

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



**“Síntesis de óxidos de Co-Ru soportados en
SBA-15 para la reacción de Fischer-Tropsch”**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERIA QUIMICA**

Presenta:

Ing. Marco Antonio Coronel García

Directores de tesis:

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Cd. Madero, Tam., a 05 de Febrero de 2013.

OFICIO No.: U1.087/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESION
DE TESIS

C. ING. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

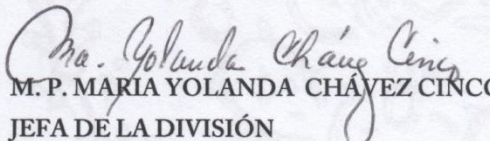
“SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE Co-Ru SOPORTADOS EN SBA-15
PARA LA REACCIÓN DE FISCHER -TROPSCHE”


Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“Por mi Patria y por mi Bien”


M.P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta

Archivo

MYCHC JLR aygc*



Agradecimientos

Dedicatorias

RESUMEN

Actualmente el petróleo es una fuente energética que se encuentra en crisis debido a la gran demanda mundial de ésta por parte de millones de personas que habitamos nuestro planeta. En la actualidad, la cantidad de crudo disponible para su aprovechamiento ha sufrido una notable disminución, a partir de los años ochenta por cada barril de petróleo que se descubre en el mundo se han consumido cuatro. Esto hace necesario utilizar fuentes alternas de energía como lo son la energía nuclear, geotérmica, eólica, solar, la que deriva del hidrógeno y los combustibles sintéticos entre otras.

La síntesis Fischer-Tropsch (SFT), que convierte el gas de síntesis a hidrocarburos, ofrece una forma de producir combustibles sintéticos a partir de diversas materias primas como el gas natural, carbón y biomasa (gas a líquidos GTL, carbón a líquidos CTL y, Biomasa a líquidos BTL).

En la actualidad, un tema prometedor en la industria de la energía es la conversión de gas natural a combustibles limpios para el medio ambiente, productos químicos especiales y ceras. Los combustibles producidos en el proceso de Fischer-Tropsch son de alta calidad debido a la muy baja aromaticidad y la ausencia de azufre. Estos combustibles pueden ser utilizados como una mezcla de los ya existentes combustibles de transporte derivados del petróleo crudo.

En la presente investigación fueron sintetizados catalizadores útiles en el desarrollo de combustibles sintéticos que permitan reducir la creciente contaminación y la excesiva dependencia de combustibles fósiles alrededor del mundo. Los combustibles sintéticos fueron sintetizados por medio de la reacción de Fischer-Tropsch a partir de H_2 y CO . Para mejorar la selectividad y condiciones de operación de la reacción se propone explorar el uso de materiales a base de Co-Ru soportados sobre un silicato mesoporoso denominado SBA-15.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Microscopia Electrónica de Transmisión

(MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Reducción Térmica Programada (RTP), Termodesorción Programada de Amoniacó (TPD-NH₃) y Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA). La evaluación catalítica del material se llevo a cabo en una microplanta piloto, propiedad del IMP, los productos obtenidos en la reacción fueron identificados en un cromatógrafo de gases para así conocer el grado de conversión y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de hidrocarburos C₅+.

ABSTRACT

Currently, oil is an energy source that is in crisis due to the high demand of this world by millions of people who inhabit our planet. At present, the amount of oil available for harvesting has been a marked decline, from the eighties for every barrel of oil that is discovered in the world have consumed four. This makes it necessary to use alternative energy sources such as nuclear, geothermal, wind, solar, and hydrogen derived synthetic fuels among others.

The Fischer-Tropsch synthesis (FTS), which converts synthesis gas to hydrocarbons, offers a way to produce synthetic fuels from various feedstocks such as natural gas, coal and biomass (gas to liquids GTL, coal to liquids CTL, Biomass to Liquids BTL). Currently, a promising theme in the energy industry is the conversion of natural gas to clean fuels for the environment, specialty chemicals and waxes. The fuels produced from Fischer-Tropsch process are of high quality because of the very low aromaticity and the absence of sulfur. These fuels can be used as a mixture of existing transport fuels derived from crude oil.

In the present investigation were synthesized catalysts useful in the development of synthetic fuels to reduce the increasing pollution and excessive dependence on fossil fuels around the world. Synthetic fuels were synthesized by the Fischer-Tropsch reaction from CO and H₂. To improve the selectivity and operating conditions of the reaction is to explore the use of materials based on Co-Ru supported on a mesoporous silicate called SBA-15.

The synthesized catalysts were characterized by techniques: X-ray Diffraction (XRD), Nitrogen Physisorption (BET), Transmission Electron Microscopy (TEM), *Scanning Electron Microscope (SEM)*, Thermal Programmed Reduction (TPR), Scheduled Thermodesorption of Ammonia (NH₃-TPD) and Atomic absorption spectroscopy (AAS). The catalytic material evaluation was conducted in a micro pilot IMP property, the products obtained in the reaction were identified by a gas chromatograph in order to determine the degree of conversion and selectivity of the catalyst towards the production of hydrocarbons C₅ +.

