiométrico y a las concentraciones de cada hidrocarburo y a la concentración de CO a la entrada del reactor, respectivamente.

$$\text{Tasa de consumo de CO} = \frac{n_{CO}^{ent} * X_{CO}^{1bar}}{m_{CO}^{red}}, \quad \text{Ecuación 7}$$

$$\text{Donde } X_{CO}^{1bar} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i C_i}{C_{CO}^0}$$

Por otro lado, la tasa de consumo de CO en la reacción de SFT a presión de 20 bar fue realizada utilizando la Ecuación 8, donde $n_{CO}^{\text{alimentado en TOS}}$ y $n_{CO}^{\text{saliente en TOS}}$ corresponden a la entrada y salida moles de CO durante el tiempo total de reacción, mientras que Q_{TOS}^{sal} está referido al flujo volumétrico medido a la salida del reactor.

$$\text{Tasa de consumo de CO} = \frac{n_{CO}^{\text{alimentado en TOS}} * X_{CO}^{20 \text{ bar}}}{m_{CO}^{\text{red}}}, \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\text{Donde } X_{CO}^{20 \text{ bar}} = \frac{n_{CO}^{\text{alimentado en TOS}} - n_{CO}^{\text{saliente en TOS}}}{n_{CO}^{\text{alimentado en TOS}}} * 100$$

Para evaluar la selectividad en la reacción a presión atmosférica y 20 bar fueron empleadas las ecuaciones 9-11 y 12, respectivamente. También fue evaluada la relación de productos olefínicos y parafínicos (ecuación 13).

$$S_{CH_4}^{1 \text{ bar}} = \frac{v_i n_i}{n_{CO}^{\text{ent}} * X_{CO}^{1 \text{ bar}}} * 100\% \quad , \quad \text{Ecuación 9}$$

$$S_{C_2-C_4}^{1 \text{ bar}} = \frac{\sum_{i=2}^4 v_i n_i}{n_{CO}^{\text{ent}} * X_{CO}^{1 \text{ bar}}} * 100\%, \quad \text{Ecuación 10}$$

$$S_{C_{5+}}^{1 \text{ bar}} = (1 - S_{CH_4} - S_{C_2-C_4}) * 100\%, \quad \text{Ecuación 11}$$

$$S_i^{20 \text{ bar}} = \frac{Q_{TOS}^{\text{sal}} * \sum_{i=1}^n v_i C_i}{n_{CO}^{\text{alimentado en TOS}} * X_{CO}^{20 \text{ bar}}} * 100\% \quad \text{Ecuación 12}$$

$$O/P = \frac{\text{Suma de Selectividades de } C_4-C_6 \text{ olefínicos}}{\text{Suma de Selectividades de } C_4-C_6 \text{ parafínicos}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Los residuos generados fueron dispuestos de acuerdo al procedimiento para la clasificación de residuos peligrosos PR-CLB-SRR/000, de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

4.1.1 Composición química y propiedades texturales

Los datos de la Tabla 2 confirman que el porcentaje en peso de Mn y Co en los sólidos catalíticos está de acuerdo con la cantidad teórica propuesta para la preparación de los catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO₂-x. En este trabajo, fue impregnado un bajo contenido teórico de Co en los catalizadores (5% en peso) para minimizar las propiedades catalíticas particulares del Co y facilitar la distinción de los efectos de la interacción Co-Mn en el desempeño del catalizador. Así, el desempeño catalítico fue evaluado en función de la relación atómica Mn/Co, la cual es el cociente de los porcentajes en peso de Mn y Co multiplicado por la relación de los pesos moleculares Co/Mn (Ecuación 14).

$$\text{Relación atómica Mn/Co} = \frac{\% \text{ en peso de Mn}}{\% \text{ en peso de Co}} \cdot \left(\frac{\text{Peso molecular de Co}}{\text{Peso molecular de Mn}} \right), \text{Ecuación 14}$$

Tabla 2. Porcentaje en peso de Mn y Co en los soportes y catalizadores determinado por absorción atómica.

Soporte	% Mn en peso, teórico	% Mn en peso, real ^a	Catalizador	% Co en peso, real ^a	Relación atómica Mn/Co, teórica	Relación atómica Mn/Co, real
HMS	0	0	Co/HMS	4.1	0	0.00
HMS-0.2	0.2	0.18	Co/HMS-0.2	4.4	0.04	0.04
HMS-0.4	0.4	0.39	Co/HMS-0.4	4.3	0.08	0.10
HMS-0.8	0.8	0.75	Co/HMS-0.8	4.2	0.17	0.19
SiO ₂	0	0	Co/SiO ₂	4.5	0	0.00
SiO ₂ -0.2	0.2	0.19	Co/SiO ₂ -0.2	4.2	0.04	0.05
SiO ₂ -0.4	0.4	0.37	Co/SiO ₂ -0.4	4.7	0.08	0.08
SiO ₂ -0.8	0.8	0.65	Co/SiO ₂ -0.8	4.8	0.17	0.15

^aDeterminado por Absorción atómica

^b La relación atómica Mn/Co fue calculada a partir cociente de los porcentajes en peso de Mn y Co, multiplicado por la relación de los pesos moleculares de Co/Mn.

Por otra parte, del análisis de la adsorción de N₂ en los soportes HMS y SiO₂ fueron obtenidas las isothermas presentadas en la Figura 4. De manera general, las isothermas correspondientes a los materiales HMS-x están constituidas por un incremento de la cantidad adsorbida de N₂ a presión relativa menor que 0.1, correspondiente a la formación de la monocapa adsorbida sobre la superficie del material y posible presencia de microporos. A mayor presión relativa, las isothermas de HMS-x presentan una suave creciente de la cantidad de N₂ adsorbido, seguida de un incremento súbito debido a la

condensación de las moléculas adsorbidas de N_2 a presión relativa de 0.3-0.4. El comportamiento que presentaron las isothermas de HMS-x está asociado a las isothermas de tipo IV (IUPAC), relacionadas con los sólidos mesoporosos [63]. Además, la formación del ciclo de histéresis en las isothermas de HMS-x es afín con la clasificación tipo H1, representativa de sólidos mesoporosos conformados por estrechas distribuciones de tamaño de poro [64].

En el análisis de adsorción de N_2 , los materiales mesoestructurados como la HMS-x se caracterizan por mostrar un súbito aumento de la cantidad de N_2 adsorbido dentro del intervalo de presión relativa de 0.3 a 0.5. A estas condiciones, Tanev y Pinnavaia [30] vincularon este incremento al llenado del volumen del interior de los poros constituidos dentro de la mesoestructura característica de la HMS, denominado como *“framework confined porosity”*. Tanev y Pinnavaia [30] complementaron la interpretación de la porosidad del HMS al describir el aumento de la cantidad de N_2 adsorbido en la región de presión relativa mayor a 0.5. Los autores relacionaron este aumento al llenado del volumen conformado por los espacios o huecos existentes entre las partículas conformadas con la estructura de HMS, al cual nombraron como *“textural mesoporosity”*. Con ello, fue posible pronunciar que los soportes HMS-x preparados en este trabajo continen mesoestructura, mientras que los sólidos SiO_2 -x carecen de ella.

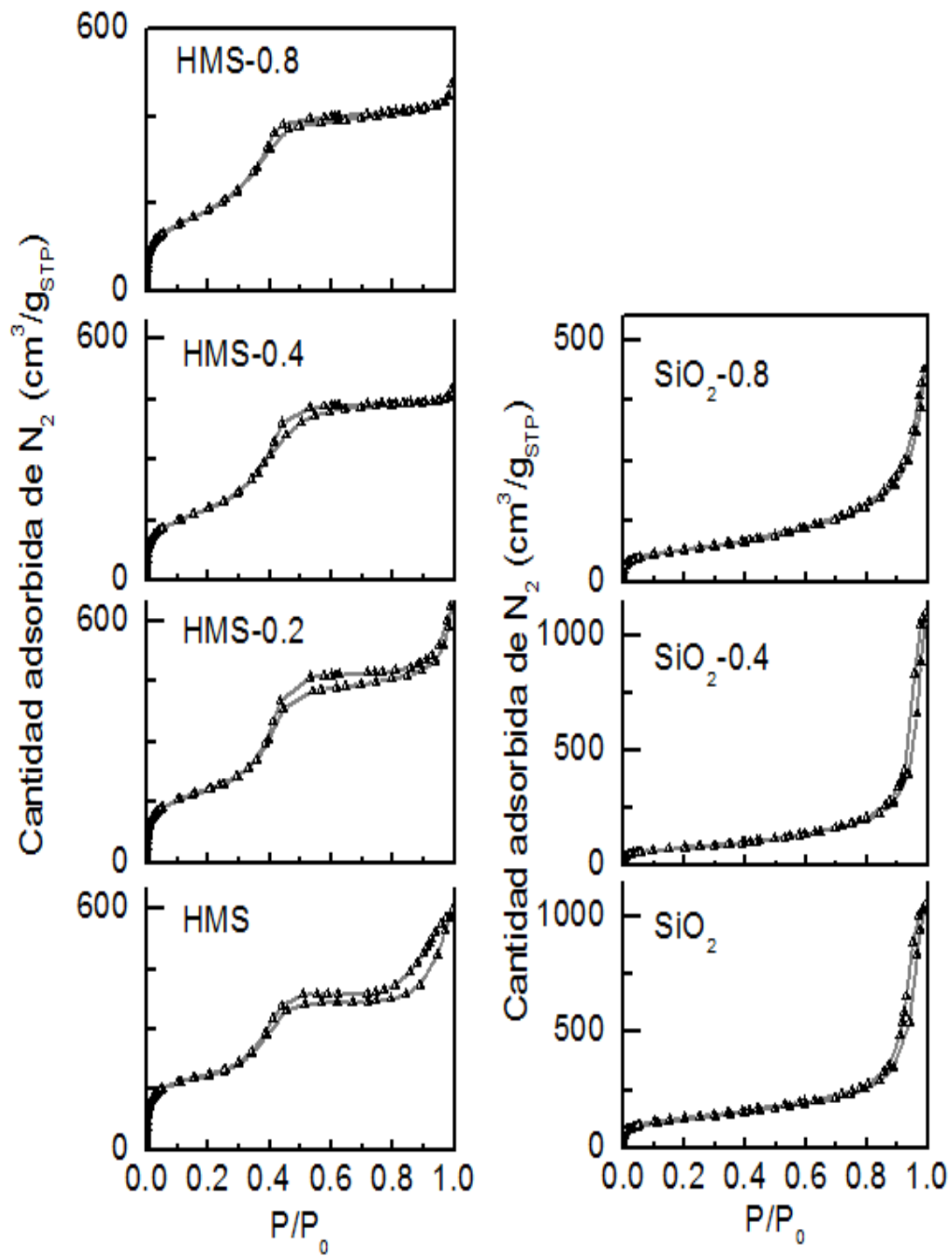


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en soportes HMS-x y SiO_2 -x.

Con referencia a los efectos de la modificación de la HMS con Mn, se observó que las isotermas de estos materiales presentaron un comportamiento similar dentro del intervalo de presión relativa de 0.2 a 0.6. Este resultado sugiere que la adición de Mn no presentó un efecto en la distribución de tamaño de poro de HMS. La Figura 5 muestra de manera más clara que el aumento del contenido de Mn está apartado de generar efectos en la distribución de tamaño de diámetro de poro de HMS con diferentes contenidos de Mn.

No obstante, la notable disminución de la cantidad de N_2 adsorbido en presión relativa superior a 0.6 observada en los soportes de HMS modificados, sugiere que la adición de Mn en la HMS-x condujo a una menor formación de mesoporosidad textural. Este resultado es reafirmado con los datos de volumen total de poro en los soportes modificados mostrados en la Tabla 3.

De la Figura 4 se presume que los soportes SiO_2 -x están conformados por poros de mayor tamaño, pues el comportamiento de la adsorción que estos sólidos presentaron son características de isotermas Tipo II (IUPAC) [64] y están relacionadas con sólidos no porosos o macroporosos. Este comportamiento está descrito por un ligero aumento de la cantidad de N_2 adsorbido en presión relativa menor a 0.1, sugiriendo el llenado de la monocapa del sólido. Posteriormente, continua con un leve aumento casi lineal hasta que se presenta un brusco aumento de la cantidad adsorbida a presión relativa superior a 0.8, región donde comienza a condensar la multicapa adsorbida en la superficie del sólido.

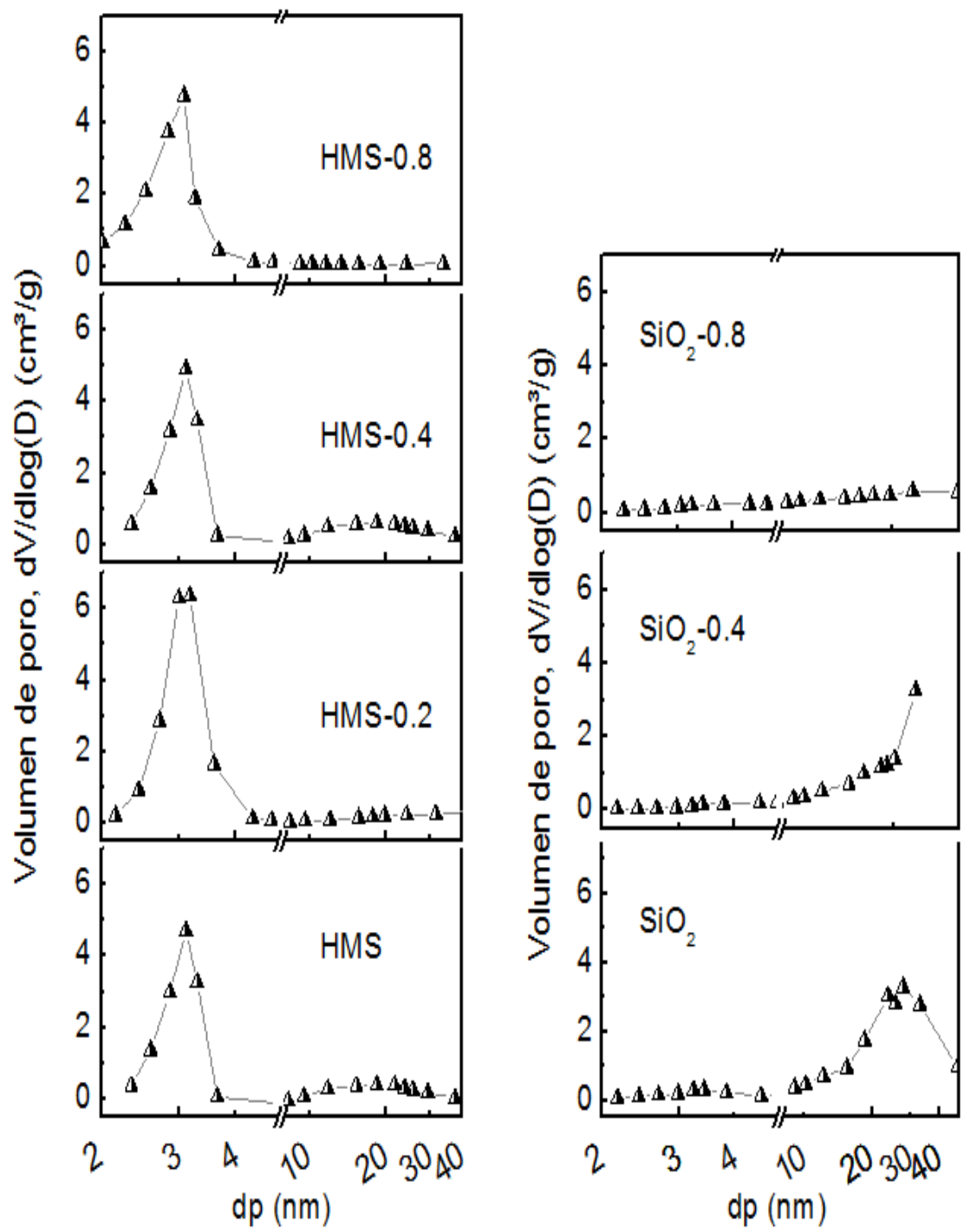


Figura 5. Distribución de tamaño de poro en soportes HMS-x y SiO₂-x.

Tabla 3. Propiedades texturales obtenidas de las isothermas de adsorción de N₂ de HMS-x, SiO₂-x y catalizadores de Co soportado (x=% en peso de Mn).

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro BJH (nm)	Volumen de poro confinado en la estructura (cm ³ /g)	Volumen de poro total (cm ³ /g)
HMS	669	3.1	0.6	0.9
HMS-0.2	652	3.1	0.6	1.0
HMS-0.4	650	3.1	0.6	0.7
HMS-0.8	648	2.9	0.6	0.7
SiO ₂	437	30	-	1.6
SiO ₂ -0.4	294	>30	-	1.7
SiO ₂ -0.8	234	>30	-	0.7
Co/HMS	603	3.0	0.5	1.0
Co/HMS-0.2	503	3.0	0.4	0.7
Co/HMS-0.4	504	3.0	0.4	0.5
Co/HMS-0.8	506	3.4	0.4	0.7
Co/SiO ₂	297	≥30	-	1.3
Co/SiO ₂ -0.2	275	>30	-	1.5
Co/SiO ₂ -0.4	234	>30	-	1.4
Co/SiO ₂ -0.8	199	>30	-	1.5

Por otro lado, las isotermas de adsorción de los catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO₂-x mostradas en las Figuras 6 y 7 representaron un comportamiento similar a su soporte correspondiente. Con ello, fue sugerido que no se presentó bloqueo de poros por parte del Co al ser impregnado.

La porosidad evaluada en los catalizadores de Co soportado en SiO₂ sugiere una distribución de tamaño de poro superior a 30 nm. Sin embargo, la estimación del diámetro de poro de los materiales SiO₂-x y de los catalizadores Co/SiO₂-x no pudo ser realizada mediante el uso de la técnica BJH basada en la ecuación de Kelvin, ya que esta sólo puede ser aplicada para tamaño de diámetro de poro desde 2 hasta 50 nm [64, 65]. La Figura 6 muestra las isotermas de los catalizadores Co/SiO₂-x. El comportamiento de estas isotermas está vinculado con sólidos no porosos o sólidos macroporosos, tal como ocurrió con sus respectivos soportes.

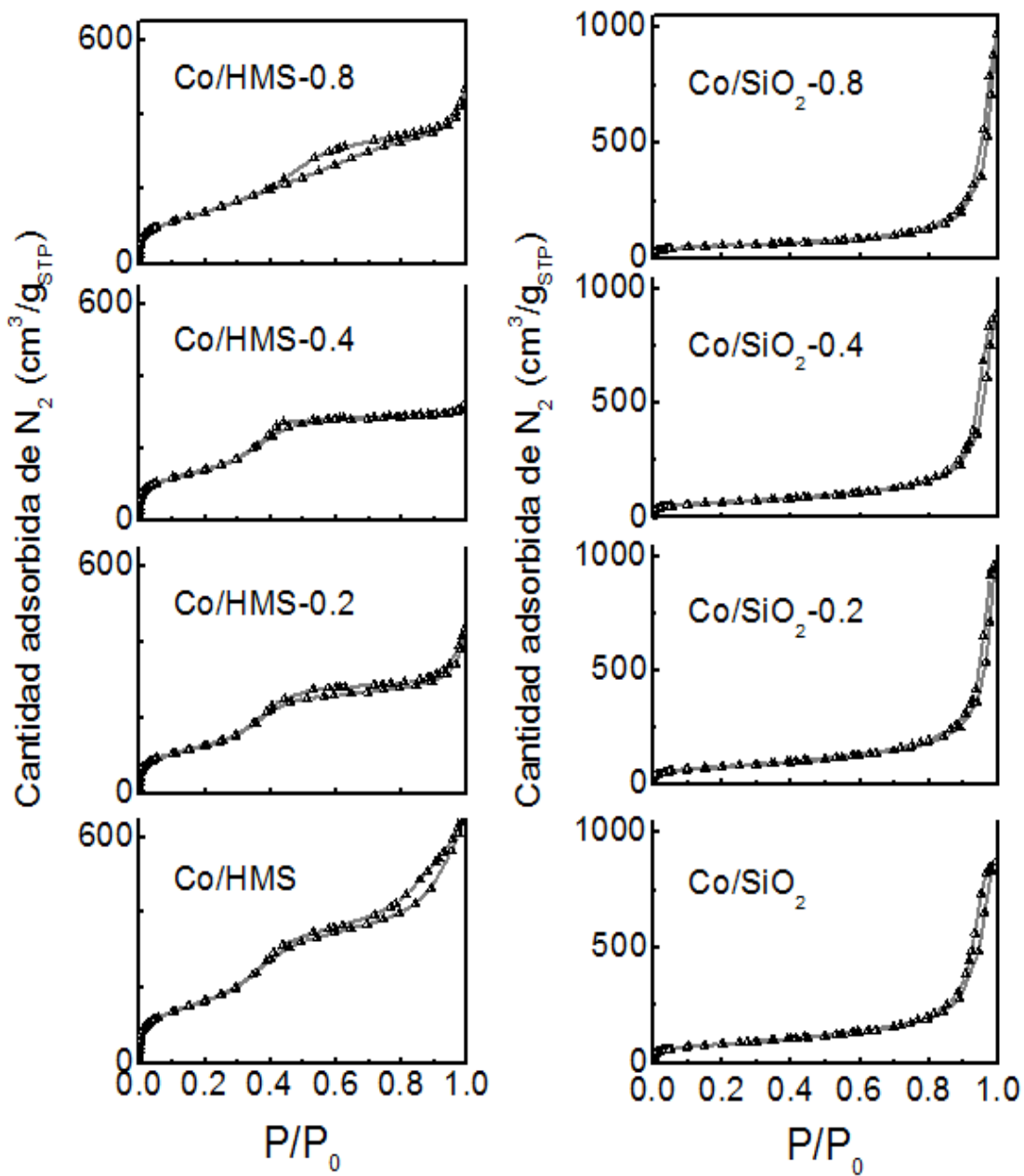


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en catalizadores $Co/HMS-x$ y Co/SiO_2-x .

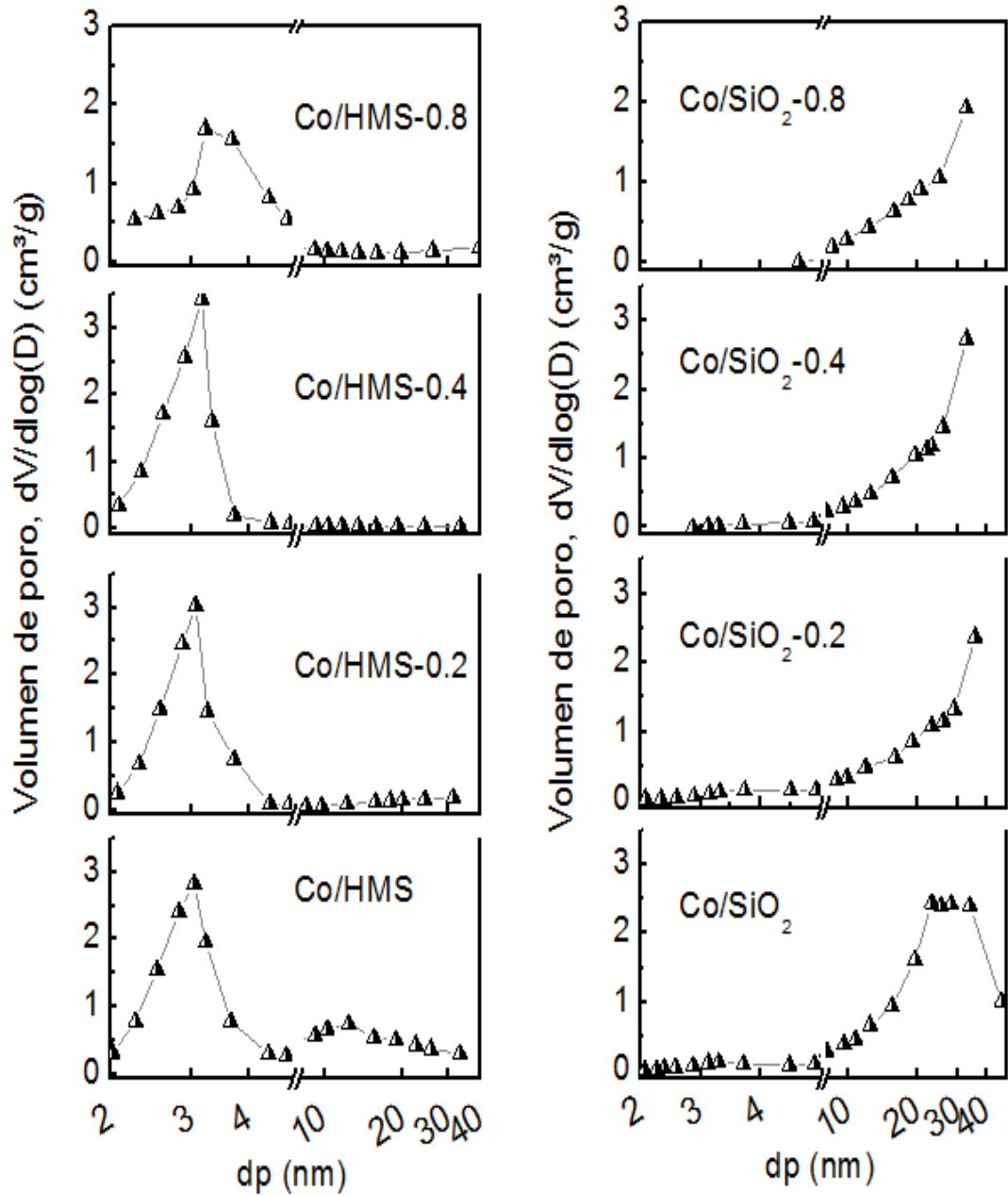


Figura 7. Distribución de tamaño de poro en los catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO₂-x.

4.1.2 Difracción de rayos-X

El resultado del análisis de los soportes HMS y HMS-0.4 mediante la técnica de difracción de rayos-X es mostrado en la Figura 8, donde se observa un pico en $2\theta = 1.7^\circ - 1.9^\circ$ asociado al ordenamiento estructural que posee el material HMS [30, 66]. Sin embargo, la intensidad de este pico en el patrón de difracción correspondiente al HMS-0.4 resultó ser menor. Este resultado sugiere la inhibición de la formación de las especies estructuradas O-Si-O, lo que restringe el crecimiento de la red meso-estructurada. Este efecto puede ser derivado de que el Mn presente en la solución micelar conformada durante la síntesis originó la obstrucción de las interacciones existentes entre los pares de electrones libres de la amina micelar conformada por el surfactante y los átomos de H pertenecientes al compuesto intermediario del precursor de Si. De ser así, es presumible que con este método de síntesis, el Mn se encuentra disperso en el soporte, preferentemente localizado en defectos estructurales.

Por otra parte, la caracterización de los soportes $\text{SiO}_2\text{-x}$ (Figura 8) indica la carencia del ordenamiento mesoestructurado. Por esta razón, el área superficial de los materiales $\text{SiO}_2\text{-x}$ sintetizados es inferior al de los materiales HMS-x (Tabla 3).

En relación con la porosidad estructural del HMS, la adición de Mn en el HMS resultó en un ligero corrimiento del pico hacia mayor ángulo 2θ , lo cual es indicio de la disminución de la distancia promedio que existe entre los centros de poros y sugiere un menor espesor de pared (Tabla 4).

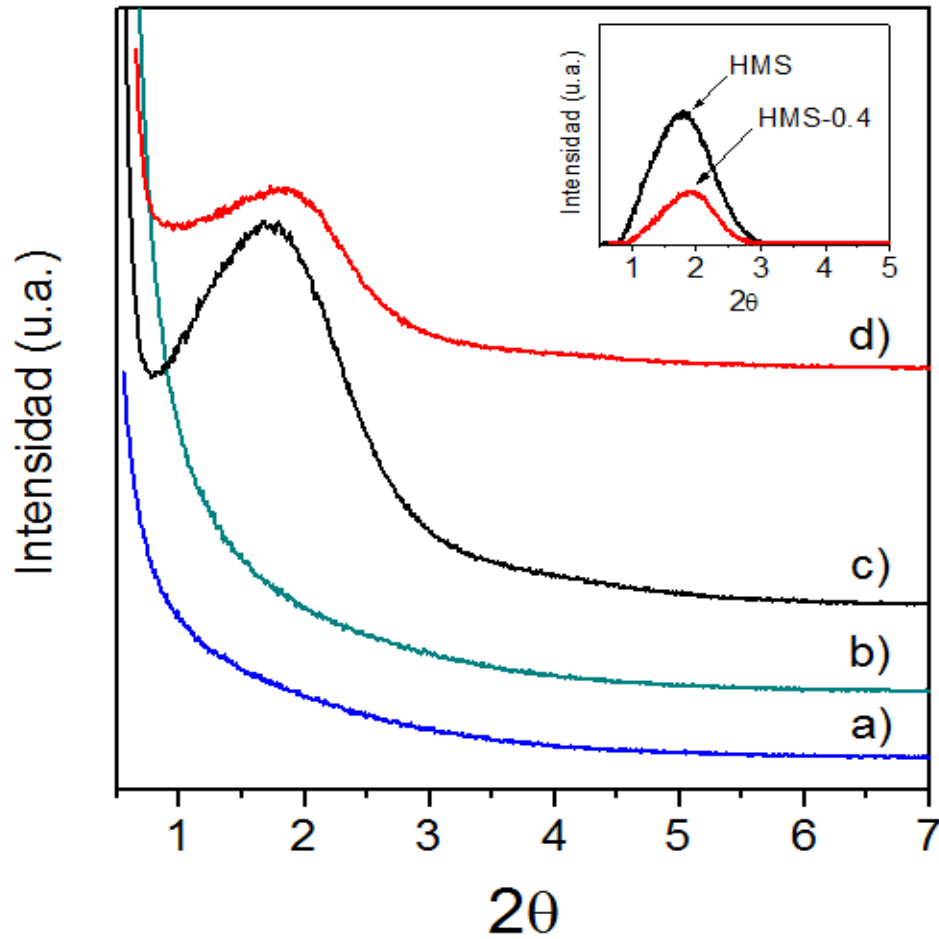


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X en ángulo bajo de SiO_2 (a), SiO_2 -0.4 (b), HMS(c) y HMS-0.4 (d). La imagen al interior muestra los picos de difracción para los soportes HMS y HMS-0.4 ajustados a línea base.

Tabla 4. Propiedades estructurales de HMS modificado con diferente contenido de Mn.

Soporte	$2\theta^\circ$	^a d_{100} (nm)	^b $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$, a_0 (nm), d (nm)	^c espesor de pared (nm)
HMS	1.8	5.0	5.7	2.6
HMS-0.4	1.9	4.5	5.3	2.2

^a d_{100} : distancia interplanar en $\langle 100 \rangle$.

^b a_0 : distancia entre centros de poros.

^c El espesor de parte fue evaluado restando el diámetro de poro evaluado por BJH de la distancia entre centros de poros.

En otro contexto, los patrones de difracción asociados a los catalizadores calcinados $\text{Co}/\text{HMS-x}$ y $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-x}$ (Figura 9) aparecen en $2\theta = 31.3^\circ$, 36.8° , 44.8° , 59.1° and 65.1° y corresponden a las líneas de reflexión 220, 311, 400, 511 and 440, respectivamente [67].

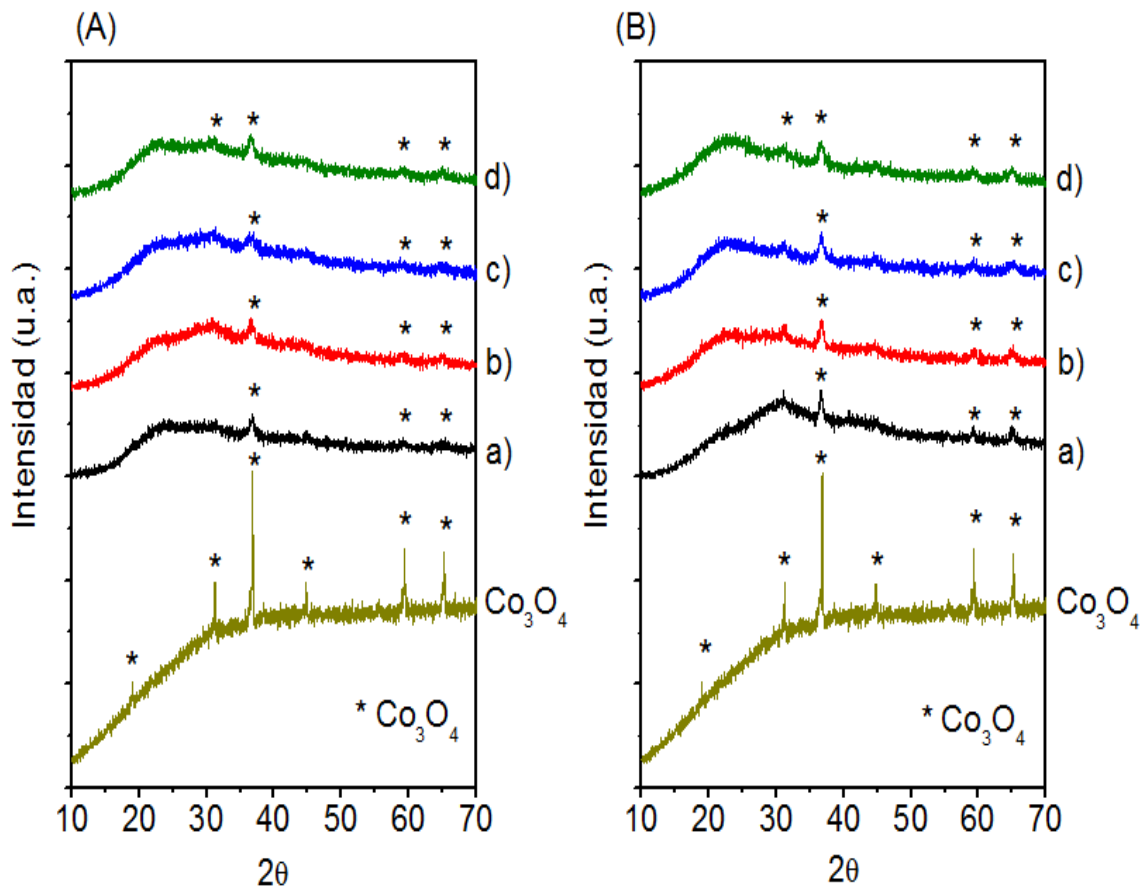


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X en ángulo amplio de la espinela Co_3O_4 como referencia y de los catalizadores de $\text{Co}/\text{HMS-x}$ (A) y $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-x}$ (B), con $\text{Mn}/\text{Co} = 0$ (a), 0.04 (b), 0.08 (c) y 0.15 (d).

Es por ello que, a pesar del bajo contenido de Co, fue posible señalar la presencia de la espinela Co_3O_4 sobre la superficie de los catalizadores [15], así como la evaluación del tamaño de partícula del Co_3O_4 presente en los catalizadores utilizando la ecuación de Scherrer (Apéndice). Como puede observarse en la Tabla 5, la adición de promotor ocasionó la disminución del tamaño de partícula de Co_3O_4 , desde 13 hasta 10 nm para los catalizadores con el mayor contenido de Mn, sugiriendo su segregación sobre la superficie del soporte [12, 34, 44].

Tabla 5. Tamaño de partícula de Co_3O_4 soportado.

Catalizador	Tamaño de partícula de Co_3O_4 , nm	Catalizador	Tamaño de partícula de Co_3O_4 , nm
Co/HMS	13	Co/SiO ₂	13
Co/HMS-0.2	12	Co/SiO ₂ -0.2	13
Co/HMS-0.4	10	Co/SiO ₂ -0.4	10
Co/HMS-0.8	10	Co/SiO ₂ -0.8	10

Por otra parte, también se ha reportado que el Co en contacto con Mn puede conducir a la formación de especies estables de óxidos mixtos Co-Mn lo que está estrechamente relacionado con la disminución del tamaño de las partículas de Co_3O_4 soportadas [12, 33, 35, 44, 68]. De esta manera, no se debe descartar que la formación de espinelas Co-Mn ocurra durante la síntesis

del catalizador, a pesar de que no se observaron corrimientos de los picos de difracción ni señales de estas especies mixtas, principalmente debido a los bajos contenidos de Mn.

4.1.3 Espectroscopia Raman

La caracterización de los soportes no promovidos por espectroscopia Raman (Figura 10A) permitió la identificación de las bandas en frecuencias asociadas a vibraciones de los anillos siloxano de tres y cuatro átomos de Si (485 y 560 cm^{-1} respectivamente), de enlace Si-O-Si (800 cm^{-1}), y de grupos silanol Si-OH (1100 cm^{-1}) [69-71].

Los espectros de HMS y SiO_2 presentan características similares, sin embargo el espectro del SiO_2 presentó una banda en 480 cm^{-1} , asociada a vibraciones de anillos siloxano de tres átomos de Si [69]. La adición de Mn a los soportes HMS y SiO_2 ocasionó la desaparición de las bandas asociadas a las vibraciones de los grupos siloxanos y silanol, reforzando la idea de que el Mn se encuentra distribuido en sitios terminales de ambos materiales. No obstante, la ausencia de señales correspondientes a óxidos de Mn reportada en diferentes estudios, *e.g.* a 650 y 680 cm^{-1} característica de los óxidos Mn_3O_4 y Mn_2O_3 respectivamente [72-74] puede ser a causa del bajo contenido de Mn incorporado a los sólidos silíceos.

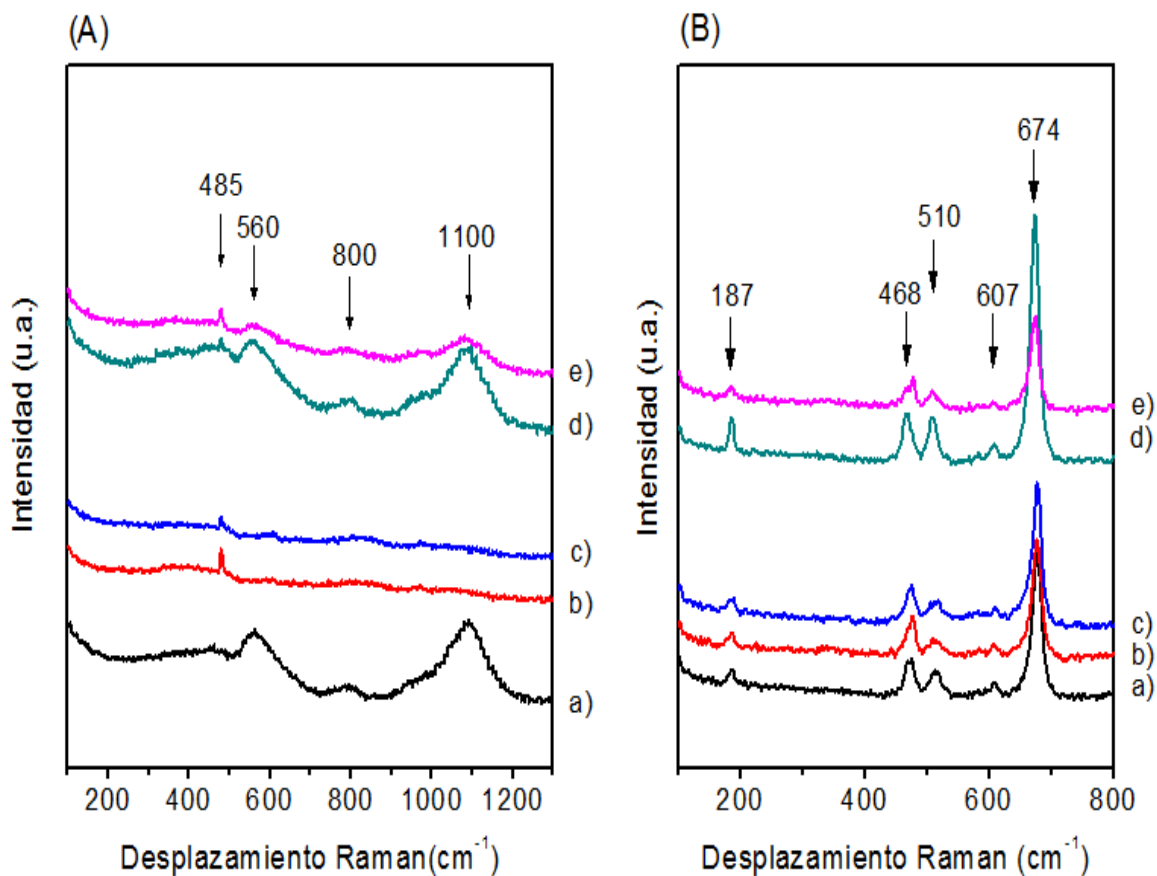


Figura 10. (A) Espectros Raman de soportes HMS-x y SiO₂-x: a) HMS, b) HMS-0.2, c) HMS-0.4, d) SiO₂ y e) SiO₂-0.8. (B) Espectros Raman de catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO₂-x, a) Co/HMS, b) Co/HMS-0.2, c) Co/HMS-0.4, d) Co/SiO₂ y e) Co/SiO₂-0.4, con x = % en peso de Mn.

Con relación a los espectros Raman de los catalizadores de Co (Figura 10B), las señales observadas corresponden a los modos de vibración en 187, 468, 510, 607 y 674 cm⁻¹, que indican la presencia de la espinela Co₃O₄ [75, 76], lo cual está en línea con lo descrito con difracción de rayos X. La Figura 10B muestra señales de menor intensidad en los espectros correspondientes a los catalizadores modificados con Mn, por lo que se presume que existe una menor cantidad de Co₃O₄ en la superficie. Este resultado se conecta con la formación

de partículas de menor tamaño como consecuencia de la formación de espinelas Co-Mn descrito a través de difracción de rayos-X.