Índice general

RESUMEN	¡Error! Marcador no definido.
ABSTRACT	¡Error! Marcador no definido.
Índice general	iii
Indice de tablas	v
1. Introducción	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos específicos.....	4
2. Marco Teórico	5
2.1 Petroleo.....	5
2.1.1 Composición de los crudos en México.....	8
2.2 Gasolina.....	9
2.3 Diesel.....	13
2.4 Catalizadores.....	15
3. Antecedentes	17
3.1 Material mesoporoso SBA-15.....	17
3.1.1 Características de los materiales mesoporosos.....	24
3.2 Síntesis de Fischer-Tropsch.....	26
4. Metodología Experimental	30
4.1 Síntesis del soporte SBA-15.....	31
4.2 Síntesis de los catalizadores de Co-Ru soportados en SBA-15.....	32
4.2.1 Impregnación de los metales Co-Ru al soporte SBA-15.....	33
4.2.2 Obtención de los óxidos precursores.....	34
4.3 Caracterización de los catalizadores.....	34
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	35
4.3.2 Adsorción física de Nitrógeno.....	36
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	36

4.3.4 Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET).....	36
4.3.5 Espectroscopía de Adsorción Atómica (EAA).....	37
4.3.6 Termo desorción programada de H ₂	37
4.4 Evaluación catalítica de los materiales.....	38
4.4.1 Reducción de los óxidos de Co-Ru.....	38
4.4.2 Condiciones experimentales de la reacción.....	38
4.4.3 Procedimiento de operación.....	39
5. Resultados	40
5.1 Propiedades estructurales.....	40
5.1.1 Difracción de Rayos X del soporte SBA-15.....	40
5.1.2 Difracción de Rayos X de los óxidos soportados.....	41
5.2 Propiedades texturales.....	46
5.3 Propiedades Morfológicas.....	53
5.4 Espectroscopía de Absorción Atómica.....	57
5.5 Quimisorción de H ₂ y determinación de O ₂	58
5.6 Evaluación catalítica en reacción.....	59
6. Conclusiones	71
7. Referencias bibliográficas	74

Índice de figuras

- Figura 1.** Diagrama simplificado de refinación de petróleo..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 2.** Morfología clásica de la SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 3.** Esquema del método de control micelar..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 4.** Diagrama general de la metodología de experimentación..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.** Diagrama de síntesis del soporte SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 6.** Diagrama de síntesis de los catalizadores CoRu/SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 7.** Patrón de difracción de Rayos X del soporte SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 8.** Patrones de difracción característicos de los óxidos de Co/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 9.** Patrones de difracción característicos de los óxidos de CoRu/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 10.** Patrones de difracción característicos de los catalizadores usados en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 11.** Isotermas de adsorción-desorción de $N_2^{*(77^{\circ}K)}$ del soporte catalítico SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 12.** Distribución de tamaño de poro del soporte catalítico SBA-15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 13.** Isotermas de adsorción-desorción de los óxidos de Co/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 14.** Distribución de tamaño de poro de los óxidos de Co/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 15.** Isotermas de adsorción-desorción de los óxidos bimetalicos Co-Ru/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 16.** Distribución de tamaño de poro de los óxidos bimetalicos Co-Ru/SBA15..... **¡Error! Marcador no definido.**

- Figura 17.** Micrografías de barrido del silicato mesoporoso SBA-15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 18.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del soporte SBA-15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 19.** Análisis elemental EDS del soporte SBA-15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 20.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del catalizador 20Co5Ru/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 21.** Análisis elemental EDS del catalizador 20Co5Ru/SBA-15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 22.** Conversión de CO respecto al tiempo de reacción.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 23.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 5Co/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 24.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 10Co/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 25.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 15Co/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 26.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 27.** Distribución de hidrocarburos en las reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 28.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co0.1Ru/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 29.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co0.5Ru/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 30.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co1Ru/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 31.** Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co5Ru/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 32.** Distribución de hidrocarburos en las reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto-rutenio.....**¡Error! Marcador no definido.**

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 2. Producción y contenido de azufre de los crudos de diferentes partes del mundo (2).....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 3. Comparación de las propiedades generales de los tipos de petróleo en México.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 4. Propiedades físicas de varios materiales silico-mesoporosos**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 5. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 6. Diseño de experimentos para síntesis de catalizadores de cobalto y rutenio soportados en SBA-15.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 7. Condiciones de operación de la reacción.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 8. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 9. Porcentajes de metales impregnados en el soporte.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 10. Resultados de TPD-H₂ y determinación de O₂ de los catalizadores preparados con 20Co/SBA15 con Ru como promotor.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 11. Resultados de los catalizadores de la serie CoRu/SBA15.....**¡Error! Marcador no definido.**

1. Introducción

El aumento de la demanda de combustible, junto con los altos precios de petróleo/gasolina, la incertidumbre geopolítica del petróleo/gas y suministro de nuevos reglamentos para las emisiones de CO₂ son las fuerzas impulsoras para el desarrollo de combustibles sintéticos. En últimas décadas la drástica disminución de las reservas petrolíferas mundiales, así como una normatividad medioambiental que impone restricciones cada vez más severas al uso de combustibles fósiles en todo el mundo, han provocado un creciente interés en el desarrollo de fuentes alternas de energía. Es por eso que científicos e investigadores han realizado profundos estudios con el objeto de desarrollar tecnologías que puedan disminuir el abuso excesivo de recursos energéticos tradicionales como los derivados del petróleo.

Los combustibles más utilizados en la actualidad son:

- Las gasolinas
- El diesel
- El gas licuado del petróleo (LPG)
- El gas natural licuado (LNG)
- El gas natural comprimido (GNC)

Los dos primeros son considerados combustibles convencionales y los tres restantes, son identificados hoy en día como energéticos alternos.