4.1.4 Espectroscopia UV-vis

La aparición de señales en la región UV-vis (200-800 nm), principalmente en 405 y 450 nm, ha sido asignada a la presencia de especies de Mn^{2+} , como MnO o Mn_3O_4 localizadas en la superficie de materiales mesoestructurados modificados con Mn, ya sea en pequeñas cantidades (0.5-2% en peso) [77] o cantidades elevadas (1-10% en peso) [78, 79]. Debido al bajo contenido de Mn en el sólido, la caracterización de estas especies de óxido de Mn mediante espectroscopia UV-vis es complicada. Sin embargo, la banda ancha que aparece centrada en 405 y 455 nm para los soportes modificados (Figura 11) puede ser atribuida a la presencia de especies Mn^{2+} y Mn^{4+} localizados al exterior de la estructura de HMS y SiO_2 , respectivamente [80, 81].

Adicionalmente, se ha reportado que existen interacciones O^{2-} -metal en la región de 200-350 nm que son afectadas por el estado de coordinación de los iones de los metales de transición presentes [82]. La Figura 11A muestra que la adición del Mn a HMS y a SiO_2 ocasionó una mayor definición de la banda asociada a la transferencia de carga entre los átomos de O^{2-} pertenecientes a la superficie del material silíceo y el Mn incorporado, específicamente en el intervalo de longitud de onda entre 220 y 270 nm, indicando una mayor interacción del Mn coordinado a los átomos de O superficiales [77, 78, 82, 83].

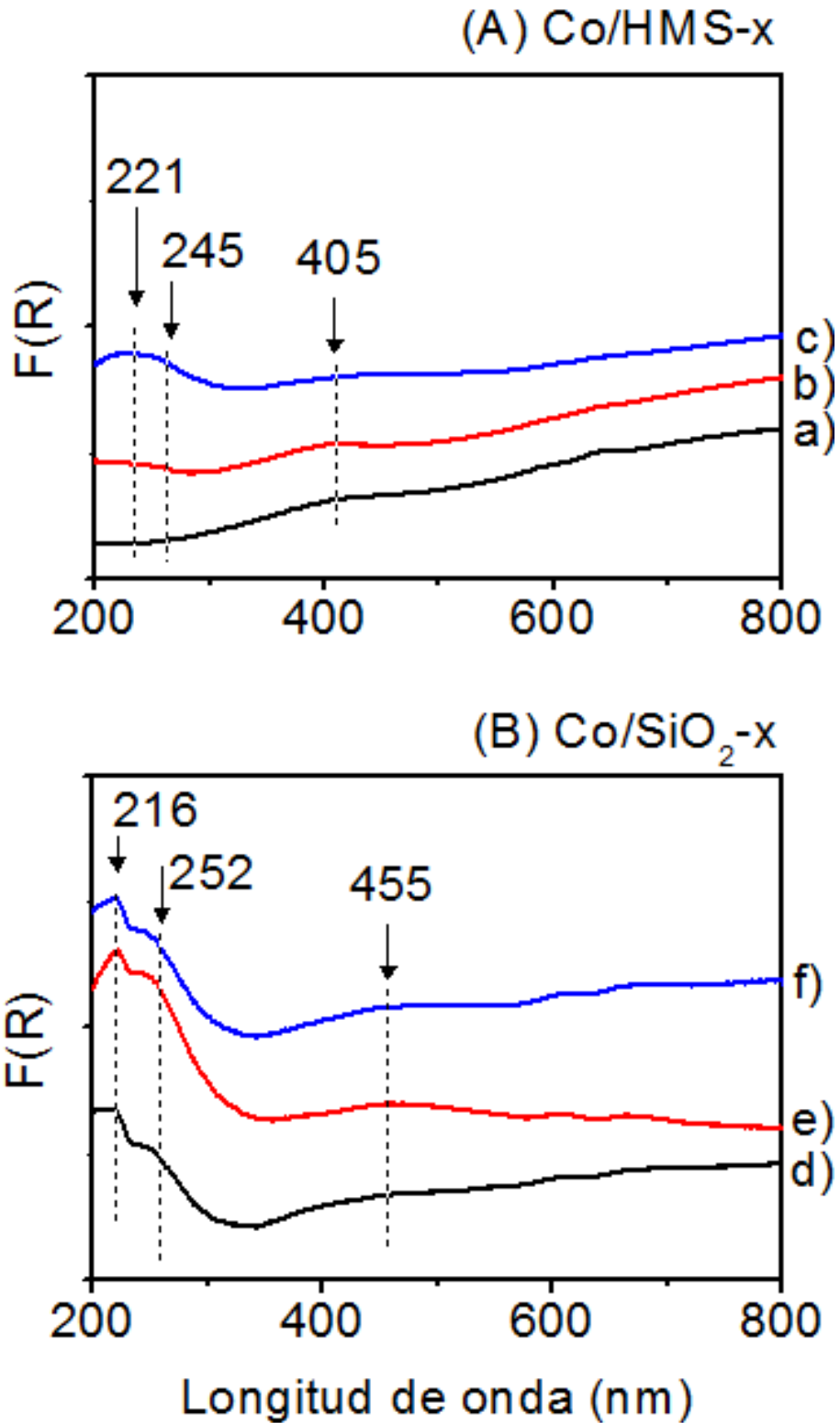


Figura 11. Espectros UV-vis de los soportes (A) HMS-x y (B) SiO₂-x, con x=%de Mn en peso.
 a) HMS-0.2, b) HMS-0.4, c) HMS-0.8, d) SiO₂-0.2, e) SiO₂-0.4 y f) SiO₂-0.8.

Los resultados obtenidos sugieren que el bajo contenido de Mn promueve la interacción con átomos de O superficiales de la estructura de los tetraedros de O-Si-O que componen al soporte HMS, lo que refuerza el planteamiento descrito con difracción de rayos-X y espectroscopia Raman sobre la localización del Mn en los sitios terminales.

Por otra parte, las bandas centradas en la región 300-600 nm y 600-800 nm (Figura 12) están asociadas a las transiciones electrónicas de las especies Co^{3+} en coordinación octaédrica correspondiente en la espinela Co_3O_4 [84-88] y Co^{2+} en coordinación tetraédrica [86, 87], respectivamente. También ha sido descrito que la presencia de transiciones de Co^{2+} en coordinación tetraédrica en la estructura del soporte se indica por las bandas localizadas alrededor de 600 nm [45, 85].

La Figura 12 muestra que a mayor contenido de Mn en los materiales síliceos, menor es la intensidad de las bandas en 450 y 650-700 nm, mientras que la banda de transferencia de carga $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ en 200-300 nm se vuelve más definida, lo que es indicio de que existe una mayor interacción de las especies de Co con átomos de O^{2-} de la superficie del soporte modificado, presumiblemente en sitios terminales o defectos de la estructura [86, 87, 89]. Además, se observó un ligero corrimiento de las bandas de transición electrónica en la región visible asignada a los iones Co^{3+} y Co^{2+} hacia mayor energía, lo que ha sido reportado como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula de Co_3O_4 [15, 87].

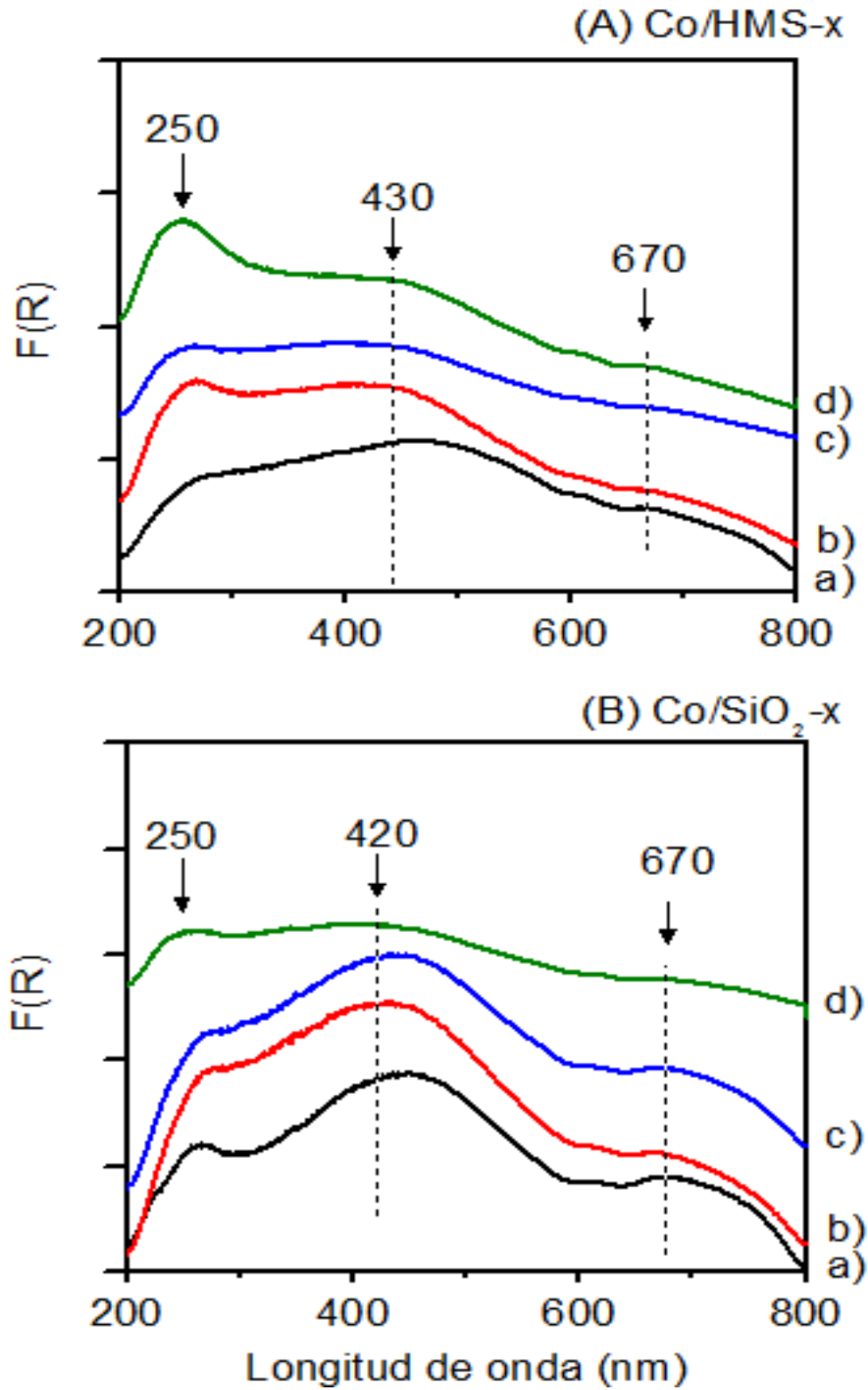


Figura 12. Espectros UV-vis de los catalizadores (A) Co/HMS-x y (B) Co/SiO₂-x, con Mn/Co = 0 (a), 0.04 (b), 0.08 (c) y 0.15 (d).

Por lo anterior, fue señalado que la presencia de Mn fomentó una mayor coordinación del Co con los átomos de O^{2-} superficiales del soporte, derivando la segregación de los sitios de las partículas de Co. Sin embargo, el uso de un material mesoestructurado como la HMS arrojó mayor interacción de las especies de óxido de Co con el soporte. Lo anterior es deducido al contrastar el valor de la relación entre las alturas máximas de las bandas de transferencia de carga (250 nm) y las de transiciones electrónicas del Co. En la Tabla 6, se muestra que la relación de altura de la banda de transferencia respecto a la banda de transición en los catalizadores Co/HMS-x es mayor que su contraparte Co/SiO₂-x, sugiriendo que existe una mayor distribución del Co en la superficie de la HMS. Al mismo tiempo, se observa que la promoción de los catalizadores Co/HMS-x resultó en mayor valor de la relación de alturas, lo que fue resultado del aumento de la interacción (en este caso, también visto como mayor segregación) de especies de Co.

Otro punto a resaltar es que en las condiciones de preparación de los catalizadores, existe la posibilidad de que especies de Mn^{4+} sean reducidas a Mn^{3+} mediante efecto térmico [90, 91], y estas a su vez, reaccionen con el Co liberado de la descomposición de la sal precursora para producir la espinela $Mn_xCo_{3-x}O_4$, con lo que la formación de Co_3O_4 disminuye. Esta idea no puede ser descartada debido a la presencia de Mn en los catalizadores de Co resultó en la disminución de las bandas asociadas a las especies Co^{2+} en el espectro de UV-vis.

Tabla 6. Relación de alturas de bandas de transición de catalizadores de Co (La altura de cada banda fue obtenida al ajustar los espectros de la Figura 12 a una línea base).

Catalizador	Altura de banda de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ (250 nm)	Altura de banda de transición electrónica, Co^{3+} (430-500 nm)	Relación de altura: $B^{250 \text{ nm}} / B^{430-450 \text{ nm}}$
Co/HMS	1.3	1.9	0.7
Co/HMS-0.2	3.2	3.1	1.0
Co/HMS-0.4	3.7	3.8	1.0
Co/HMS-0.8	5.6	4.7	1.2
Co/SiO ₂	2.4	3.8	0.6
Co/SiO ₂ -0.2	3.9	5.2	0.8
Co/SiO ₂ -0.4	4.7	6.1	0.8
Co/SiO ₂ -0.8	6.5	6.6	1.0

En relación a lo anterior, algunos estudios han señalado la formación de espinelas Co-Mn a bajas contenidos de Mn ($Mn/Co < 0.1$) [12]. Ya que el Mn se encuentra distribuido en el soporte, la formación de estas espinelas se llevaría a cabo en los puntos de contacto entre el Mn y el óxido de Co depositado a lo

largo de la superficie del soporte, contribuyendo con el esparcimiento de las especies de Co_3O_4 y conduciendo a la formación de partículas de menor tamaño, tal como fue pronunciado en los resultados de difracción de rayos-X. Este “efecto de mojado” de las partículas de Co_3O_4 es ocasionado entonces por la presencia de Mn, en este caso en el soporte, y es atribuido principalmente a la formación de espinelas Co-Mn. Por tanto, la interacción del Co y el Mn en el soporte conlleva a la formación de especies de óxidos más estables con una mayor dificultad para ser reducidas, lo que se traduce en una menor presencia de sitios activos de Co^0 disponibles para la reacción de SFT.

Con el objetivo de indagar sobre el efecto del Mn en la reducibilidad de la espinela de Co, fueron realizados experimentos de medición de la reducción *in-situ* de los catalizadores mediante espectroscopia UV-vis. Partiendo de los resultados de caracterización por difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y UV-vis, se consideró que los catalizadores están conformados principalmente por Co_3O_4 . La reducción de esta especie consiste de dos etapas, resultando la primera en la formación de CoO (Ecuación 8), mientras que la segunda se presenta la producción de Co^0 (Ecuación 9) [15, 92]:



La Figura 13 muestra los espectros UV-vis de la reducción de los catalizadores Co/HMS-x con diferente contenido de Mn medidos a diferente temperatura. A 20 °C, cada espectro contiene las bandas centradas entre 460 y

700 nm, asociadas a las transiciones electrónicas de las especies Co^{3+} en coordinación octaédrica [84-88] y Co^{2+} en coordinación tetraédrica [86, 87], respectivamente, ambas asignaciones asociadas a la espinela Co_3O_4 .

Las bandas de las especies asignadas a la espinela Co_3O_4 en los espectros del catalizador Co/HMS no promovido (Figura 13A) muestran cambios a partir de 280 °C, indicando el comienzo de la reducción de Co_3O_4 para la formación de CoO, finalizando en 320°C cuando las bandas dejan de ser observadas. Las especies Co_3O_4 mostraron mayor estabilidad al incrementar la cantidad Mn en HMS (Figuras 13B y 13C), puesto que las bandas asociadas a estas especies desaparecen a mayor temperatura como consecuencia de una mayor interacción con el soporte. Independiente del contenido de Mn, los espectros de los catalizadores Co/ $\text{SiO}_2\text{-x}$ muestran que las bandas en 480 y 700 nm asociadas a especies Co^{3+} y Co^{2+} de la espinela Co_3O_4 dejan de ser observadas en 360°C, lo cual se asocia a la reducción de Co_3O_4 a CoO. En este caso, no se logró obtener alguna idea sobre el efecto del Mn en la estabilización de las especies Co_3O_4 y lamentablemente, por la capacidad térmica del equipo para la medición de estos espectros, no fue posible operar a temperaturas superiores a 400°C.

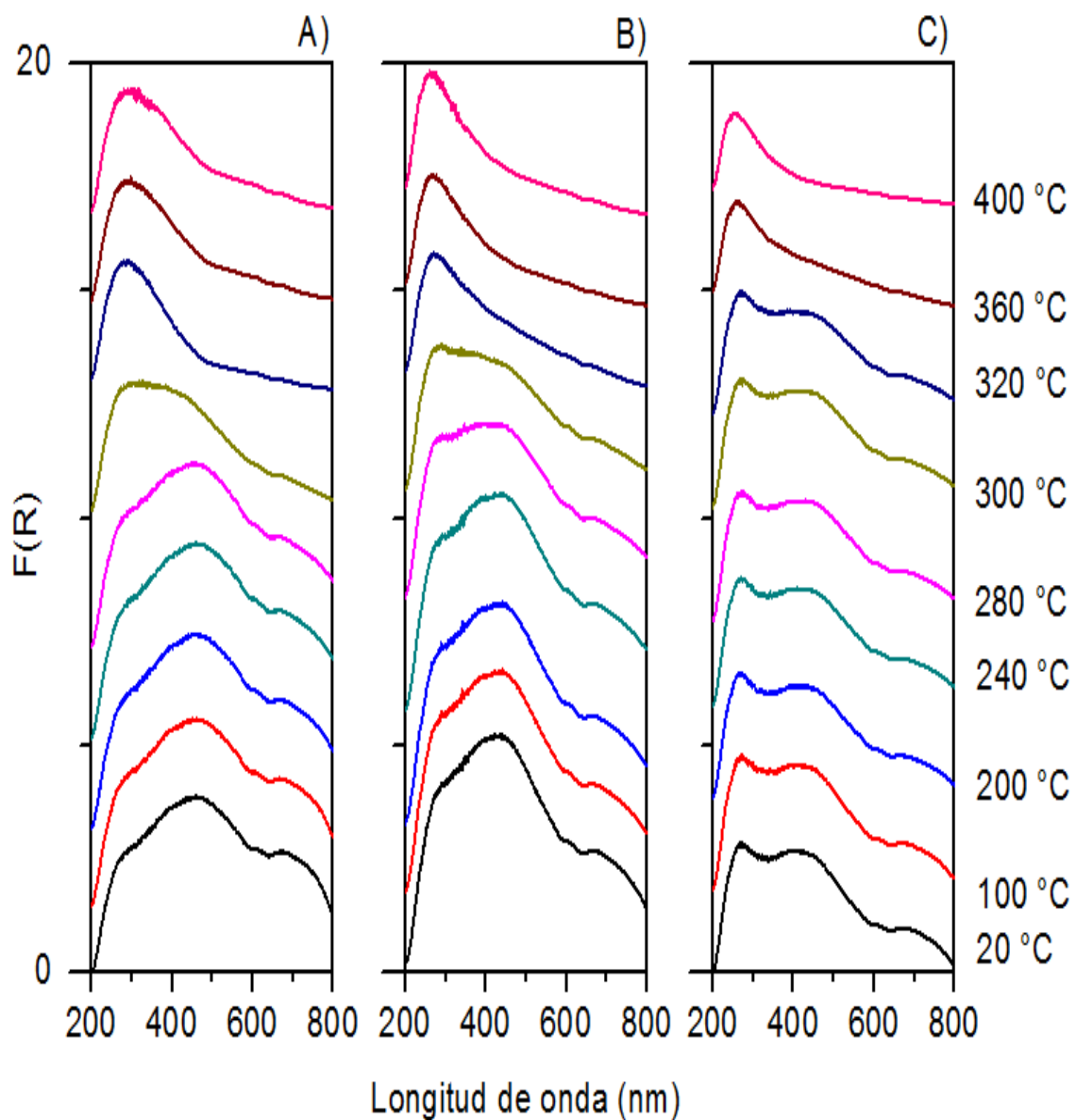


Figura 13. Espectros UV-vis durante reducción *in-situ* con H_2 de los catalizadores (A) Co/HMS, (B) Co/HMS-0.4 y (C) Co/HMS-0.8.

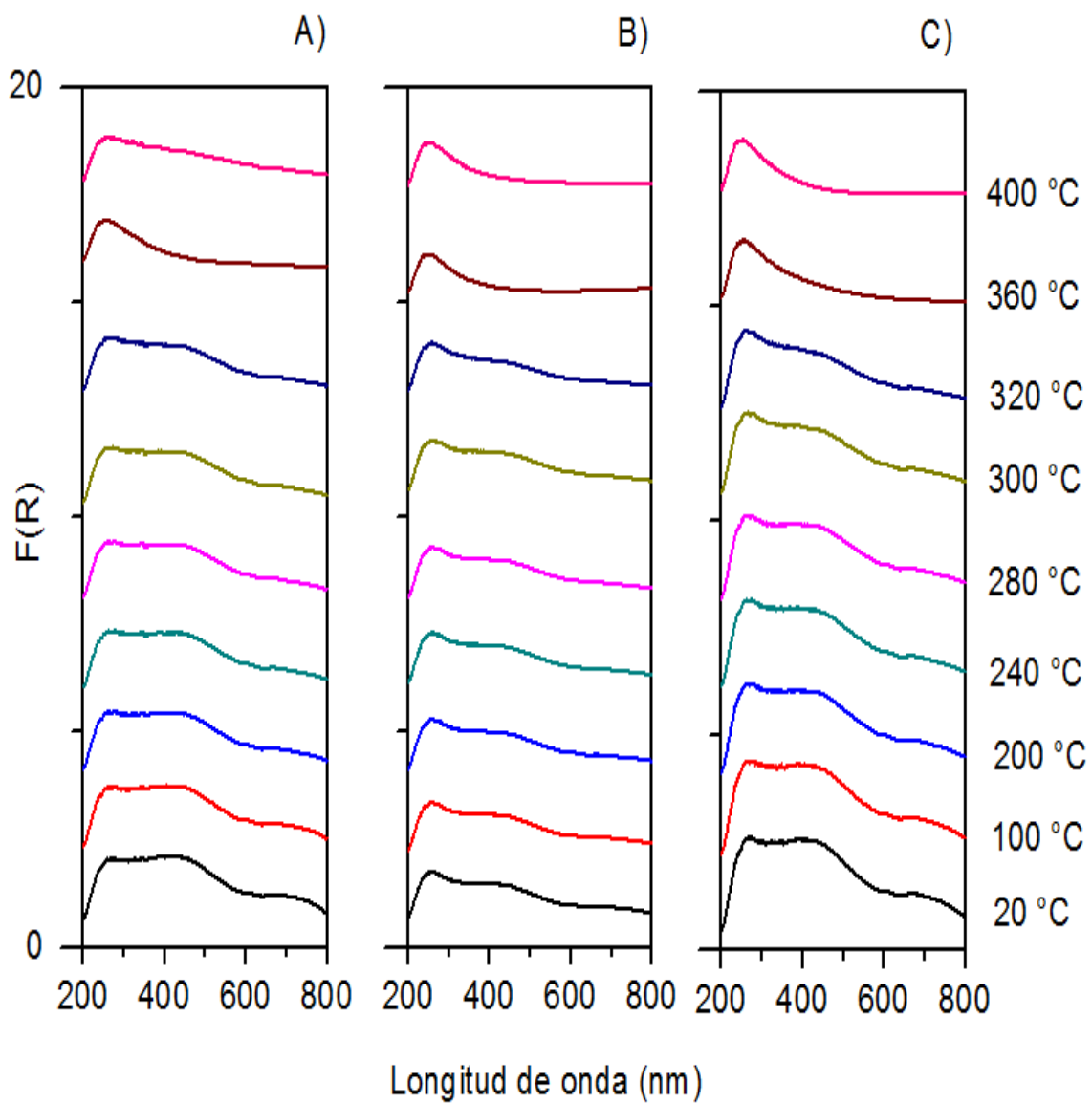


Figura 14. Espectros UV-vis durante reducción con H_2 *in-situ* de los catalizadores (A) Co/SiO_2 , (B) $Co/SiO_2-0.4$ y (C) $Co/SiO_2-0.8$.

4.1.5 Reducción a temperatura programada con H₂

Con el propósito de corroborar que el Mn se encuentra distribuido en el soporte, los materiales SiO₂ y SiO₂-0.8%Mn fueron sometidos a un análisis de reducción a temperatura programada. Los perfiles de reducción de estos soportes son observados en la Figura 15, donde se muestra la carencia de picos de reducción. Para evidenciar lo anterior, se realizó la reducción a temperatura programada con H₂ de una cantidad idéntica de Mn adicionada a través del método de impregnación incipiente al soporte SiO₂ (nombrado como 0.8%Mn/SiO₂) y utilizando el mismo precursor empleado en la modificación de SiO₂ y HMS utilizados en este trabajo.

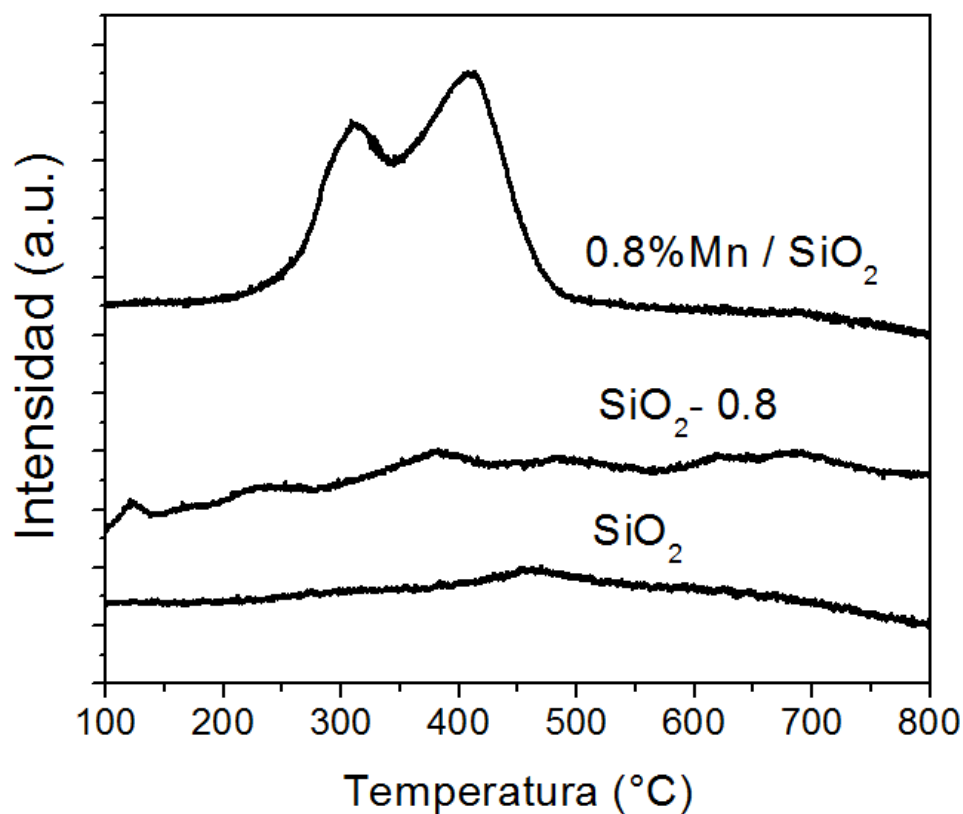
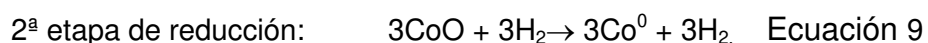
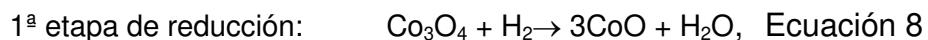


Figura 15. Reducción a temperatura programada con H₂ del soporte SiO₂, SiO₂ modificado con 0.8% en peso de Mn y SiO₂ impregnado con 0.8% Mn en peso.

La Figura 15 muestra que el sólido 0.8%Mn/SiO₂ impregnado presentó dos picos de reducción, asignados a las etapas de reducción del Mn₂O₃ al Mn₃O₄ y del Mn₃O₄ al MnO[93]. Al no contar con la presencia de estos dos picos en el patrón de reducción en el soporte SiO₂-0.8%Mn, se presume alta dispersión del Mn y su interacción con átomos de oxígeno de la red del SiO₂. Este mismo razonamiento es aplicable para el soporte HMS y concuerda con lo discutido previamente respecto a la posible localización del Mn en los sitios terminales del soporte SiO₂.

Por otro lado, dos etapas de reducción en H₂ han sido señaladas en la literatura para la obtención de Co⁰ a partir de Co₃O₄. La primera a 280-350°C, mientras que la segunda a 350-420°C[15, 92]:



En la Figura 16A, el catalizador no modificado Co/HMS desarrolló un pico de reducción a 310°, asignado a la primer etapa de reducción. El corrimiento de esta señal a mayor temperatura observado con el incremento del contenido de Mn sugiere la presencia de especies Co³⁺ más estables, como resultado de una mayor interacción de las partículas de Co₃O₄ en la superficie del catalizador. Este resultado está en línea con lo expuesto en los espectros de UV-vis de los catalizadores Co/HMS-x reducidos *in-situ* y relacionado con la segregación de

las partículas de Co descrita mediante espectroscopia UV-vis y Raman, así como la disminución del tamaño de partícula observado por medio de difracción de rayos-X.

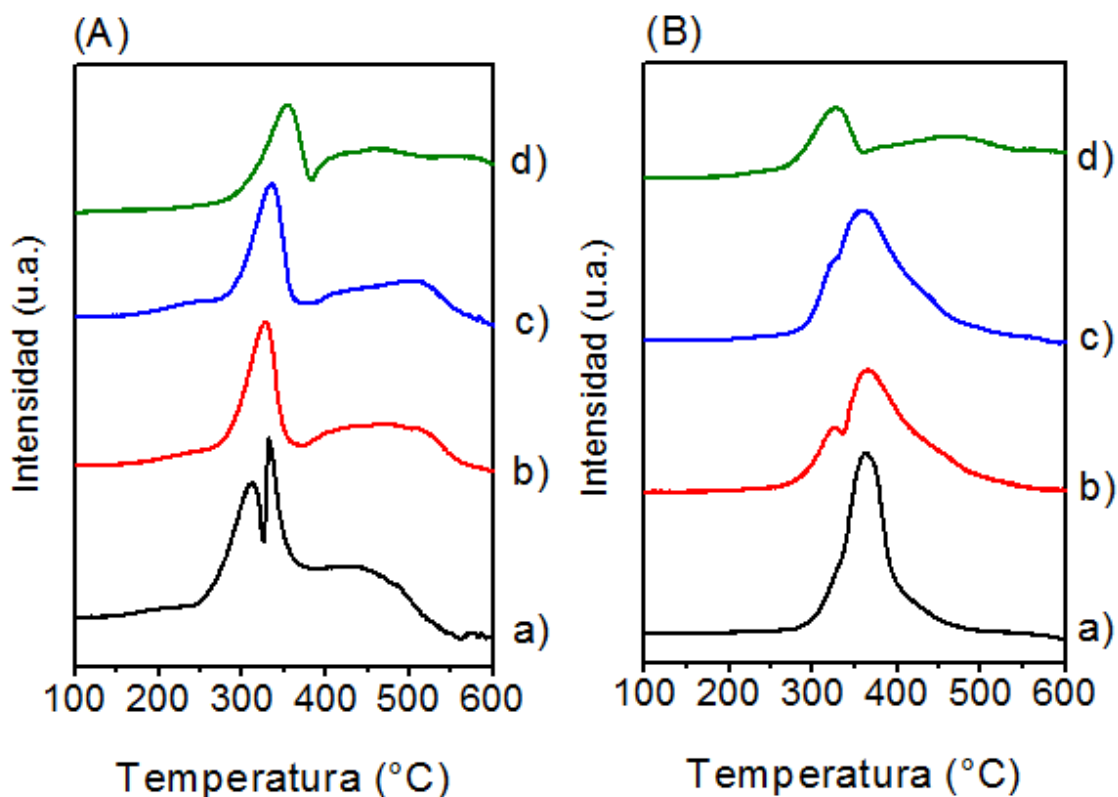


Figura 16. Reducción a temperatura programada con H₂ de los catalizadores (A) Co/HMS-x y (B) Co/SiO₂-x, con Mn/Co = 0 (a), 0.04 (b), 0.08 (c) y 0.15 (d).

De manera contraria, los catalizadores Co/SiO₂-x mostraron un ligero corrimiento del primer pico de reducción hacia menor temperatura, de 340°C a 325°C, apuntando a una menor interacción de Co₃O₄ con el soporte, por ende, cuentan con mayor disponibilidad para la reacción.

Por otra parte, a medida del aumento del contenido de Mn en los sólidos catalíticos Co/HMS-x y SiO₂-x, el picocorrespondiente a la segunda etapa de reducción de muestra un corrimiento hacia mayor temperatura. Incluso, se observa que a mayor contenido de Mn, el perfil de reducción presenta un coleeo en valores de temperatura superiores a los 500°C, presumiblemente causado por la presencia de óxidos CoO más estables y menos susceptibles a reaccionar, lo que conduce a menor formación de sitios activos Co⁰. Los resultados obtenidos en este trabajo están en línea con reportes que señalan que la interacción del Mn con el Co resulta en menor reducción de Co₃O₄. Guse y Papp[33] señalaron a la presencia de una espinela estable Co/Mn como la responsable de la inhibición de la formación de la fase metálica de Co⁰ durante el proceso de reducción. A pesar de los bajos contenidos de Mn utilizados en sus catalizadores de Co y a la dificultad para identificar las fases cristalinas de la espinela, la formación de la espinela Co_{3-x}Mn_xO₄ ha sido sugerida por diferentes autores [12, 34, 35]. De manera similar, la formación de la espinela estable de óxido mixto Fe-Mn ha sido reportada en catalizadores de Fe promovidos con Mn aplicados en la reacción de SFT. Diferentes estudios han señalado que la reducción del catalizador se ve disminuida por la interacción del Mn con Fe, sin embargo esta interacción conduce a una mayor actividad y resistencia a la desactivación [36-39]. Tal comportamiento ha sido relacionado a que la presencia de Mn estabiliza a las especies de carburo de Fe, las cuales presentan una actividad superior en comparación con la fase cristalina Fe₃O₄, ambas formadas durante la exposición del catalizador activo al gas de síntesis [40-43].

El impedimento de la reducción de Co_3O_4 por su interacción con el soporte está reportado en la literatura. Jacobs *et al.* han señalado que las partículas soportadas de óxido de Co son más estables y generalmente de menor tamaño cuando interaccionan fuertemente con el soporte, lo que limita su reducibilidad [22, 23]. Lo anterior está en línea con los resultados obtenidos de difracción de rayos-X, donde se observó que los catalizadores con mayor contenido de Mn presentaron menor tamaño de partícula en comparación con los catalizadores no promovidos. Para ratificar lo anterior, se realizó la cuantificación del consumo de H_2 utilizado durante el proceso de activación (hasta 500°C) y su relación con la cantidad necesaria de H_2 para reducir la totalidad del Co presente en el catalizador, considerando que inicialmente se encuentra como Co_3O_4 . Entonces, el grado de reducción fue obtenido utilizando la ecuación 10 y los resultados se presentan en la Tabla 7.

$$\% \text{ Grado de reducción} = \frac{\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ consumidos durante RTP a } T \leq 500^\circ \text{ C}}{\text{Moles de } \text{H}_2 \text{ necesarios para reducir el total de } \text{Co}_3\text{O}_4} \quad \text{Ecuación 10}$$

Los datos de la Tabla 7 muestran un menor grado de reducción en los catalizadores soportados sobre un material mesoestructurado como el HMS o HMS-x, resultado de su posible localización en el interior de los poros. Debido a que las propiedades texturales del HMS-x cuentan con una distribución de tamaño de poro de al menos en un orden de magnitud inferior, la disponibilidad a la reducción de las partículas de Co_3O_4 soportadas es menor.

Tabla 7. Consumo de H₂ por etapa de reducción del Co₃O₄ y grado de reducción.

Catalizador	Consumo de H ₂ (moles)		Relación de consumo de H ₂ , etapa 1/etapa 2	% Grado de reducción (Ecuación 10)	% Grado de reducción, 1er etapa + 2da etapa
	Pre tratamiento a ≤ 500°C	Reducción 500-900°C			
Co/HMS	2.14E-05	4.25E-06	5.0	72	86
Co/HMS-0.2	1.82E-05	8.70E-06	2.1	60	88
Co/HMS-0.4	8.73E-06	1.13E-05	0.8	29	66
Co/HMS-0.8	1.46E-05	1.46E-05	1.0	48	96
Co/SiO ₂	2.85E-05	1.85E-06	15.4	90	96
Co/SiO ₂ -0.2	2.34E-05	3.80E-06	6.2	78	91
Co/SiO ₂ -0.4	2.35E-05	5.56E-06	4.2	70	87
Co/SiO ₂ -0.8	1.42E-05	1.25E-05	1.1	43	80

Otra razón que debe ser considerada es la posible formación de compuestos estables térmicamente como silicatos de Co, producida por la reacción entre CoO formado durante la reducción y el soporte [94]. Los datos de la Tabla 7 muestran también que la adición de Mn en los catalizadores condujo a menor grado de reducción de los catalizadores de Co. Este resultado está acorde lo reportado por algunos otros autores (*e.g.*[34, 44, 46, 95]), donde se ha señalado que la interacción del Co con Mn resulta en la formación de espinelas, las cuales siguen siendo estables a 900-1000 °C [68]. La tendencia en el consumo de H₂ para la reducción de Co₃O₄ hasta Co⁰ durante la etapa de pre-tratamiento sugiere la existencia de una menor cantidad de sitios activos disponibles para la reacción, lo cual tendría un efecto negativo en las propiedades catalíticas durante la reacción de SFT.

4.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) permite tener indicios sobre la composición elemental de una superficie, así como de los estados de oxidación de los elementos presentes en ella [96]. Su fundamento está en la detección de los fotoelectrones emitidos en la superficie de una muestra irradiada con un haz de rayos X y la relación que existe entre la energía cinética de los fotoelectrones detectados y la energía de ligadura en el orbital atómico del que proceden. Por ello, esta técnica fue utilizada para evaluar la influencia del contenido de Mn en el estado de oxidación de las especies de Co presentes en la superficie de los catalizadores reducidos. La

Figura 17 muestra los espectros de los fotoelectrones emitidos del nivel $\text{Co}2p_{3/2}$ en el intervalo de energía de ligadura de 792-775 eV, correspondientes a los catalizadores sometidos a un proceso de reducción a 400°C *in-situ*, es decir que la medición fue realizada cuando los catalizadores se encuentran en fase activa.

El catalizador no promovido (Fig.17a) muestra un espectro conformado por picos en 783 y 779.9 eV, relacionados con la presencia de iones Co^{2+} que interactúan con el soporte[97], así como de las especies $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ presentes en óxido de cobalto[98], respectivamente; mientras que en 787.2 eV se observa el pico de la línea “*shake-up*” satelital de la transición $3d \rightarrow 4s$, característico de las especies Co^{2+} [98, 99] y derivado de la impartición de energía de los fotoelectrones emitidos hacia otros electrones de los orbitales del átomo de Co [100]. Las señales descritas que corresponden a la especiación del Co iónico exhiben una menor intensidad en comparación con el pico que aparece en 777.6 eV, el cual fue asociado a la existencia de Co metálico (Co^0) en la superficie del catalizador reducido [96].

Por otra parte, la señal correspondiente al Co^0 en el espectro del catalizador promovido con 0.2% en peso de Mn (Fig.17b) presenta una intensidad mayor a la observada en el espectro del catalizador no promovido. Lo anterior está estrechamente relacionado con un contenido de Co^0 superior al evaluado en el catalizador no promovido y puede ser interpretado como un favorecimiento de la reducción de las especies de óxido de Co por la presencia de una pequeña cantidad de Mn.