Dentro de las estrategias seguidas para reducir el impacto ambiental se han generado mundialmente legislaciones tendientes a reducir las emisiones permitidas de óxidos de azufre y otros contaminantes provenientes de los combustible fósiles; pero la reducción de dichos contaminantes resulta cada vez más difícil y desencadena el uso de tecnologías con costos de operación cada vez más altos para la producción de dichos combustibles.

Aunado a la problemática ambiental, se encuentra el problema de la potencial falta de abastecimiento de materia prima para el desarrollo de dichos combustibles en un futuro no muy lejano.

En la actualidad, un tema prometedor en la industria de la energía es la conversión de gas natural a combustibles limpios para el medio ambiente, productos químicos especiales y ceras. Los combustibles producidos en el proceso de Fischer-Tropsch son de alta calidad debido a la muy baja aromaticidad y la ausencia de azufre. Estos combustibles pueden ser utilizados como una mezcla de los ya existentes combustibles de transporte derivados del petróleo crudo. Otros productos de valor, además de los combustibles pueden ser hechos a la medida con el proceso Fischer-Tropsch en combinación con los procesos actuales: por ejemplo, eteno, propeno, α -olefinas, cetonas, disolventes, alcoholes, y ceras [55].

La síntesis Fischer-Tropsch (SFT), que convierte el gas de síntesis a hidrocarburos, ofrece una forma de producir combustibles sintéticos a partir de diversas materias primas como el gas natural, carbón y biomasa (gas a líquidos GTL, carbón a líquidos CTL y, Biomasa a líquidos BTL) [76].

El proceso FT está catalizado por hierro y cobalto a presiones de 10 a 60 bar y temperaturas de 200 a 300 °C. La síntesis de FT es una reacción de polimerización de superficie. Los reactivos CO y H₂, se absorben y se disocian en la superficie del catalizador y reaccionan para formar el iniciador de la cadena (CH₃), metileno (CH₂) como monómero y agua. Los hidrocarburos se forman por la inserción CH₂ en enlaces metal-alquilo y posterior deshidrogenación o la hidrogenación de una α -olefina o parafina, respectivamente. Los catalizadores de hierro también pueden utilizar gas de síntesis con una relación de H₂/CO por debajo de 2, porque el exceso de CO con agua se convierte en dióxido de carbono y el hidrógeno en la reacción de desplazamiento del gas por agua [60].

En los últimos años como consecuencia de las exigencias del entorno (por ejemplo, reducción de las emisiones de CO₂, la quema de gas natural), los avances tecnológicos y la disminución de las reservas de energía fósil, el interés por la SFT ha crecido [68]. Presentan

áreas de aplicación que incluyen los países de todo el Golfo Pérsico, en particular, Qatar, con sus grandes reservas de gas natural (por ejemplo, Pearl GTL proyecto con Qatar Petroleum y Shell), Nigeria (Sasol Chevron Joint Venture), Sudáfrica (por ejemplo, en el complejo de Sasol Sasolburg), el Mar del Norte de Europa (por ejemplo, Statoil de Noruega), y el estado de Alaska, E.U.A.

Existen muchos trabajos de investigación acerca de los sólidos mesoporosos y su aplicación como soporte para metales activos. Los materiales mesoporosos son un tipo especial de materiales con un arreglo uniforme de nano conductos. La distribución de tamaños de poros, gran área superficial y volumen de poros hacen de las sílices mesoporosas, materiales prometedores como soportes catalíticos de metales y óxidos [66].

El sólido mesoporoso denominado SBA-15, por ejemplo, posee estructuras ordenadas periódicamente, las cuales consisten en arreglos hexagonales uniformes, poros de 3 a 30 nm, elevada estabilidad térmica comparado con otras sílices mesoporosas, y otras características que lo hacen especialmente atractivo como soporte de catalizadores, sobre todo para reacciones que ocurren a altas temperaturas [65].

El soporte cumple dos funciones importantes en la reacción de Fischer-Tropsch. Primero, sirve como medio de dispersión del metal (fase activa), lo cual conduce a mayores superficies cubiertas con metal y por lo tanto mayor actividad catalítica. Segundo, y quizás lo más importante, podría proporcionar algún método de selectividad para los productos hidrocarbonados que se forman [59].

También se han realizado diferentes investigaciones para incrementar el porcentaje de dispersión y el grado de reducción del cobalto en catalizadores, se ha encontrado que el rutenio es una buena opción como promotor en estos aspectos.

En este contexto, el presente trabajo expone una vía de solución que se basa en la preparación y evaluación de materiales que puedan utilizarse en la síntesis de Fischer-Tropsch

para la producción de hidrocarburos. Estos materiales contendrían como fase activa óxidos de Co, Ru de promotor y como soporte sílice mesoporosa SBA-15.

Con el objeto de evaluar la actividad catalítica, los materiales obtenidos serán probados en un sistema de reacción continuo utilizando H₂ y CO como gas de síntesis.

Para llevar a cabo el trabajo de tesis, se planteó la siguiente hipótesis:

1.1 Hipótesis

La presencia de compuestos del tipo óxidos de cobalto soportados sobre sílice mesoporosa ordenada, promueven la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

1.2 Objetivo general

Determinar el efecto de la presencia de rutenio como promotor de los óxidos de cobalto soportados en SBA-15 para producir hidrocarburos en la reacción de Fischer-Tropsch.