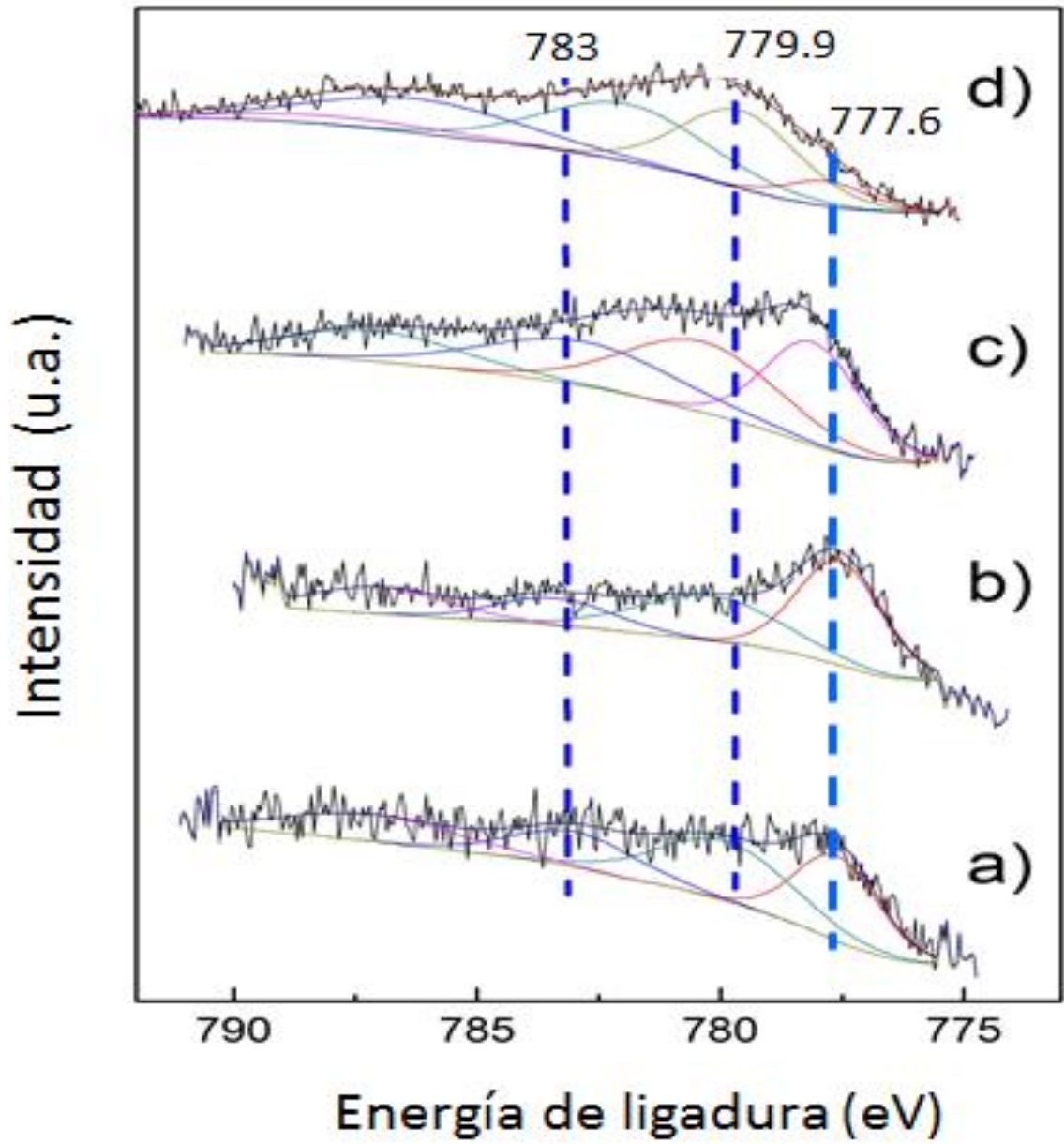


Figura 17. Espectros de XPS de $\text{Co}2p_{3/2}$ presentes en los catalizadores $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-x}$ reducidos, con x = % contenido en peso de Mn: a) Co/SiO_2 , b) $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-0.2}$, c) $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-0.4}$ y d) $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-0.8}$.

El favorecimiento de la reducción del óxido de Co soportado puede ser vinculado a un efecto de segregación de las partículas de Co que permite mayor disponibilidad para reacción, como ha sido descrito en los resultados de las técnicas anteriores. Sin embargo, el efecto fue distinto con mayor contenido de Mn en los catalizadores. El ligero corrimiento del pico de Co^0 desde 777.6 eV hasta ~778 eV observado en el catalizador modificado con 0.4% en peso de Mn (Fig. 17c), es indicio de que la interacción de las especies de Co metálico con el soporte está en aumento. De igual modo, el contenido de Mn superior derivó en una menor presencia de Co^0 sobre la superficie del catalizador (Fig. 17d) y está en relación con mayor interacción entre el Co y el Mn, por lo que la reducción del óxido de Co es inhibida. A su vez, la intensidad del pico asociado a la línea “shake-up” satelital en 787.2 eV, característico de las especies Co^{2+} , resultó mayor en el catalizador promovido con la mayor cantidad de Mn evaluada. Este contraste fue realizado evaluando la relación de la intensidad del pico satelital entre la intensidad del pico principal de Co $2p_{3/2}$, descrita como $I_{\text{satelital}}/I_{\text{principal}}$, o también $I_{\text{sat}}/I_{\text{p}}$ (Tabla 8).

La Tabla 8 muestra que el valor de la relación $I_{\text{sat}}/I_{\text{p}}$ del $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-0.7}$ reducido está por encima de los demás catalizadores con menor o nulo contenido de Mn, siendo evidencia de que existe una mayor presencia de especies de Co no reducidas en la superficie del catalizador. En este catalizador además, la relación atómica Mn/Co permanece constante después de la reducción, lo que sugiere que la formación de óxidos mixtos CoMn_xO es favorecida a medida que el contenido de Mn aumenta.

Tabla 8. Datos obtenidos de XPS de los catalizadores Co/SiO₂-xreducidos.

Catalizador	Mn 2p _{3/2}	Energía de ligadura, eV ^c			(I _{sat} /I _p) ^e	Mn/Co ^f
		Co-Sil	Co ₃ O ₄	Co ⁰		
Co/SiO ₂ ^a	-	783.3	779.9	-	0.45	-
		51%	49% ^d			
Reducido ^b	-	783.0	779.9	777.6	0.38	-
		23%	41%	36%		
Co/SiO ₂ -0.2 ^a	641.4 (2.5) ^g	782.5	779.5	-	0.40	0.064
		38%	62%			
Reducido ^b	640.7 (2.5) ^g	783.1	780.2	777.6	0.35	0.14
		17%	35%	48%		
Co/SiO ₂ -0.4 ^a	641.6 (4.7) ^g	783.1	780.0	-	0.31	0.14
		48%	52%			
Reducido	641.4 (4.8) ^g	782.9	780.4	778.1	0.27	0.22
		30%	37%	33%		
Co/SiO ₂ -0.8 ^a	641.4 (4.1) ^g	782.7	780.2		0.48	0.14
		28%	72%			
Reducido	641.1 (4.0) ^g	782.3	779.6	777.8	0.48	0.15
		46%	44%	10%		

^aCatalizadores calcinados y desgasificados en vacío a 300°C (10⁻³mbar).

^bReducción *in situ* con flujo de 5% H₂/Ar a 400 °C.

^cSe utilizó como referencia interna al pico Si2p con energía de ligadura =103.5 eV

^dConcentración superficial de las especies de cobalto.

^eRelación de intensidades, pico satelital/pico principal de Co2p.

^fRelación atómica superficial, medida por XPS.

^gFWHM del pico Mn 2p_{3/2}.

4.2 Pruebas catalíticas

4.2.1 Reacción de SFT a presión atmosférica

Las pruebas catalíticas de la reacción SFT a presión atmosférica fueron realizadas a 220 °C con una relación de alimentación de dos volúmenes de H₂ por cada volumen de CO. La evaluación del efecto de la promoción en la actividad catalítica fue realizada en función de la relación atómica Mn/Co en el contenido metálico, en lugar de utilizar el porcentaje en peso de Mn. En la literatura disponible está reportado que el tamaño de partícula de Co₃O₄ menor a 10 nm se convierte en un factor que limita la actividad y selectividad hacia el crecimiento de cadena [15, 34, 45, 101], sin embargo, el tamaño promedio de las partículas de estos catalizadores en este trabajo ronda de 10 a 13 nm. Por tanto, los efectos observados en las propiedades catalíticas son atribuidos únicamente a la interacción Co-Mn en cada tipo de catalizador. El comportamiento de las propiedades catalíticas fue descrito en función de la relación Mn/Co para facilitar el contraste de los resultados obtenidos en este trabajo contra los reportados en la literatura disponible.

En general, la tendencia observada en la Figura 18 sugiere que los catalizadores modificados presentaron sitios activos menos disponibles al paso de los gases reactantes. Este resultado fue relacionado con la presencia de especies de óxido de Co más segregadas y menos reducibles en los catalizadores con mayor contenido de Mn y está acorde a lo descrito en la espectroscopia UV-vis y reducción con H₂ a temperatura programada.

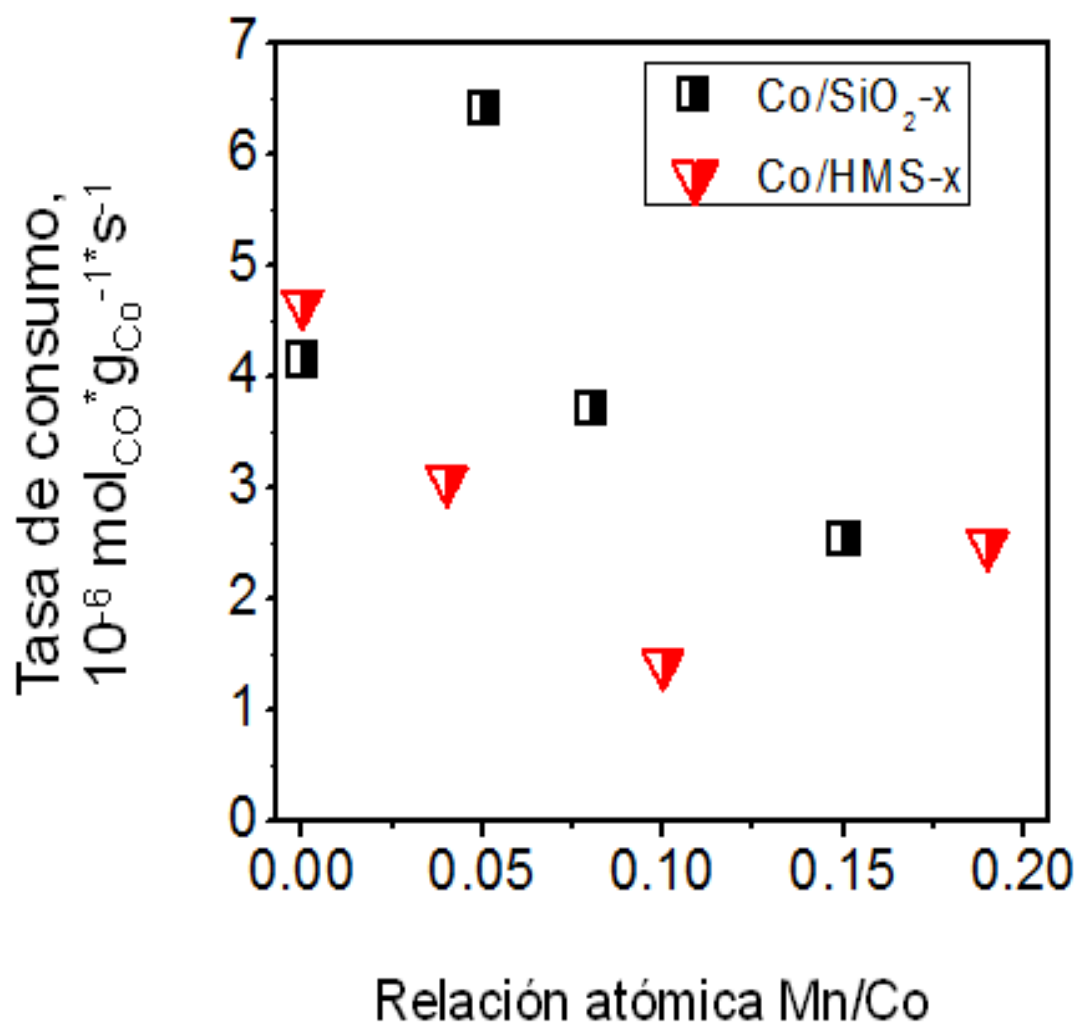


Figura 18. Tasa de consumo de CO de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x a presión atmosférica en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.

En este caso, el efecto promotor favoreció a la conversión de CO solamente al ser la relación atómica Mn/Co igual a 0.04 en el catalizador Co/SiO₂-x, concordando con la concentración de Mn en que ha sido reportada la interacción óptima entre el Mn y Co [12, 34].

No obstante, fue necesario realizar una normalización de la tasa de consumo de CO reportada en la Figura 18 para hacer una comparación de la actividad intrínseca de los catalizadores. Lo anterior, fue debido a los diferentes efectos en el desempeño catalítico (*e.g.* menor tamaño de partícula, menor grado de reducción, formación de espinelas Mn-Co) asociados a la interacción Co-Mn y que apuntan a la disminución de la disponibilidad de sitios activos de Co^0 . Inclusive, los experimentos de reducción a temperatura programada sugieren que la incorporación de Mn resultó en menor cantidad de sitios activos de Co^0 disponibles para reacción. Para realizar la normalización de la tasa de consumo de CO, el consumo de H_2 fue utilizado para estimar por estequiometría la cantidad de Co reducido contenido en la muestra de catalizador.

Los datos de tasa de consumo normalizada por cantidad de Co reducido están mostrados en la Tabla 9 y representados en la Figura 19. Los resultados destacan la actividad similar que existe entre los catalizadores, independientemente de la estructura particular de cada soporte y del contenido de Mn incorporado en el soporte.

Tabla 9. Datos utilizados para la normalización de la tasa de consumo de CO en la reacción de SFT a presión atmosférica y 220 °C.

Catalizador	Mn/ Co	Consumo de H ₂ , moles	^a Cantidad de Co (g.) reducido	Tasa de consumo de CO, mol _{CO} *g _{Co} ⁻¹ *seg ⁻¹	Tasa de consumo normalizada CO, mol _{CO} *g _{Co red} ⁻¹ *seg ⁻¹
Co/HMS	0.0	2.1E-05	9.5E-04	4.7E-06	2.0E-05
Co/HMS-0.2%Mn	0.04	1.8E-05	8.1E-04	3.1E-06	1.7E-05
Co/HMS-0.4%Mn	0.10	8.7E-06	3.9E-04	1.4E-06	1.6E-05
Co/HMS-0.8%Mn	0.19	1.5E-05	6.4E-04	2.5E-06	1.6E-05
Co/SiO ₂	0.0	2.8E-05	1.3E-03	4.2E-06	1.5E-05
Co/SiO ₂ -0.2%Mn	0.05	2.3E-05	1.0E-03	6.4E-06	2.6E-05
Co/SiO ₂ -0.4%Mn	0.08	2.4E-05	1.0E-03	3.7E-06	1.7E-05
Co/SiO ₂ -0.8%Mn	0.15	1.4E-05	6.3E-04	2.6E-06	2.0E-05

^a Durante etapa de pre-tratamiento del catalizador (22 ml/min de 5% de H₂ en Ar, a 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 500 °C y manteniendo durante 1 h.

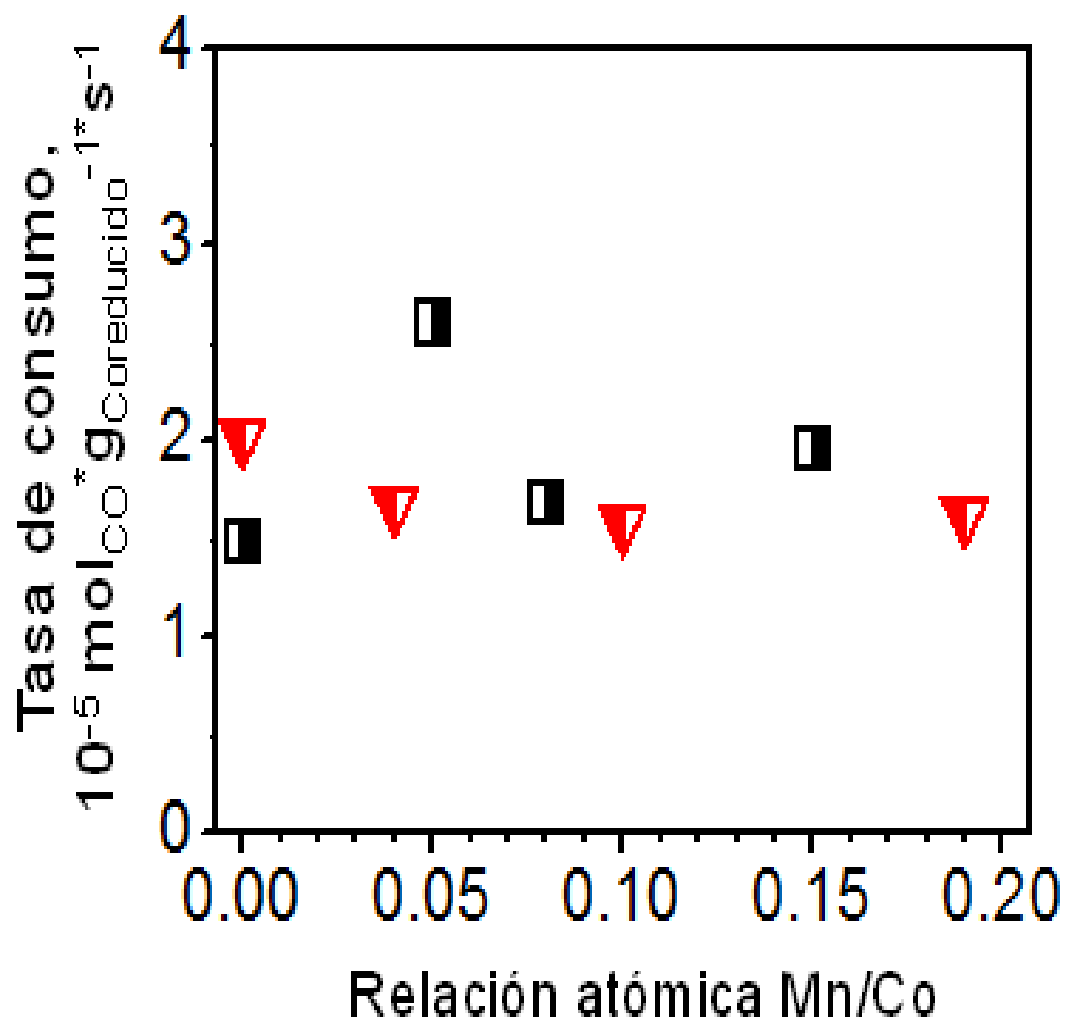


Figura 19. Tasa de consumo de CO de Co/SiO_{2-x} y Co/HMS-x normalizada por gramos de Co reducido a presión atmosférica, en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.

Los datos graficados en la Figura 19 destacan que la tasa de consumo de CO mostró un comportamiento distinto dependiendo de las características estructurales del soporte. La modificación de los catalizadores Co/HMS-x y Co/SiO₂-x apuntan a que los sitios de Co⁰ que interactúan con Mn cuentan con una actividad superior a la que tienen los sitios de los catalizadores no promovidos. Estudios diversos han señalado que los sitios de Co⁰ activos que interaccionan con Mn muestran mayor retención de las moléculas de CO adsorbidas, ocasionando que las cadenas de hidrocarburos se encuentren insaturadas de átomos de H y promoviendo la polimerización [34, 46, 102].

Por otra parte, el efecto del contenido de Mn observado en la tasa de consumo de CO con los catalizadores Co/HMS-x se vincula a que la estructura mesoporosa del HMS complicó el crecimiento de cadena debido a que las partículas activas se encuentran más segregadas [20, 31, 32, 103]. Lo anterior puede ser observado en la producción de hidrocarburos de elevado peso molecular (C₅₊) (Figura 20). Sin embargo, el aumento de la formación de compuestos olefínicos observado en la Figura 21 está en línea con lo descrito sobre la disminución de la terminación de crecimiento de cadena por hidrogenación de los hidrocarburos formados durante la reacción [13, 34, 95].

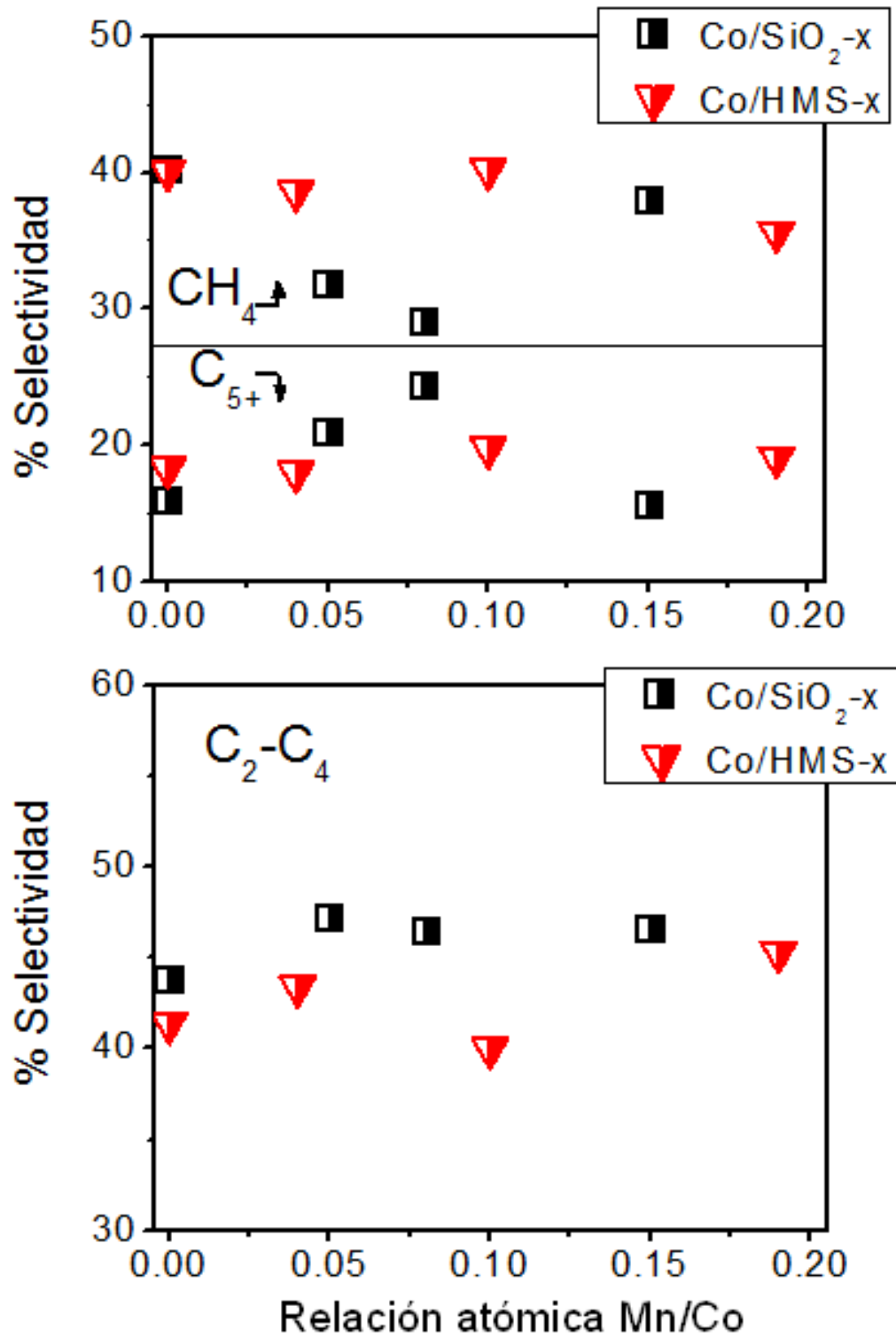


Figura 20. Selectividad de CH₄ e hidrocarburos C₅₊ obtenidos en la reacción SFT de los catalizadores de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x a presión atmosférica en función del contenido de Mn.