1.3 Objetivos específicos

- Obtener material mesoporoso del tipo SBA-15 que será usado como soporte, con área específica mayor a 800 m²·g⁻¹.
- Obtener fases de óxidos de cobalto-rutenio soportadas en SBA-15 por el método de humedad incipiente.
- Evaluar los materiales obtenidos en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch. Obtener hidrocarburos C₅₊ en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

2. Marco Teórico

2.1 El petróleo

El petróleo es el combustible más importante en la historia de la humanidad, es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo. El petróleo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. La palabra “petróleo” proviene de las palabras latinas *petra* y *oleum*, que significan piedra y aceite, no porque sea aceite de piedra sino por estar aprisionado entre piedras [1].

Es de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas que, depositados en grandes cantidades en fondos anóxicos de mares o zonas lacustres del pasado geológico, fueron posteriormente enterrados bajo pesadas capas de sedimentos. La transformación química (craqueo natural) debida al calor y a la presión durante la diagénesis produce, en sucesivas etapas, desde betún a hidrocarburos cada vez más ligeros (líquidos y gaseosos). Estos productos ascienden hacia la superficie, por su menor densidad, gracias a la porosidad de las rocas sedimentarias. Cuando se dan las circunstancias geológicas que impiden dicho ascenso (trampas petrolíferas como rocas impermeables, estructuras anticlinales, márgenes de diapiros salinos, etc.) se forman entonces los yacimientos petrolíferos [1].

En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0.75 g/ml y 0.95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla [1].

Es un recurso natural no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de

gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

El petróleo bruto o crudo en estado natural es la mezcla de una gran variedad de compuestos hidrocarbúricos, que difieren mucho de un tipo de yacimiento a otro. Las propiedades físicas del petróleo están directamente ligadas a su composición química; por ejemplo, su densidad y punto de ebullición dependen de su relación C/H, mostrando una menor densidad cuando poseen más átomos de hidrógeno y aumentando su punto de ebullición al aumentar el número de átomos de carbono, ya que mientras mayor sea dicha proporción, mayor será la cantidad de productos pesados que contenga el crudo [4]. La composición elemental promedio del petróleo puede ser alrededor de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno y 3% de diferentes compuestos entre los que se encuentran aquellos que contienen azufre (como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, etc.), oxígeno (como furanos, éteres cíclicos, ácidos carboxílicos, etc.), nitrógeno (pirrol, indol, carbazol, etc.) y varios elementos metálicos (como Ni, V, Fe, etc.). En la figura 1 se muestra un diagrama simplificado de la refinación de petróleo [4].

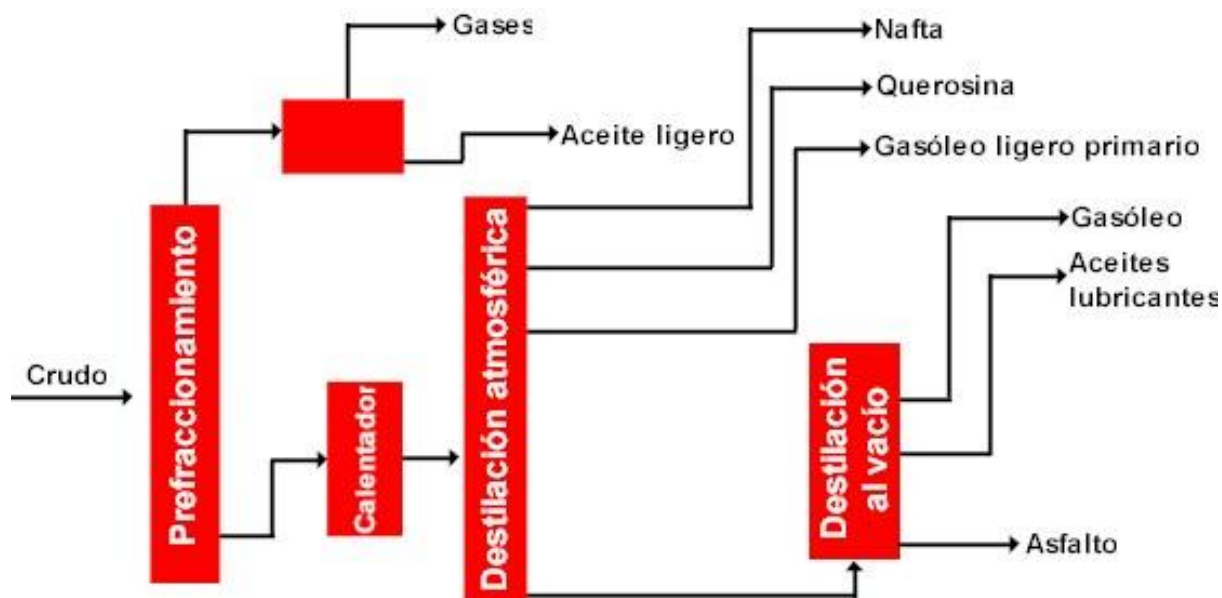


Figura 1. Diagrama simplificado de refinación de petróleo.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo para diferenciar las calidades del crudo) [4]. La tabla 1 muestra la clasificación del petróleo según su gravedad API.

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API [4].

Crudo	Gravedad API	Densidad (g/cm³)
Superligero	mayor a 39.0	0.83
Ligero	31.1 – 39.0	0.87 - 0.83
Mediano	22.3 – 31.1	0.92 - 0.87
Pesado	10.0 – 22.3	1.0 – 0.92
Extrapesado	menor a 10	mayor a 1.0

La composición del petróleo varía en gran cantidad dependiendo del lugar donde se extrae. La proporción de átomos de carbono e hidrógeno es la que determinará las propiedades físicas y químicas del mismo. Entre mayor sea la proporción carbono/hidrógeno, mayor va a ser la cantidad de productos pesados que contenga el crudo, en la tabla 2 se presentan un comparativo de diversos tipos de crudos en el mundo.

Tabla 2. Producción y contenido de azufre de los crudos de diferentes partes del mundo [2].

Crudo	°API	Contenido de S	Volumen 1,000 B/d
West Texas (E.U.A)	39.60	0.24	365
Olmecca (México)	39.16	0.81	199
Brent (E.U.A)	38.30	0.37	425
Arabe Ligero (Arabia Saudita)	34.00	1.78	5000
Tía Juanita Ligero (Venezuela)	31.00	1.18	240
Dubai (Congo)	31.00	2.04	190
Arabe Pesado (Arabia Saudita)	28.70	2.79	700
Maya (México)	21.85	3.70	2046
Cold Lake (Canada)	21.20	3.70	200
Tía Juanita Pesado	11.00	2.66	80

Existen extensas reservas de petróleo en diferentes países del mundo, las cuales se han clasificado de acuerdo a su naturaleza química, así como a sus propiedades físicas y químicas. No todos los países productores de petróleo tienen la característica de poseer crudos con un alto contenido de heteroátomos, metales y compuestos de gran peso molecular [4].

2.1.1 Composición de los crudos en México

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo: El Crudo pesado Maya, el Istmo ligero y el Olmeca superligero, la tabla 3 muestra una comparación de las propiedades de los diferentes crudos mexicanos.

Tabla 3. Comparación de las propiedades generales de los tipos de petróleo en México [2].

Propiedades	Maya	Istmo	Olmeca
Grados API	21.85	33.74	39.16
Azufre (% peso)	3.70	1.45	0.81
Carbón Ramsbottom (% peso)	10.57	3.92	1.62
Parafinas (% peso)	3.60	8.10	13.4

En la actualidad, los crudos que se producen en México son cada vez más pesados lo que dificulta su refinamiento, como el tipo Maya extraído desde 1980 de la denominada sonda de Campeche, es catalogado como pesado debido a su alto contenido de azufre, metales y asfaltenos, además de que su viscosidad no es precisamente baja, como sí lo es su rendimiento de fracciones ligeras en el momento de la destilación. Por otro durante los procesos de refinación los crudos pesados aumentan de manera considerable los residuos de vacío, esto ha generado condiciones más severas en los procesos, lo que ha traído como consecuencia un mayor desgaste en las instalaciones y el deterioro de los catalizadores empleados [2].

El petróleo, como fuente energética no renovable, ya está dando señales del agotamiento de sus reservas mundiales. A este hecho hay que añadir el preocupante aumento de su demanda. Así pues se estima que su consumo en 10 años se incrementará en 20 millones de barriles diarios, provocando una caída anual del 5% en su tasa de producción. Esto supone que en 10 años habrá un déficit cercano a los 60 millones de barriles diarios [3-4]. Según el ritmo actual de consumo las reservas mundiales conocidas se agotarían en menos de 40.5 años [5], es por ello que los países desarrollados han destinado parte importante de su producto interno en la búsqueda e implementación de nuevas formas de energía renovable.

2.2 Gasolina

La gasolina es una mezcla de varios hidrocarburos, líquida a temperatura y presión normales e idónea para accionar motores de combustión interna. Por ser una mezcla de diversos productos, la gasolina no tiene un punto fijo de ebullición, sino una curva de destilación que comienza a 30 °C y termina, generalmente, antes de los 200 °C. La gasolina para automoción se presenta mezclada con colorantes orgánicos sintéticos y en general contiene aditivos de varias clases [1].

De las 4 clases en que se subdividen los hidrocarburos (parafínicos, nafténicos, aromáticos y olefínicos), la que predomina en el petróleo bruto es la clase de los hidrocarburos parafínicos (parafinas), que pueden ser de cadena lineal (n-parafinas) o ramificada (isoparafinas).

Las n-parafinas poseen una resistencia a la detonación inferior a la correspondiente a las isoparafinas. De cualquier forma, las mezclas de n-parafinas e isoparafinas, presentes en el petróleo bruto en estado de equilibrio, tienen una resistencia a la detonación inferior a la necesaria para un correcto funcionamiento de los motores.

Los hidrocarburos nafténicos (naftenos) tienen un poder antidetonante más elevado que las n-parafinas con el mismo número de átomos de carbono. Su concentración varía mucho de

un petróleo bruto a otro, y su importancia está ligada a la relativa facilidad con que es posible transformarlos por deshidrogenación en hidrocarburos aromáticos [1].

Los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su elevado peso específico y por un poder antidetonante bastante elevado. Se encuentran en el petróleo bruto en cantidades limitadas, salvo algún tipo que los contiene en mayor proporción.

Los hidrocarburos olefínicos, caracterizados por poseer dobles enlaces carbono-carbono (olefinas), no se encuentran normalmente en el petróleo bruto; su presencia se debe a especiales procesos de tratamiento.

Con lo que se acaba de decir se demuestra que para obtener gasolinas con características antidetonantes idóneas a las exigencias de los motores actuales, no basta con destilar la fracción de bruto comprendida entre 30 y 200 °C, sino que hay que transformar los hidrocarburos que contiene en otros de mayor poder antidetonante. Por consiguiente, la proporción de las distintas clases de hidrocarburos que componen la gasolina depende poco de la composición del petróleo bruto y, mucho de los procesos de refinación con que son obtenidas [1].

Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural con números de octano que van de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores modernos de combustión interna, (el número de octano representa una medida de la resistencia que presenta un combustible a detonar prematuramente al ser comprimido dentro del cilindro de un motor).

La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda que requieren los millones de vehículos que circulan diariamente en el mundo entero.

En la actualidad las gasolinas comercializadas en México son la Magna (87 octanos) y la Premium (92 octanos). De un barril de 159 litros de petróleo crudo se logran separar 50 litros de gasolina cuyos componentes tienen de cinco a nueve átomos de carbono ($C_5 - C_9$) y

de los 109 litros restantes algunos de los hidrocarburos no son apropiados para usarlos como combustible automotriz, ya sea porque su composición no cuenta con el número de átomos de carbono requeridos por molécula ($C_5 - C_{10}$), o porque sus moléculas son lineales en vez de ramificadas [5].

Los procesos utilizados para la producción de gasolinas en las refinerías son variados; entre estos se encuentran algunos que buscan incrementar el número de octano en una mezcla de hidrocarburos (procesos de reformación, isomerización y alquilación); y otros cuya función principal es reducir el tamaño de las cadenas de hidrocarburos presentes en una mezcla de crudo, como lo son los procesos de desintegración térmica y catalítica.

La primera utiliza básicamente temperatura y presión alta para romper las moléculas ($T = 400 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ atm.}$). Los hidrocarburos que produce se caracterizan por tener dobles ligaduras en sus moléculas, a las cuales se les llama olefinas y son muy reactivas. Cuando tienen de cinco a nueve átomos de carbono y se incorporan a las gasolinas ayudan a subir el índice de octano; sin embargo, tienen el inconveniente de ser muy reactivas; al polimerizarse, forman gomas que perjudican los motores. Por lo tanto en las mezclas de gasolinas en donde se usan fracciones con alto contenido de olefinas es necesario agregar aditivos que inhiban la formación de gomas. Los procesos de desintegración térmica se usan principalmente para hacer olefinas ligeras, o sea de dos carbonos (etileno), tres (propileno), cuatro (butenos cuando tienen una sola doble ligadura en la molécula y butadieno cuando tienen dos dobles ligaduras), y cinco (pentenos cuando tienen una sola doble ligadura e isopreno cuando tienen dos dobles ligaduras). Las fracciones del petróleo que sirven de materia prima o carga pueden ser desde gasolinas pesadas hasta gasóleos pesados. En estos casos siempre se obtienen también las llamadas gasolinas de desintegración [5].

Los procesos de desintegración catalítica también usan temperaturas y presión para romper las moléculas, pero a condiciones menos severas que en el caso anterior ($T = 120 - 535\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3.5 - 7.0\text{ atm.}$); esto se debe al uso de catalizadores. El uso de un catalizador adecuado durante un proceso de desintegración, no sólo permite que el proceso trabaje a temperaturas y presiones inferiores sino que también aumentan la velocidad de la

reacción. Además actúan como "directores" haciendo que las moléculas se rompan selectivamente; las fracciones moleculares se unen y forman preferencialmente algún determinado tipo de hidrocarburo; por ejemplo, una molécula con 16 átomos de carbono como el hexadecano ($C_{16}H_{34}$), puede generar un par de moléculas con 8 átomos de carbono cada una ($C_8H_{18} + C_8H_{16}$) o sea octano + octeno) [1].

Los procesos de desintegración catalítica usan como carga gasóleos (una fracción que contiene de 14 a 20 átomos de carbono en sus moléculas). Las gasolinas obtenidas por desintegración catalítica, en particular las fracciones ligeras, contienen hidrocarburos altamente ramificados, tanto parafínicos como olefínicos; esto, debido a que la presencia del catalizador promueve la formación de isómeros. Estas ramificaciones en las moléculas contenidas en la fracción de la gasolina le imparten un alto índice de octano [5].

Los productos formados por desintegración catalítica dependen de las cargas de alimentación; por ejemplo, una carga rica en alcanos lineales, produce parafinas y olefinas, producto de la ruptura carbón – carbón de la cadena lineal; pero si la alimentación es rica en olefinas, la transferencia de hidrógeno propiciada por las dobles ligaduras, da origen a reacciones de isomerización, formando isoparafinas y alcanos lineales en vez de olefinas, incrementándose el número de octano [6].

Otro de los procesos utilizados en la producción de gasolinas a nivel comercial es el de hidrodeseintegración catalítica (hidrocracking). Este proceso es una combinación de la desintegración catalítica y la hidrogenación, y se lleva a cabo bajo presión, la presencia del hidrógeno en este proceso amplía la vida útil del catalizador, ya que reduce sustancialmente la formación de depósitos de carbono sobre su superficie. Industrialmente se utiliza una gran variedad de catalizadores para hidrodeseintegración, dependiendo del tipo de carga que se desee tratar y del producto deseado, pero la principal característica de éstos, es la bifuncionalidad [7]. Este tipo de catalizadores poseen una parte hidro–deshidrogenante (generalmente proporcionada por un metal noble o de transición, como platino, paladio, tungsteno o níquel), y otra parte activa en la ruptura de las cadenas de carbono (alúmino – silicatos ácidos, como las zeolitas tipo Y). Los catalizadores de NiMo o NiW soportado en

zeolita Y son utilizados comúnmente en este tipo de reacciones. Los catalizadores de paladio o platino soportado en sílice – alúmina o zeolitas Y muestran una mejor selectividad hacia gasolinas, aunque son menos resistentes al envenenamiento por azufre. Algunas de las ventajas del proceso de hidrodeseintegración, son su mejor selectividad hacia gasolinas y fracciones ligeras, así como su capacidad de producir gasolinas con mayor índice de octano. El proceso de hidrodeseintegración trabaja en un intervalo de temperaturas entre 260 – 425 °C y a presiones que van de los 6,900 a 13,800 kPa. En una refinería moderna los procesos de desintegración catalítica e hidrodeseintegración catalítica trabajan en conjunto [6-7].