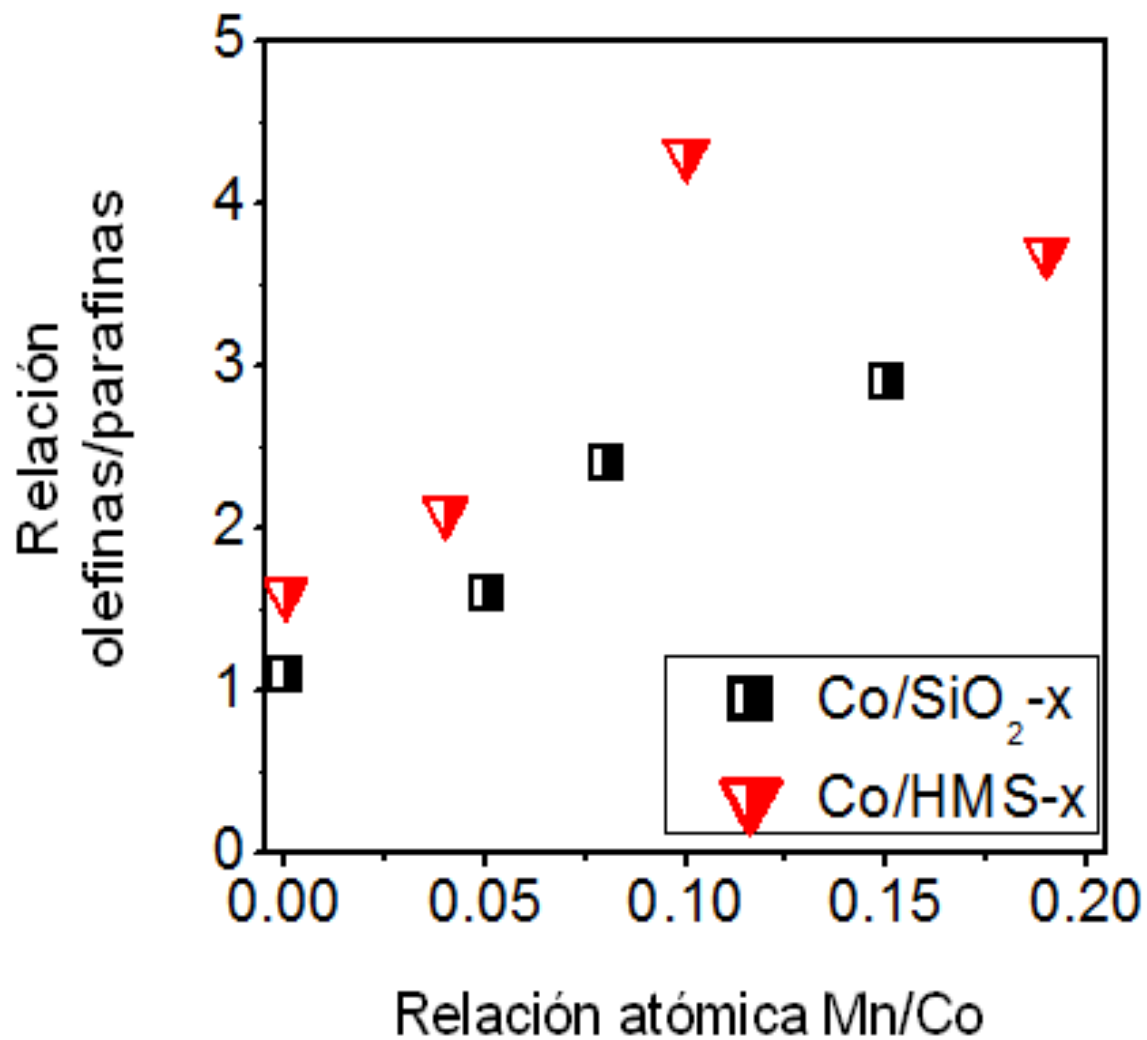


Figura 21. Relación de olefinas respecto a parafinas en los productos de la SFT de los catalizadores de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x obtenida a presión atmosférica en función del contenido de Mn.

Como fue mencionado, un aspecto importante que ha sido descrito sobre la interacción Co-Mn está relacionado con la adsorción de las moléculas de CO sobre los sitios activos [34, 46, 102]. En este trabajo no fue posible realizar una evaluación directa sobre la capacidad de adsorción de CO, sin embargo mediante pruebas de reacción en condiciones de presión atmosférica y baja concentración de H₂ se logra tener una interpretación sobre el efecto de la presencia de Mn en la adsorción de CO. Lo anterior es porque una de las consecuencias de contar con una mayor adsorción del CO es que la energía necesaria para la desorción de los productos de reacción también debe ser mayor.

Este experimento fue realizado utilizando los catalizadores Co/SiO₂-x, pues mostraron un efecto más notorio en la selectividad a hidrocarburos C₅₊ con el aumento de Mn. La Figura 22 muestra una relación creciente entre el contenido de Mn y la temperatura en que fue alcanzado el máximo rendimiento de formación de compuestos C₅₊. Mientras el contenido de Mn aumenta es necesario aplicar mayor temperatura para obtener el máximo rendimiento de formación de hidrocarburos de elevado peso molecular, en este caso C₅₊. Por tanto, este resultado puede presumir que el Mn presente en el catalizador promueve la adsorción de CO en la superficie catalítica.

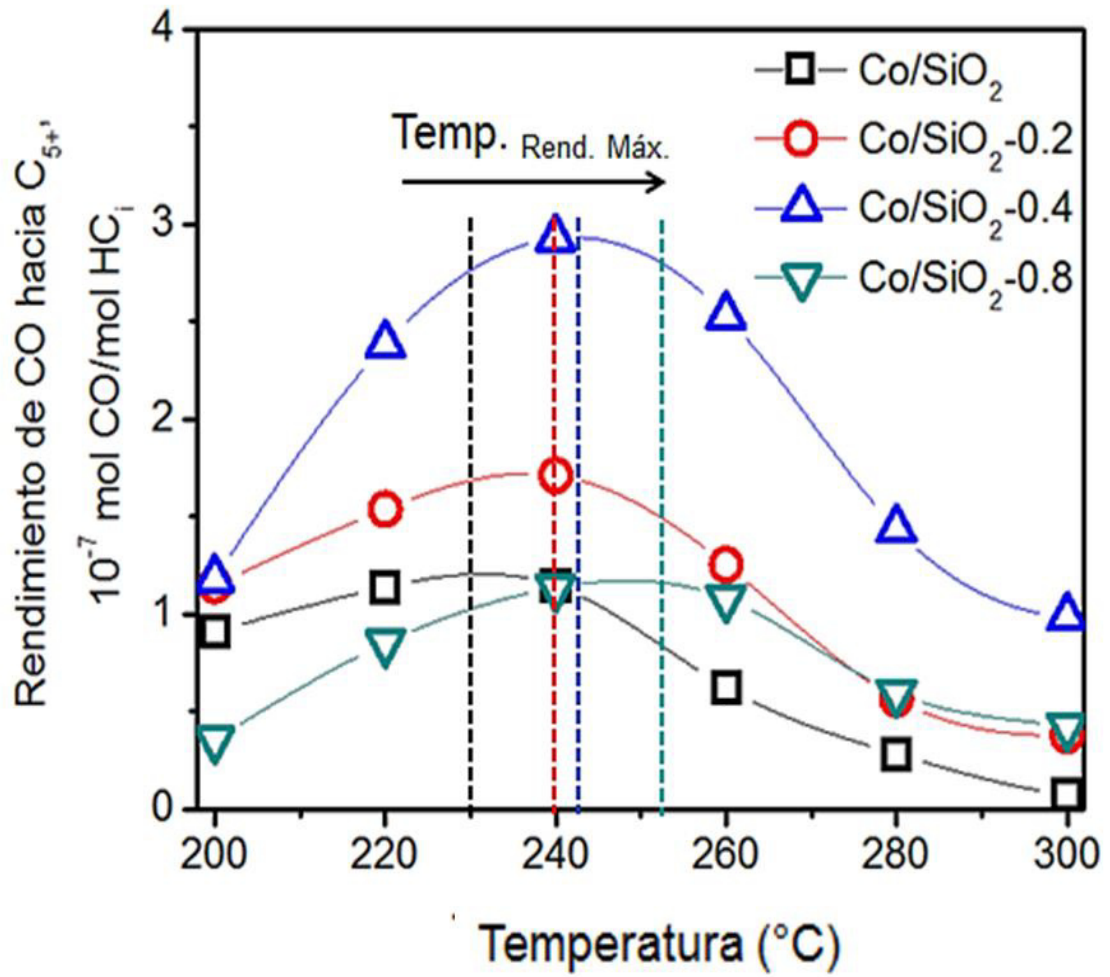


Figura 22. Rendimiento del consumo de CO para la formaci3n de los hidrocarburos C_{5+} en la SFT de los catalizadores de Co/SiO_{2-x} a diferentes temperaturas y a presi3n atmosf3rica.

4.2.2 Reacción de SFT a 20 bar

La reacción de SFT a presión elevada conduce a la formación de productos en fase líquida, por tanto, los catalizadores deben contar con estabilidad mecánica para evitar la formación de lodo entre el catalizador en polvo y los productos de reacción. Por ello, se realizó un tratamiento mecánico a cada soporte, el cual consistió en someter 0.03-0.08 g de soporte a una presión de 9 ton durante 8 min y tamizar a tamaño de malla US 120-150, hasta reunir 1 g de soporte. Posteriormente, el soporte estabilizado mecánicamente fue impregnado con solución acuosa de precursor nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), utilizando cantidades adecuadas para obtener un contenido de aproximadamente 5% en peso de Co en cada catalizador. El catalizador impregnado fue sometido a un proceso de secado suave a 80 °C, seguido de calcinación a 500 °C en atmósfera de aire estático. En este apartado, la tasa de consumo fue también normalizada por el contenido de Co reducido durante la etapa de activación del catalizador (Tabla 10).

La Figura 23 muestra los resultados referentes al efecto promotor del Mn en los catalizadores de Co en la actividad catalítica. El favorecimiento de la actividad está en línea con lo reportado por Dinse *et al.*[12], quienes señalaron que la interacción Co-Mn promovió la concentración de CO adsorbido en la superficie activa. Así mismo, Johnson *et al.*[46] reportaron que la promoción de Co/SiO₂ con Mn (relación atómica Mn/Co de 0 a 0.5) facilitó la adsorción-disociación de CO en la superficie activa y propusieron que la interfase Mn-Co

es la responsable de los efectos promocionales, como resultado de interacciones ácido-base de Lewis entre productos intermediarios de la reacción de SFT y los cationes promotores. [47, 48]

Tabla 10. Datos utilizados para la normalización de la tasa de consumo de CO en la reacción de SFT a 20 bar y después de 35 h con temperatura de horno en 320°C.

Catalizador	Mn/Co	Consumo de H ₂ , moles	^a Cantidad de Co (g.) reducido	Tasa de consumo de CO, mol _{CO} *seg ⁻¹	Tasa de consumo normalizada CO, mol _{CO} *g _{Co reducido} ⁻¹ *seg ⁻¹
Co/HMS	0.0	2.1E-05	9.1E-04	1.2E-06	1.3E-03
Co/HMS-0.8%Mn	0.19	2.0E-05	8.9E-04	3.0E-06	3.4E-03
Co/SiO ₂	0.0	3.6E-05	1.6E-03	1.5E-06	9.5E-04
Co/SiO ₂ -0.4%Mn	0.08	3.1E-05	1.3E-03	2.2E-06	1.6E-03
Co/SiO ₂ -0.8%Mn	0.15	2.8E-05	1.2E-03	2.5E-06	2.1E-03

^a Durante etapa de pre-tratamiento del catalizador (22 mL/min de 5% de H₂ en Ar, a 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 500 °C y manteniendo durante 1 h.

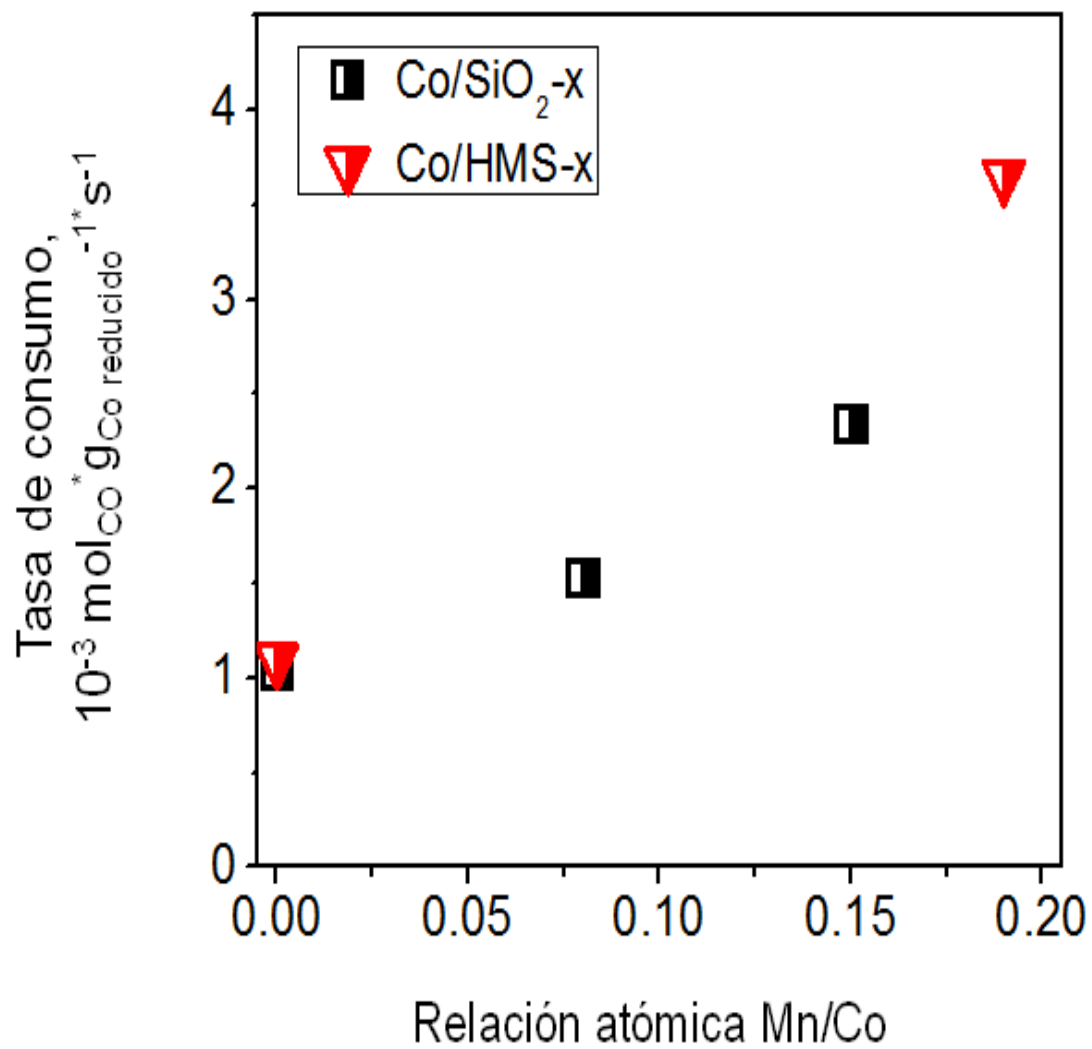


Figura 23. Tasa de consumo de CO de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x normalizada por gramos de Co reducido obtenida a 20 bar, en función de la relación atómica Mn/Co presente en el catalizador.

Por otra parte, es conocido que el aumento de la presión en las condiciones de reacción de SFT implica una mayor concentración de moléculas de CO reactante en la superficie activa del catalizador, y por ende, existe un mayor grado de polimerización [12, 15, 46]. Esto es observado al contrastar los resultados de actividad a condiciones de presión atmosférica (Figura 19) con los obtenidos a 20 bar (Figura 23). Al realizar la reacción de SFT a condiciones de presión elevada, el aumento forzado de la concentración de CO en la superficie activa favoreció la formación de hidrocarburos de elevado peso molecular para ambos tipos de catalizador. Este comportamiento también fue reflejado en la Figura 24, que muestra valores de selectividad hacia C_{5+} superiores a los obtenidos en la reacción a presión atmosférica (Figura 20).

En relación a la influencia de la interacción Mn/Co, la Figura 24 muestra que el aumento del contenido de Mn tuvo un efecto poco notorio en la formación de CH_4 . Aun así, la promoción de los catalizadores representó un ligero favorecimiento del crecimiento de cadena derivado de la disminución de la producción de hidrocarburos C_2-C_4 . No obstante, el comportamiento de la relación de productos olefínicos respecto a parafinas observado en la Figura 25 se contrapone con lo descrito por Dinse *et al.*[12] y Morales *et al.*[104, 105], quienes señalaron que la interacción entre el Co y Mn limita la disponibilidad de H adsorbido y disminuye la hidrogenación de los compuestos a parafinas.

Los resultados mostrados en la Figura 25 indican que la promoción de los catalizadores con Mn favoreció la formación de compuestos saturados de H, beneficiando a la hidrogenación de las cadenas de hidrocarburos.

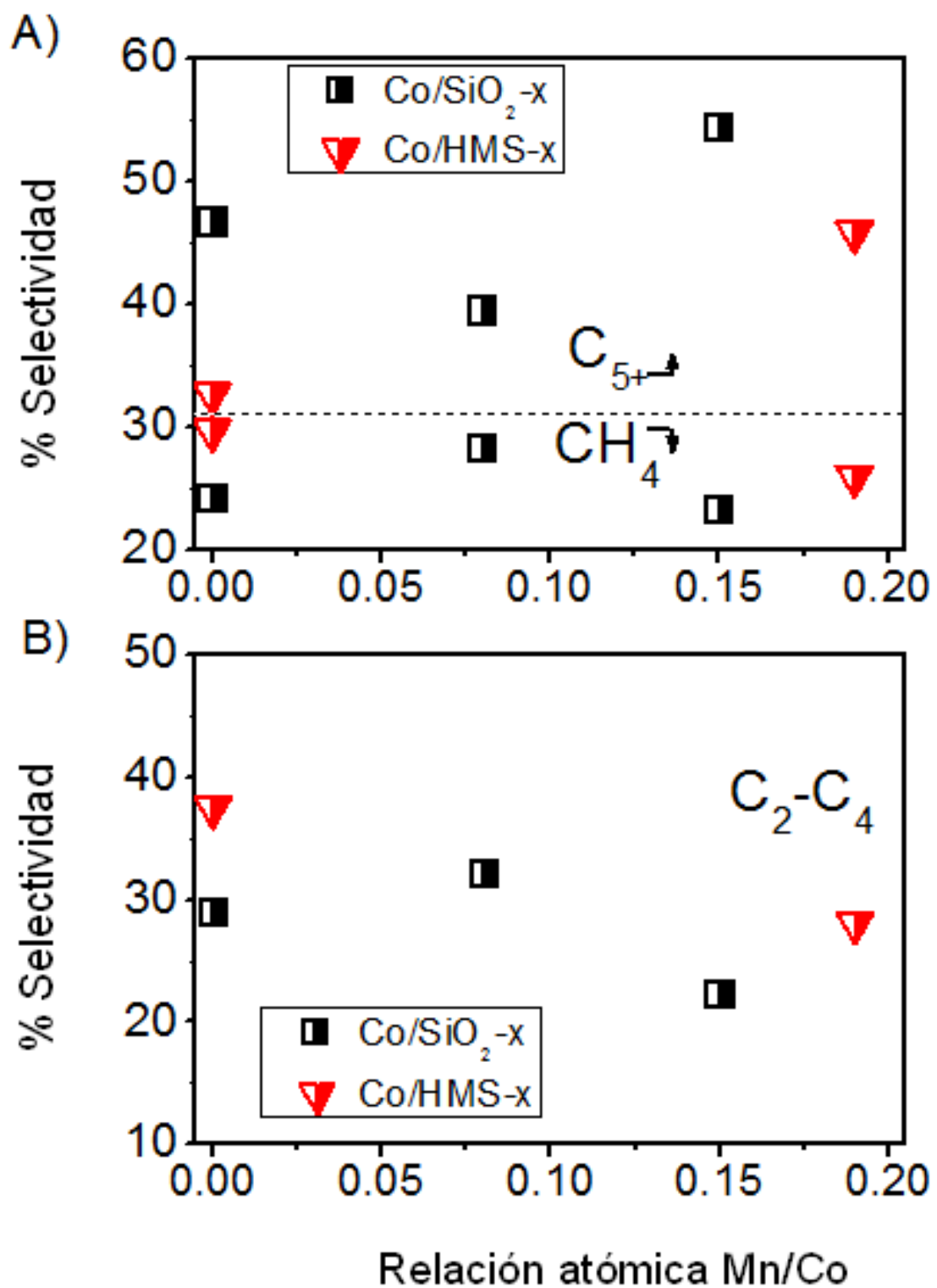


Figura 24.(A) Selectividad de CH₄ e hidrocarburos C₅₊ y selectividad de (B) hidrocarburos C₂-C₄ obtenidos en la reacción SFT de los catalizadores de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x a 20 bar, en función del contenido de Mn.