2.3 Diesel

El diesel es un líquido de color blancuzco o verdoso y de densidad sobre 850 kg/m³, compuesto fundamentalmente por parafinas y utilizado principalmente como combustible en motores diesel y en calefacción, su fórmula química es C₁₂H₂₆ es 75% hidrocarburos saturados (principalmente parafinas) y un 25% hidrocarburos aromáticos [1].

Las gasolinas contienen fracciones que ebulen por debajo de los 200 °C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350 °C. Este último contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos [1].

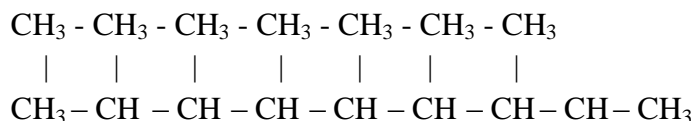
El combustible diesel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosinas, y aceite cíclico ligero, el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida.

En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diesel estable y homogéneo requiere de experiencia, respaldada por un estricto control de laboratorio [1].

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. Es una medida de la tendencia del diesel a cascabelear en el motor.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos,

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$ Cetano (n-hexadecano) y Heptametilnonano



El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613). La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la auto-ignición, pero para el diesel la propiedad deseable es la auto-ignición. Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición [4].

En las gasolinas, el número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tiene un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos. Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo la adición de alrededor de un 0.5 por ciento de aditivos mejoradores de cetano incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos pueden estar formulados con base a alquilnitratos, amil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NOx. El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible [4].

2.4 Catalizadores

En la preparación de los materiales que son usados en catálisis heterogénea, se involucran distintos componentes, que son: fase activa, soporte y promotores.

La fase activa es en donde se llevará a cabo la reacción química, por lo general se usan metales de transición como fase activa. Metales tales como: Pd, Ru, Rh, Pt, Fe, Co, Ni, W, Mo son ampliamente usados en la actualidad.

El soporte es un material generalmente poroso, donde se deposita la fase activa. El uso del soporte tiene dos finalidades principalmente, una de ellas es aumentar el área disponible en un menor volumen para mejorar el contacto de los reactivos con la fase activa, de esta manera disminuyendo la cantidad necesaria de fase activa, la que generalmente consiste en metales costosos.

Se pone especial énfasis en la cantidad de área disponible que pueda dar el soporte por unidad de masa, esto con el propósito de usar una menor cantidad de volumen en los reactores industriales, por lo que el uso de materiales muy porosos tales como carbones (nanotubos, nanofibras y carbones activados), sílices porosas (MCM, SBA, Al_2O_3 , etc.) o aluminosilicatos (zeolitas) se ha extendido en la actualidad [88].

Los promotores, son elementos o compuestos que tienen un efecto sinérgico con la fase activa (incluidos algunos soportes). Lo hacen modificando las propiedades de la fase activa o llevando a cabo reacciones en paralelo que forman compuestos intermedios que son más fácilmente tratados por la fase activa que reactivos originales [58,69].

El soporte debe de ser lo suficientemente poroso para que permita la difusión de los reactivos hacia la fase activa, así como la difusión de los productos hacia el seno de la fase inicial (líquida o gaseosa) [63,70]. La mayoría de los problemas de difusión se resuelven usando soportes con poros mucho más grandes que las moléculas a tratar, así como disminuyendo el tamaño de partícula, con el objetivo reducir el camino que tengan que

recorrer los reactivos al interior de los soportes [80]. De igual manera, se puede usar agitación mecánica en la fase reactiva, con el objetivo de aumentar la energía cinética de los reactivos y de esta manera puedan ingresar éstos con mayor rapidez y que los productos puedan salir con mayor rapidez.

Para la evaluación de la fase activa y promotores, se tiene que tener un buen sistema de detección tanto de reactivos no consumidos como de los productos formados. Para esto se suele medir ya sea la desaparición de reactivos o la aparición del producto deseado. En casos más específicos se monitorean todos los productos formados, con la finalidad de determinar si se encuentra algún producto no deseado o perjudicial.

Actualmente se cuenta con una gran cantidad de técnicas de caracterización para monitorear el comportamiento de la fase activa, algunas de ellas son: cromatografía de gases, la cual se usa para la detección de reactivos no consumidos, y productos formados, así como espectrometría de masas.

3. Antecedentes

3.1 Material mesoporoso SBA-15

Desde hace algunos años, ha existido una especial atención (referente a aplicaciones catalíticas) a un tipo de materiales sólidos con características cristalinas a los que se ha denominado zeolitas. Estos materiales se encuentran en la corteza terrestre dentro del grupo denominado *silicatos* (sales de ácidos silícicos), los cuales constituyen el grupo de especies mineralógicas más abundantes y difundidas, poseen un gran valor industrial (minerales de arcilla, micas, granates, etc.) y de otras se obtienen piedras preciosas de considerable valor (topacio, circón, etc.) [8-11].