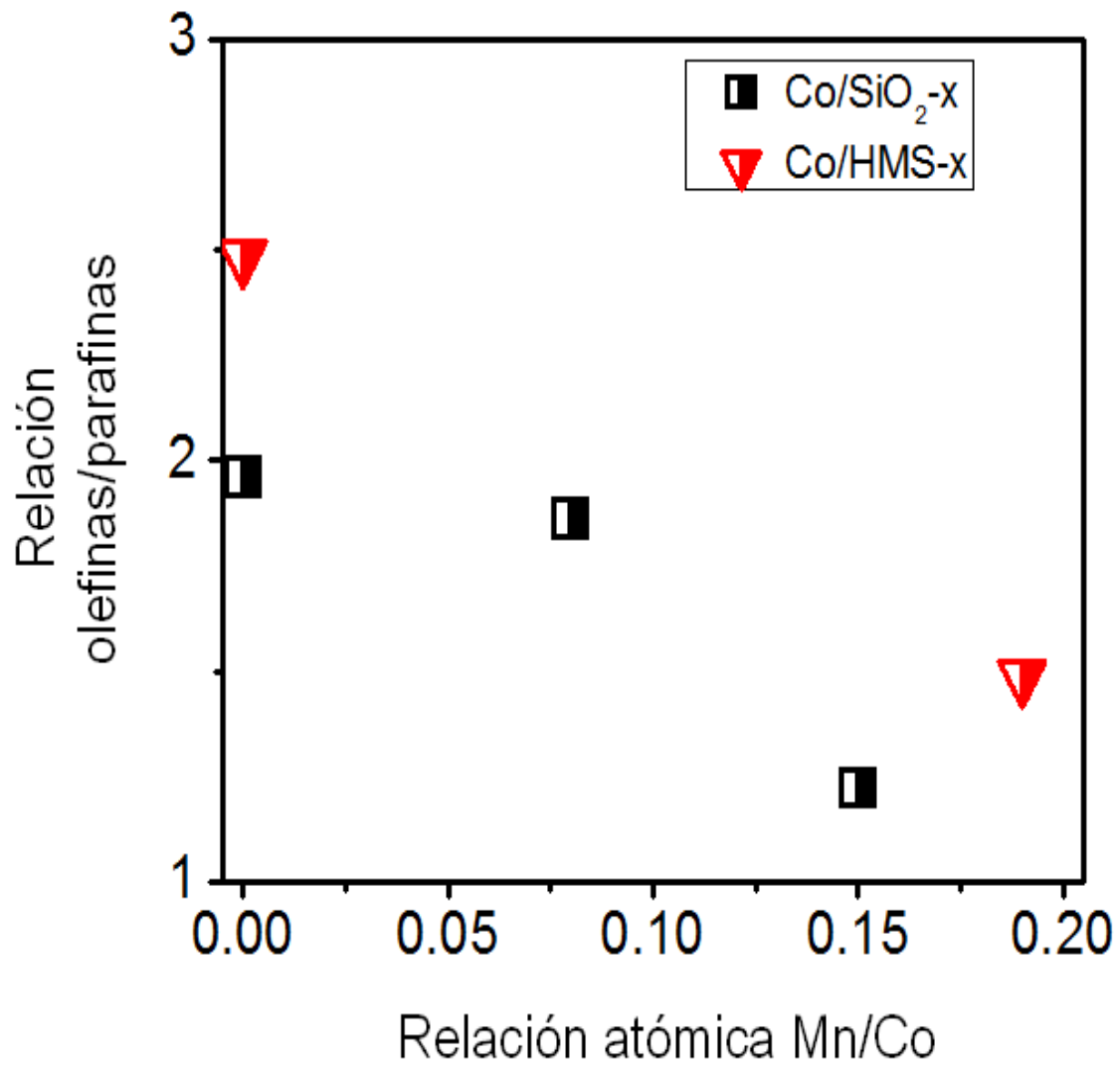


Figura 25. Relación de olefinas respecto a parafinas en los productos de la SFT de los catalizadores de Co/SiO₂-x y Co/HMS-x obtenida a 20 bar en función del contenido de Mn.

Es posible que el método de síntesis desarrollado en este trabajo sea la causa de que la interacción Co-Mn haya promovido la producción de compuestos parafínicos. En los estudios publicados por Dinse *et al.*[12]y Morales *et al.*[104, 105], la impregnación de Co y Mn es simultánea o en etapas (primero el Co y luego el Mn) sobre la superficie de un soporte y como consecuencia, los sitios de Co^0 activo pueden ser bloqueados por partículas de MnO, sobre todo si existe un exceso del contenido de Mn en el catalizador. En este trabajo, al estar el Mn distribuido en el soporte y el Co impregnado en su superficie, la probabilidad de que ocurra el bloqueo de la superficie activa por el Mn es muy baja por lo tanto, los sitios activos de Co^0 disponibles interaccionan directamente con las moléculas reactivas adsorbidas.

El balance atómico de C fue realizado para identificar la tendencia de la promoción de Mn hacia la formación de los posibles productos de la reacción de SFT, descritos en la Introducción mediante las Ecuaciones 1-6. De los compuestos conformados por átomos de C que pueden estar presentes en el sistema de reacciones de SFT, sólo fue posible cuantificar CO, CH_4 , hidrocarburos parafínicos $\text{C}_2\text{-C}_{32}$ y olefinas $\text{C}_2\text{-C}_6$. Por lo tanto, el balance atómico de C incluye sólo a estos compuestos. El balance atómico de C mostrado en la Tabla 11 indica que la selectividad no es completamente dirigida a la formación de hidrocarburos, sino que existe la producción de otras especies carbonosas, como CO_2 y/o alcoholes. Se observa también que el contenido de Mn ($\text{Mn/Co} \geq 0.15$ en relación atómica) para ambos tipos de catalizadores suprime la formación de compuestos no deseados,

primordialmente asociadas a especies de óxidos de Co no reducidas en el catalizador. Este resultado parece estar en línea con el favorecimiento de la hidrogenación de los compuestos, descrito del aumento de productos parafínicos obtenidos en la reacción de SFT a 20 bar. Por tanto, en este trabajo, la presencia de Mn en los catalizadores de Co resultó principalmente en el favorecimiento de la hidrogenación de las moléculas de CO adsorbido.

La Figura 26 muestra la distribución de los hidrocarburos presentes en la fase líquida producida en la reacción de SFT a 20 bar. Su composición dispone de un intervalo amplio de hidrocarburos, desde C₆-C₃₃ y C₇-C₃₃, para Co/SiO₂-x y Co/HMS-x, respectivamente. Sin embargo, la mayor proporción de los hidrocarburos obtenidos se encuentra dentro de los componentes de la fracción Diesel, marcada por el recuadro de línea sólida en la Figura 26 (C₁₁-C₁₈) [32].

Tabla 11. Datos reacción de SFT a 20 bar, H₂/CO=2, Sv=24 nL/h*g_{cat}.

Catalizador	Mn/Co	% X _{CO}	Tasa de consumo, mol _{CO} *g _{Co reducido} ⁻¹ *s ⁻¹	O/P	Balace de C
	0	10%	1.0E-03	1.9	66%
Co/SiO ₂ -x	0.08	12%	1.5E-03	1.8	64%
	0.15	17%	2.3E-03	1.2	72%
Co/HMS-x	0	6%	1.1E-03	2.5	65%
	0.19	19%	3.6E-03	1.5	75%

En otro contexto, la Figura 27 muestra la totalidad de los puntos que representan la conversión de CO evaluada durante 40 h y permite describir el efecto de la estructura del soporte, así como de la promoción con Mn en la estabilidad catalítica. En los experimentos realizados, la temperatura de 230°C no suministró la energía suficiente al sistema para observar distinción del comportamiento de la conversión en función del tipo de estructura del soporte y del contenido de Mn, pues la conversión resultó similar para todos los catalizadores ($X_{CO} \approx 4-7\%$). Con el aumento de la temperatura del reactor a 240°C, los catalizadores alcanzaron un máximo de conversión en el transcurso de 1-2 h. Sólo la conversión máxima del catalizador mayormente promovido Co/SiO_{2-x} (Mn/Co=0.15) ocurrió 9 h después del aumento de temperatura a 240°C, posiblemente relacionado con procesos de reducción de especies óxidos de Co presentes en el catalizador durante su exposición a los gases reactantes [106].

La influencia de la mesoestructura presente en el catalizador Co/HMS está relacionada con un comportamiento establecido de la conversión de CO. Este resultado puede ser vinculado a que los canales internos de la HMS permiten un acceso controlado de los reactantes hacia los sitios activos de Co⁰, los cuales posiblemente se localizan al exterior de los poros presentes en la mesoestructura del soporte. Lo anterior podría explicar la composición obtenida en los productos líquidos, pues fue favorecida la distribución de mayor tamaño de cadena, específicamente en la fracción Diesel.

Por otro lado, la caracterización de los soportes HMS-x indicó que la modificación con Mn limitó la formación de mesoestructura, reflejándose en una menor estabilidad catalítica del Co/HMS-x, posiblemente porque se vio afectado el acceso controlado de los reactantes hacia los sitios activos de Co^0 . Esta explicación puede ser utilizada para describir la inestabilidad que mostraron los catalíticos $\text{Co/SiO}_2\text{-x}$, ya que estos materiales no cuentan con mesoestructura que favorezcan la difusión de reactantes en el interior de los poros.

Por otra parte, la contribución del Mn en los sitios activos de Co^0 ha sido interpretada en este trabajo como la formación de compuestos activos y estables que favorecen la adsorción de CO y su hidrogenación. Por lo tanto, un aumento de la concentración en la superficie activa puede contribuir con la formación de compuestos de elevado peso molecular, así como de carburos o coque que bloquean la porosidad y el área activa [50, 107].

Diferentes autores han señalado que para sistemas catalíticos de Co, la desactivación es debido a la sinterización de las partículas activas, así como a la carburización de cobalto que ocurre durante las etapas de la reacción [50, 51, 57, 108]. En este trabajo, contar con especies de óxido de Co estables, además del accionar de Mn como ácido Lewis interaccionando con los sitios de Co^0 activo, los mecanismos de desactivación por sinterización y por oxidación de Co activo son descartados. Por esa razón, la desactivación que podría presentarse durante las pruebas de reacción estaría relacionada con la formación de especies carbonosas como coque o carburos metálicos que complican la

actividad catalítica del Co. Sin embargo, la Figura 27 muestra que los sistemas catalíticos logran un máximo y, conforme sucede la reacción, la conversión de CO se vuelve casi constante. Es muy probable que este comportamiento esté vinculado con las interacciones iniciales entre las moléculas reactivas que acceden al sistema catalítico y la superficie activa “limpia” o libre de reactantes adsorbidos. A medida que transcurre el tiempo de reacción, los ciclos de reacción que suceden en la superficie activa tienden a estabilizarse. Por ello, no fue posible definir si existe desactivación en los sistemas probados en este trabajo.

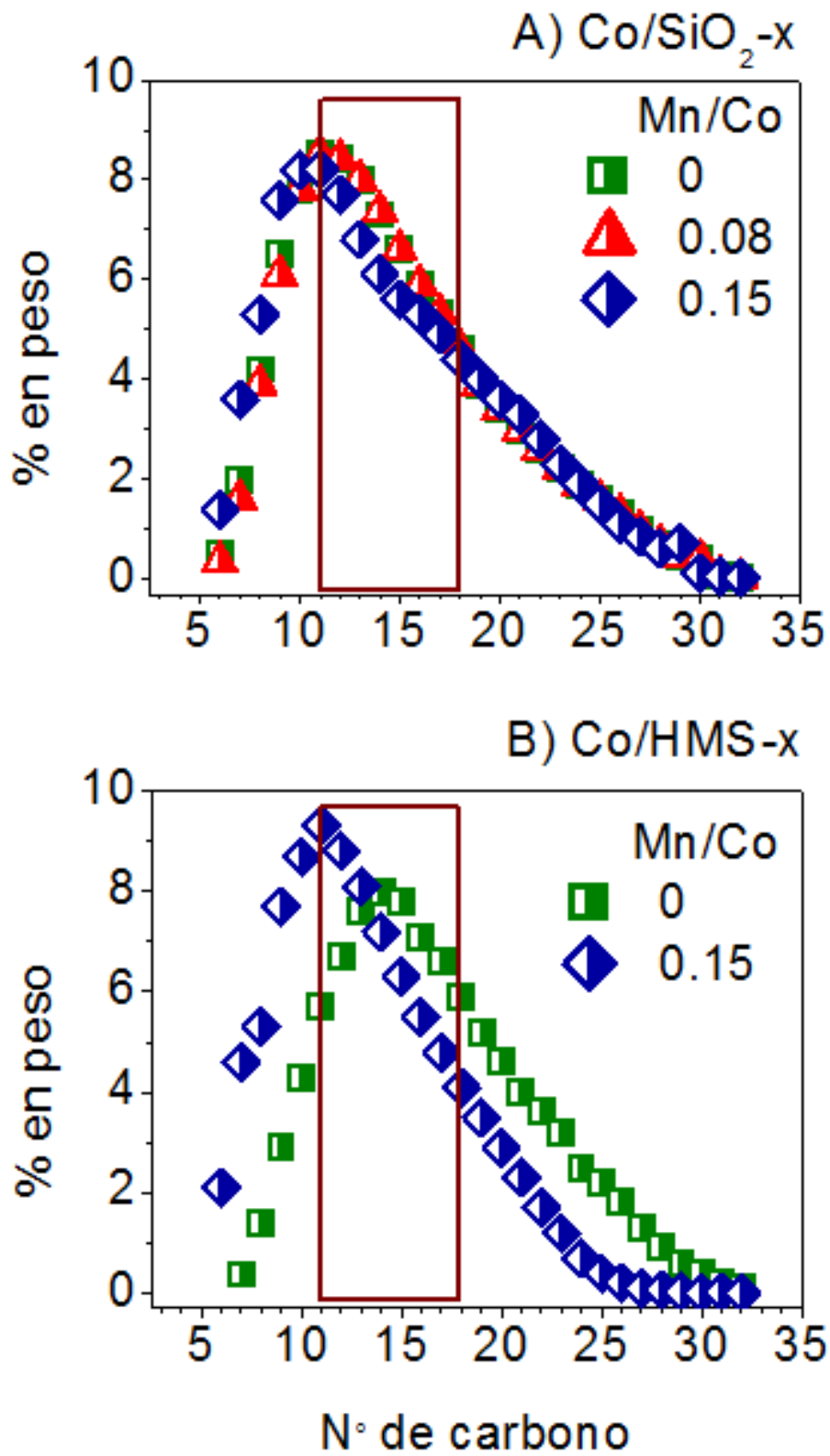


Figura 26. Composición de hidrocarburos correspondiente a los productos líquidos obtenidos en las pruebas de reacción de SFT a 20 bar. A) Co/SiO₂-x y B) Co/HMS-x.

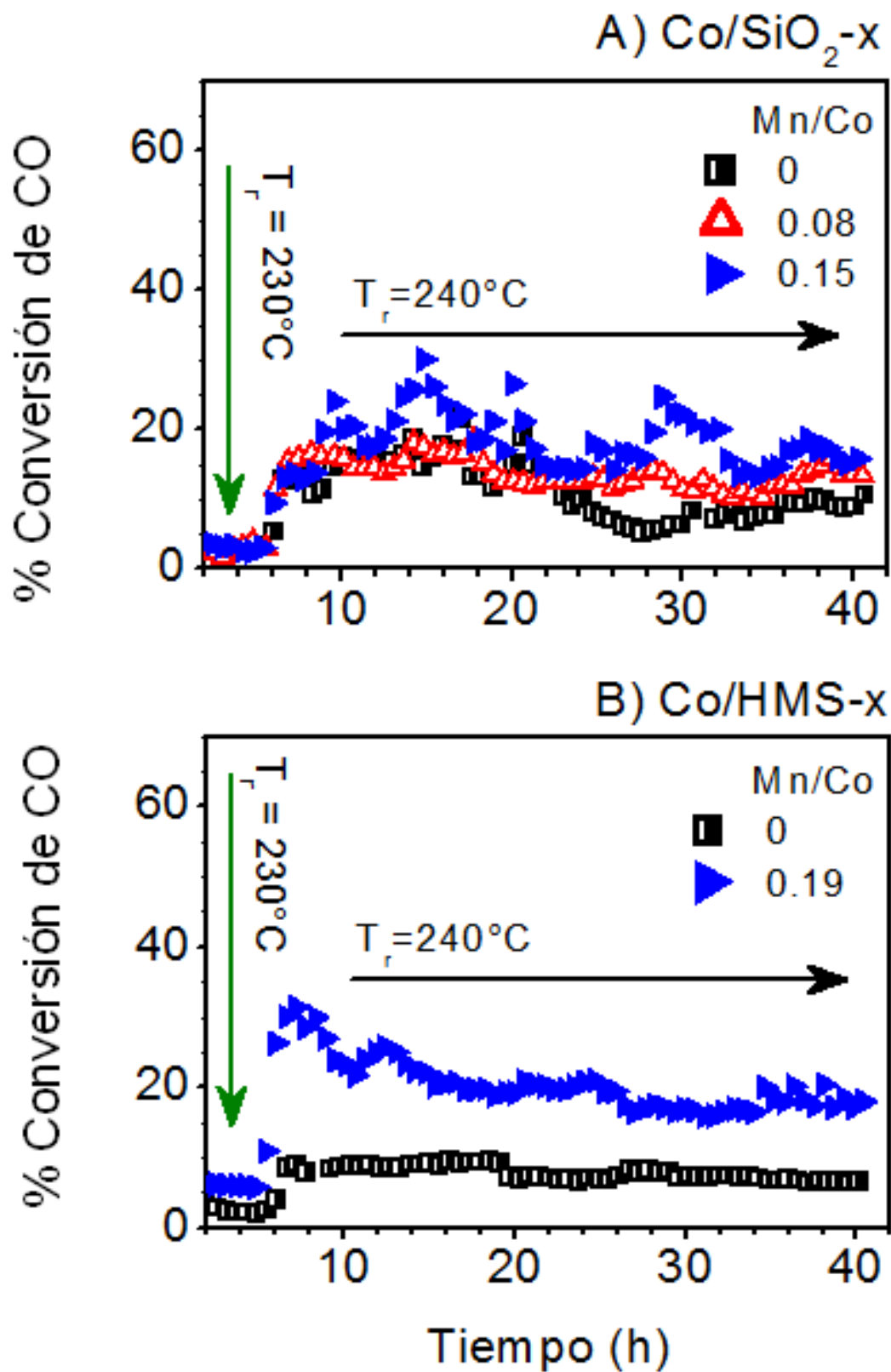


Figura 27. Conversión de CO evaluado en el tiempo de reacción de SFT para A) Co/SiO₂-x y B) Co/HMS-x. Presión de reacción = 20 bar, relación v/v de H₂/CO=2, Velocidad espacial = 24 nL/h*g_{cat}.

CONCLUSIONES

La modificación de los materiales HMS y SiO₂ con Mn produjo un alto grado de interacción entre las especies de Mn y el material silíceo. Los efectos de la presencia del Mn en los soportes reflejaron una disminución del volumen total de poros de HMS-x y SiO₂-x. En el caso de los soportes HMS-x, la presencia de Mn originó afectaciones en la formación de la mesoestructura. Además, los resultados de caracterización mediante difracción de rayos-X, espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman y reducción a temperatura programada indicaron que el Mn está distribuido de manera uniforme en el soporte.

Por otra parte, la caracterización de los sólidos catalíticos Co/HMS-x y Co/SiO₂-x señaló la presencia del compuesto Co₃O₄ en la superficie de los catalizadores. Mediante difracción de rayos-X fue determinado que el tamaño de partícula de Co₃O₄ disminuyó con la promoción. Este resultado, en conjunto con lo observado mediante espectroscopia Raman y UV-vis, indicó que la presencia de Mn en los catalizadores de Co provoca la segregación de partículas de Co₃O₄ en la superficie catalítica.

Se determinó que el contenido de Mn provocó mayor estabilidad de las partículas de óxido de Co, puesto que la interacción Co-Mn afectó su grado de reducción. Lo anterior fue relacionado con el resultado de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X de los sólidos catalíticos Co/SiO₂-x activados, donde la promoción con Mn produjo una menor presencia de Co⁰ en comparación con

los catalizadores no promovidos. Los resultados apuntan a la formación de óxidos mixtos CoMn_xO como la posible causante del incremento de la interacción del Co con el soporte modificado.

El aumento del contenido de Mn en los catalizadores derivó en la disminución del consumo de H_2 y apunta hacia una menor formación de sitios activos Co^0 . Sin embargo, el comportamiento de la tasa de consumo de CO en función de la relación atómica Mn/Co fue constante en las pruebas de reacción a presión atmosférica y creciente a 20 bar. Este resultado determinó que los sitios de Co son más activos cuando interaccionan con Mn.

El comportamiento de la relación de los compuestos olefínicos respecto a las parafinas producidas en función del contenido de Mn indicó que la hidrogenación de los hidrocarburos fue favorecida a 20 bar. Este resultado fue relacionado con el balance atómico de C, donde se observó que la interacción Co-Mn suprime la formación de compuestos no deseados que contienen C, como alcoholes y CO_2 .

Se observó también que la estructura porosa del soporte representa un factor importante en la estabilidad catalítica. Se propuso que el catalizador Co/HMS mostró el comportamiento más estable porque la mesoestructura de la HMS puede permitir el acceso de los reactantes hacia los sitios activos a través de los canales internos de la mesoestructura de la HMS.

LITERATURA CITADA

1. U.S. Energy Information Administration (EIA), *Short-Term Energy Outlook, World liquids fuels production and consumption balance*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]; https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php.
2. U.S. Energy Information Administration (EIA), *Annual Energy Outlook 2018, Table: International Petroleum and Other Liquids Supply, Disposition, and Prices*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]
[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/data/browser/#/?id=19-AEO2018®ion=0-0&cases=ref2018&start=2016&end=2030&f=A&linechart=~~~~~
~~~~~ref2018-d121317a.33-19-AEO2018~ref2018-d121317a.62-19-AEO2018&map=&ctype=linechart&sourcekey=0](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/data/browser/#/?id=19-AEO2018&region=0-0&cases=ref2018&start=2016&end=2030&f=A&linechart=~~~~~<br/>~~~~~ref2018-d121317a.33-19-AEO2018~ref2018-d121317a.62-19-AEO2018&map=&ctype=linechart&sourcekey=0).
3. Secretaría de Energía, *Sistema de Información Energética, Petróleos Mexicanos, Reservas de hidrocarburos totales certificadas al 1 de enero*. [Fecha de acceso: Marzo 9 del **2018**],  
<http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=PMXRSV>;
4. Secretaría de Energía, *Sistema de Información Energética, Petróleos Mexicanos, Volumen de ventas de Petrolíferos*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]  
<http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=PMXE2C01>.
5. Iglesia, E., *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **1997**. 161: p. 59-78.
6. U.S. Energy Information Administration (EIA), *Gas-to-liquids plants face challenges in the U.S. market*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]  
<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=15071#>.
7. Shell Global, *Gas-to-Liquid*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]  
<https://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/gas-to-liquids.html>.
8. Global, S. *Pearl GTL - Overview*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]  
<https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>.
9. Baliban, R.C., *et al.*, *Biomass and Natural Gas to Liquid Transportation Fuels: Process Synthesis, Global Optimization, and Topology Analysis*. *Industrial and Engineering Research*, **2013**. 52: p. 3381-3406.
10. *The World Bank, Zero Routine Flaring by 2030*. [Fecha de acceso: Marzo 6 del **2018**]  
<http://www.worldbank.org/en/programs/zero-routine-flaring-by-2030>.
11. Van Der Laan, G.P., and Beenackers, A.A.C.M., *Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review*. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **1999**. 41(3-4): p. 255-318.
12. Dinse, A., *et al.*, *Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch Synthesis*. *Journal of Catalysis*, **2012**. 288: p. 104-114.
13. Bezemer, G.L., *et al.*, *Investigation of promoter effects of manganese oxide on carbon nanofiber-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*. *Journal of Catalysis*, **2006**. 237: p. 152-161.

14. de la Peña O'Shea, V.A, *et al.*, *Strong dependence on pressure of the performance of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst in Fischer–Tropsch slurry reactor synthesis.* Catalysis Letters, **2005**. 100: p. 105-110.
15. Khodakov, A.Y., *et al.*, *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels.* Chemical Reviews, , **2007**. 107(5): p. 1692-1744.
16. Dry, M.E., *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000.* Catalysis Today, **2002**. 71(3-4): p. 227-241.
17. Carballo, J.M.G., *et al.*, *Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> during Fischer–Tropsch synthesis.* Catalysis Today, **2013**. 214: p. 2-11.
18. Xiong, H., *et al.*, *Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis.* Fuel Processing Technology, **2009**. 90(2): p. 237-246.
19. Pendyala, V.R.R., *et al.*, *Fischer–Tropsch Synthesis: Deactivation as a Function of Potassium Promoter Loading for Precipitated Iron Catalyst.* Catalysis Letters, **2014**. 144: p. 1704-1716.
20. Bragança, L.F.F.P.G., *et al.*, *Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.* Applied Catalysis a-General, **2012**. 423: p. 146-153.
21. Munnik, P., *et al.*, *Effects of Drying Conditions on the Synthesis of Co/SiO<sub>2</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch Catalysts.* American Chemical Society: Catalysis, **2014**. 4: p. 3219-3226.
22. Jacobs, G., *et al.*, *Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles.* Applied Catalysis A: General, **2007**. 333: p. 177-191.
23. Jacobs, G., *et al.*, *Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts.* Applied Catalysis A: General, **2002**. 233: p. 263-281.
24. Li, H., *et al.*, *Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer–Tropsch synthesis.* Catalysis Letters, **2006**. 110(1-2): p. 71-76.
25. Ghampson, I.T., *et al.*, *Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts.* Applied Catalysis A: General, **2010**. 388: p. 57-67.
26. Xiong, H., *et al.*, *Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts.* Journal of Molecular Catalysts A: Chemical, **2008**. 295: p. 68-76.
27. Martínez, A., *et al.*, *Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters.* Journal of Catalysis, **2003**. 220(2): p. 486-499.
28. González, O., *et al.*, *Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis.* Catalysis Today, **2009**. 148(1-2): p. 140-147.
29. Tanev, P.T. and Pinnavaia, T.J., *A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves.* Science, **1995**. 267: p. 865-867.
30. Tanev, P.T. and Pinnavaia, T.J., *Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties.* Chemistry of Materials, **1996**(8): p. 2068-2079.

31. Yin, D., *et al.*, *Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**. 47(1): p. 15-24.
32. Lira, E., *et al.*, *HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer-Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects*. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, **2008**. 281(1-2): p. 146-153.
33. Guse, K. and Papp H., *XPS characterization of the reduction and synthesis behaviour of Co/Mn oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*. *Fresenius' Journal Analytical Chemistry*, **1993**. 346: p. 84-91.
34. Morales, F., *et al.*, *Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, **2007**. 246: p. 91-99.
35. Morales, F., *et al.*, *In Situ X-ray Absorption of Co/Mn/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**. 108: p. 16201-16207.
36. Malessa, R. and Baerns, M., *Iron/Manganese Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. 4. Activity and Selectivity*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1988**. 27(2): p. 279-283.
37. Herranz, T., *et al.*, *Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by microemulsion methodology*. *Applied Catalysis A: General*, **2006**. 311: p. 66-75.
38. Campos, A., *et al.*, *An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer-Tropsch catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **2010**. 375: p. 12-16.
39. Lohitharn, N., *et al.*, *Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts containing carbide-forming transition metal promoters*. *Journal of Catalysis*, **2008**. 255: p. 104-113.
40. Ribeiro, M.C., *et al.*, *Fischer-Tropsch Synthesis : Influence of Mn on the Carburization Rates and Activities of Fe-Based Catalysts by TPR-EXAFS/XANES and Catalyst Testing*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**. 115(11): p. 4783-4792.
41. Xu, J.-D., *et al.*, *Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins*. *Catalysis Today*, **2013**. 215: p. 86-94.
42. Davis, B.H., *Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalysts composition and process variables*. *Catalysis Today*, **2003**. 84: p. 83-98.
43. Davis, B.H., *Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts*. *Catalysis Today*, **2009**. 141: p. 25-33.
44. den Breejen, J.P., *et al.*, *A Highly Active and Selective Manganese Oxide Promoted Cobalt-on Silica Fischer-Tropsch Synthesis*. *Topics in Catalyst*, **2011**. 54: p. 768-777.
45. Prieto, G., *et al.*, *Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts*. *Journal of Catalysis*, **2009**. 266: p. 129-144.
46. Johnson, G.R., *et al.*, *An Investigation into the Effects of Mn Promotion on the Activity and Selectivity of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch Synthesis: Evidence for Enhanced CO Adsorption and Dissociation*. *American Chemical Society: Catalysis*, **2015**. 5(10): p. 5888-5903.

47. Johnson, G.R. and Bell, A.T., *Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Journal of Catalysis, **2016**. 338: p. 250-264.
48. Johnson, G.R., *et al.*, *Investigations of element spatial correlation in Mn-promoted Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Journal of Catalysis, **2015**. 328: p. 111-122.
49. Vogel, A.P., *et al.*, *GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. Catalysis Today, **2016**. 259: p. 323-330.
50. Moodley, D.J., *et al.*, *Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions*. Applied Catalysis A: General, **2009**. 354: p. 102-110.
51. Saib, A.M., *et al.*, *Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Catalysis Today, **2010**. 154: p. 271-282.
52. Moodley, D.J., *et al.*, *The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Catalysis Today, **2011**. 171: p. 192-200.
53. Moulijn, J.A., *et al.*, *Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?* Applied Catalysis A: General, **2001**. 212: p. 3-16.
54. Tsakoumis, N.E., *et al.*, *Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review*. Catalysis Today, **2010**. 154: p. 162-182.
55. Ghasvareh, P. and K.J. Smith, *Effects of Co Particle Size on the Stability of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Re-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a Slurry-Phase Fischer-Tropsch Reactor*. Energy and Fuels, **2016**. 30: p. 9721-9729.
56. Eschemann, T.O. and de Jong K.P., *Deactivation Behavior of Co/TiO<sub>2</sub> Catalysts during Fischer-Tropsch Synthesis*. American Chemical Society: Catalysis, **2015**. 5(6): p. 3181-3188.
57. Carvalho, A., *et al.*, *Elucidation of deactivation phenomena in cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using SSITKA*. Journal of Catalysis, **2016**. 344: p. 669-679.
58. Keyvanloo, K., *et al.*, *Kinetics of deactivation by carbon of a cobalt Fischer-Tropsch catalyst: Effects of CO and H<sub>2</sub> partial pressures*. Journal of Catalysis, **2015**. 327: p. 33-47.
59. Karaca, H., *et al.*, *Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis*. Journal of Catalysis, **2011**. 277: p. 14-26.
60. Das, T.K., *et al.*, *Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation of promoted and unpromoted cobalt-alumina catalysts*. Catalysis Letters, **2005**. 101: p. 187-190.
61. Jacobs, G., *et al.*, *Influence of Reduction Promoters on Stability of Cobalt/ $\gamma$ -Alumina Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*. Catalysts **2014**. 4: p. 49-76.
62. Ma, W., *et al.*, *Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of CO Conversion on Selectivities, H<sub>2</sub>/CO Usage Ratios, and Catalyst Stability for a Ru Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using a Slurry Phase Reactor*. Topics in Catalysis, **2011**. 54: p. 757-767.
63. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., *The Physical Adsorption of Gases by Mesoporous Solids: The Type IV Isotherm*. 2nd ed. **1982**: Academic Press. 111.

64. Thommes, M., *et al.*, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2015**. 87 (9-10): p. 1051-1069.
65. Thommes, M., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2015**. 87: p. 1051-1069.
66. Pauly, T.R. and Pinnavaia T.J., *Pore Size Modification of Mesoporous HMS Molecular Sieve Silicas with Wormhole Framework Structures*. Chemistry of Materials, **2001**. 13: p. 987-993.
67. Yue, W. and Zhou W., *Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica*. Journal of Materials Chemistry, **2007**. 17(47): p. 4947-4952.
68. Klissurski, D.G. and Uzunova, E.L., *Cation-deficient nano-dimensional particle size cobalt-manganese spinel mixed oxide*. Applied Surface Science, **2003**. 214: p. 370-374.
69. Luan, Z., *et al.*, *Raman Spectroscopy of Vanadium Oxide Species Immobilized at Surface Titanium Centers of Mesoporous Titanosilicate TiMCM-41 Molecular Sieves*. Journal of Physical Chemistry B, **1997**. 101(44): p. 9046-9051.
70. Das, N., *et al.*, *Bonding States of Surface Vanadium( V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by 51V NMR and Raman Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry, **1993**. 97(31): p. 8240-8243.
71. Gnado, J., *et al.*, *Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process*. Journal of Non-Crystalline Solids, **1996**. 208(3): p. 247-258.
72. Buciuman, F., *et al.*, *Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, **1999**. 1: p. 185-190.
73. Hou, S., *et al.*, *Site Requirements for the Oxidative Coupling of Methane on SiO<sub>2</sub>-Supported Mn Catalysts*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45: p. 7077-7083.
74. Han, Y.-F., *et al.*, *Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15*. Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110: p. 24450-24456.
75. Wang, C.-B., *et al.*, *Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides*. Catalysis Today, **2009**. 146: p. 76.
76. Rybak, B.T., *et al.*, *Conversion of ethanol over supported cobalt oxide catalysts*. Catalysis Today, **2011**. 176: p. 14-20.
77. Meng, Y., *et al.*, *One-Step Hydrothermal Synthesis of Manganese-Containing MFI-Type Zeolite, Mn-ZSM-5, Characterization, and Catalytic Oxidation of Hydrocarbons*. Journal of the American Chemical Society, **2013**. 135: p. 8594-8605.
78. Ramanathan, A., *et al.*, *Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of the Novel Manganese-Containing Amorphous Mesoporous Material MnTUD-1*. journal of Physical Chemistry C, **2008**. 112: p. 7468-7476.
79. Parida, K.M., *et al.*, *Structural properties and catalytic activity of Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieves for single-step amination of benzene to aniline*. Applied Catalysis A: General, **2008**. 351: p. 59-67.



80. Frunza, L., *et al.*, *Incorporation of Transition Metal Ions in Aluminophosphate Molecular Sieves with AST Structure*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**. 105(14): p. 2677-2686.
81. Aronson, B.J., *et al.*, *Synthesis, Characterization, and Ion-Exchange Properties of Zinc and Magnesium Manganese Oxides Confined within MCM-41 Channels*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**. 104: p. 449-459.
82. Martra, G., *et al.*, *The Application of UV - Visible - NIR Spectroscopy to Oxides*, in *Metal Oxide Catalysis*, S.D. Jackson and J.S.J. Hargreaves, Editors. **2009**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p. 51-94.
83. Milella, F., *et al.*, *A study of Mn-Ti oxide powders and their behaviour in propane oxidation catalysis*. *Journal of Materials Chemistry*, **1998**. 8(11): p. 2525-2531.
84. van de Water, L.G.A., *et al.*, *Spatially resolved UV-vis micro spectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation*. *Journal of Catalysis*, **2006**. 242(2): p. 287-298.
85. Katsoulidis, A.P., *et al.*, *Ordered mesoporous CoO(x)/MCM-41 materials exhibiting long-range self-organized nanostructured morphology*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**. 92(1-3): p. 71-80.
86. Taghavimoghaddam, J., *et al.*, *Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol*. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, **2012**. 358: p. 79-88.
87. Osakoo, N., *et al.*, *Palladium-promoted cobalt catalysts supported on silica prepared by impregnation and reverse micelle for Fischer-Tropsch synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, **2013**. 464-465: p. 269-280.
88. Lin, C.-C., *et al.*, *Microstructure Effects on the Water Oxidation Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Porous Silica Nanocomposites*. *American Chemical Society: Catalysis*, **2015**. 5: p. 1037-1044.
89. Solsona, B., *et al.*, *Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts*. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2008**. 84(1-2): p. 176-184.
90. Vila, E., *et al.*, *Structural and Thermal Properties of the Tetragonal Cobalt Manganese Spinel Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (1.4 < x < 2.0)*. *Chemistry of Materials*, **1996**. 8(5): p. 1078-1083.
91. Chen, Z., *et al.*, *Recent Advances in Manganese Oxide Nanocrystals: Fabrication, Characterization, and Microstructure*. *Chemical Reviews*, **2012**. 112: p. 3833-3855.
92. O. González, *et al.*, *Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis*. *Catalysis Today*, **2009**. 148: p. 140-147.
93. F.Kapteijn, *et al.*, *Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1994**. 3(2-3): p. 173-189.
94. Ernst, B., *et al.*, *Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **1999**. 186: p. 145-168.
95. Feltes, T.E., *et al.*, *Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, **2010**. 270: p. 95-102.

96. Moulder, J.F., *et al.*, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. **1992**, USA: Perkin-Elmer Corporation.
97. Boix, A. and Fierro, J.L.G., *X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Platinum- and/or Cobalt-loaded Zeolites Relevant for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>*. *Surface and Interface Analysis*, **1999**. 27: p. 1107-1113.
98. Aspromonte, S.G., *et al.*, *Cobalt oxide nanoparticles on mesoporous MCM-41 and Al-MCM-41 by supercritical CO<sub>2</sub> deposition*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**. 148: p. 53-61.
99. Gómez, L.E., *et al.*, *Co/ZrO<sub>2</sub>, Co/CeO<sub>2</sub> and MnCoCe structured catalysts for CO<sub>2</sub> PrOx*. *Catalysis Today*, **2013**. 216: p. 246– 253.
100. Niemantsverdriet, J.W., *Photoemission and Auger Spectroscopy*, in *Spectroscopy in Catalysis, An Introduction*, Wiley-VCH, Editor. **2007**: Weinheim, Germany.
101. Fischer, N., *et al.*, *Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts*. *Journal of Catalysis*, **2013**. 299: p. 67-80.
102. Jiang, M., *et al.*, *Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and CO+H<sub>2</sub> as probes*. *Applied Catalysis a-General*, **2001**. 209(1-2): p. 59-70.
103. Bragança, L.F.F.P.G., *et al.*, *Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, **2012**. 423-424: p. 146-153.
104. Morales, F., *et al.*, *Mn promotion effects in Co/TiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS*. *Journal of Catalysis*, **2005**. 230: p. 301-308.
105. Morales, F., *et al.*, *X-ray Absorption Spectroscopy of Mn/Co/TiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Catalysts: Relationships between Preparation Method, Molecular Structure, and Catalyst Performance*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**. 110: p. 8626-8639.
106. Ghasvareh, P. and Smith K.J., *Effects of Co Particle Size on the Stability of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Re–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a Slurry-Phase Fischer-Tropsch Reactor*. *Energy and Fuels*, **2016**. 30: p. 9721-9729.
107. Pour, A.N., *et al.*, *Deactivation studies of Fischer–Tropsch synthesis on nano-structured iron catalyst*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2010**. 330: p. 112-120.
108. Karaca, H., *et al.*, *In situ XRD investigation of the evolution of alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis*. *Chemical Communications*, **2009**. 46(5): p. 788-790.

## APÉNDICE

### Cálculo del tamaño de partícula en los catalizadores de Co

El tamaño promedio de las partículas de la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presentes en la superficie de los catalizadores fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer, descrita como:

$$\tau = \frac{\kappa * \lambda}{\beta * \cos \theta}$$

Donde:

$\tau$  = Tamaño de partícula promedio de la especie cristalina, en este caso  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\kappa$  = Factor de forma adimensional, igual a 0.9 [45].

$\lambda$  = Longitud de onda de radiación rayos X. Del equipo  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ .

$\beta$  = Anchura a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción.

$\theta$  = ángulo de difracción. En este caso, el pico de difracción centrado en  $2\theta=36.7^\circ$  fue el de mayor intensidad, por tanto  $\theta=18.3^\circ$

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Héctor Gerardo Salazar Contreras

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN DE  $Co$  SOPORTADO SOBRE  $HMS-Mn$   
Y  $SiO_2-Mn$  EN LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

Campo de Estudio: Catálisis Heterogénea, Ciencias Químicas

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 8 de abril de 1987, hijo de Héctor Gerardo Salazar Tijerina y María Luisa Contreras Portillo. Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, de la licenciatura de Ingeniería Química en 2009. Posteriormente, en el 2013 obtuvo el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables en la misma institución. En el ramo industrial, comenzó a desarrollar habilidades para la administración de procesos de transformación en la industria, así como en la planeación e implementación de sus mejoras, con lo que le permitió la oportunidad de desempeñar funciones de coordinación de operaciones productiva.