Los silicatos contienen esencialmente Si y O asociados a otros elementos (Ca, Al, Fe, Na, etc.). En los silicatos cada átomo de silicio se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno, dando lugar a un grupo tetraédrico SiO_4 que constituyen la pieza estructural básica de todos los minerales de esa clase. Los grupos tetraédricos aparecen entrelazados de diversas maneras, lo que da lugar a la clasificación de los silicatos en *ortosilicatos*, *neosilicatos*, *sorosilicatos*, *ciclosilicatos*, *inosilicatos*, *filosilicatos* y *tectosilicatos* [12-15].

De la anterior clasificación, los tectosilicatos son los más ampliamente estudiados y utilizados en la fabricación de materiales catalíticos. Consisten en estructuras tetraédricas en las cuales todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros SiO_4 , los cuales forman redes unidas tridimensionalmente. Sin embargo, el diámetro de poro que poseen estos materiales tal como pueden encontrarse en la naturaleza (entre 3 y 10 Å), no permite que sean utilizados en procesos donde intervengan moléculas complejas de mayor diámetro que ellos. Es por eso que se buscó desarrollar una manera de obtener estos tectosilicatos mediante una vía sintética que permitiera moldear los materiales de acuerdo con su aplicación manipulando propiedades importantes como área y diámetro de poro [16-17].

La existencia de una gran cantidad de silicatos en la corteza terrestre coloca al silicio como el segundo elemento en abundancia sobre la tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos

de la tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro y magnesio. Básicamente están formados por una unidad estructural tetraédrica integrada por un átomo de silicio al centro y cuatro átomos de oxígeno constituyendo el “ion ortosilicato”. Se denomina ión debido a la ausencia de cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio y por lo tanto tiende a asociarse para compensar esa carga [77].

La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muy variadas formas en las que se enlazan los grupos tetraédricos compartiendo iones oxígeno. De acuerdo con resultados experimentales, estos tetraedros se unen entre sí compartiendo oxígenos y forman, dependiendo de su disposición, la gran variedad de especies conocidas [79]. Los tetraedros pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados (iones cargados positivamente) y mantenerse unidos unos a otros. Dependiendo de los tipos de estructura o grupos de silicatos, estos se distinguen en:

- Los ortosilicatos: tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ independientes entre sí y unidos por cationes.
- Los neosilicatos: dos, tres, cuatro o seis tetraedros unidos entre sí.
- Las redes en cadena: los tetraedros se disponen en serie, uno tras otro, o bien, enlazados cada uno al siguiente formando una cadena abierta (infinita). En la red del cristal estas cadenas se unen entre sí, en forma paralela mediante cationes. Así se forman cadenas (SiO_3) presentes en minerales como la jadeita o la tremolina.
- Las redes en cinta (inosilicatos): Estos se forman por unión simétrica de dos cadenas que se disponen como un objeto y una imagen reflejada.
- Las redes estratificadas: estas estructuras en hojas (o filosilicatos) se caracterizan por anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano, unos a continuación de otros. Un ejemplo es la caolinita, en la cual existe Al^{+3} en los sitios octaedrales.

- Las redes de andamiaje: en este tipo de estructura de silicatos (tectosilicatos), todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros, los tetraedros SiO_4 forman redes unidas tridimensionalmente.

La familia de materiales mesoporosos, llamada M41'S despertó gran interés desde su descubrimiento en 1992. Estos materiales son el resultado del ordenamiento de las micelas formadas al poner sílice y solución surfactante en sus condiciones específicas de síntesis. Debido a las grandes áreas de superficie que esta familia presenta hace a estos materiales muy atractivos como soportes para fases activas. Tienen un ordenamiento regular con poros de 2 a 4 nm. Estas estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes de ácidos, bases, metales y óxidos metálicos (Verhoef 1999). Sin embargo estos materiales poseen usualmente paredes delgadas resultando en una pobre estabilidad [18-22].

Recientemente, materiales mesoporosos con tamaño de poro más grande y mejor estabilidad comparados con los materiales M41'S, fueron sintetizadas por Zhao y colaboradores en 1998 [23], mediante un templete de copolímeros en bloque no iónico: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de polipropileno)-poli(óxido de etileno) (Pluronic OEy-OPx-OEy). Estas sílicas mesoporosas llamadas materiales SBA-n (Santa Bárbara Amorphous), exhiben una arquitectura de poro hexagonal (SBA-2, 3, 12, 15) y cúbico (SBA-1, 6,16) en 2 y 3 dimensiones. Esta interesante familia de sílicas, muestra poros de hasta 30 nm y son poseedores de una pared más gruesa, lo que los hace más resistentes a las condiciones hidrotérmicas. Por otro lado registran una estrecha distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa (2-30 nm), fruto de su estructura altamente ordenada, una elevada superficie específica (1000-1500 m^2/g) y una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción [24-25].

Generalmente existen varios métodos para el control del tamaño de poro y el tamaño periódico unitario del material mesoporoso en el proceso de síntesis sol – gel, sin embargo hay 3 formas principales:

- 1) Introducción de un agente de hinchamiento dentro del agente estructurante.

- 2) Método de control de condensación del armazón.
- 3) Método de control micelar; el cual está directamente relacionado con la condición de ensamble del surfactante-templante Yamada T. y col. 2002 [26].

La introducción del método del agente de hinchamiento puede hacer el mesoporo grande, sin embargo, al mismo tiempo esto otorga una posibilidad de destruir la mesoestructura. El método de control de condensación del armazón fue realizado por la modificación de la reacción de hidrólisis del tetraetoxisilano (TEOS) y las condiciones de reacción de condensación del silicato [23].

El material mesoporoso de fase hexagonal 2-D SBA-15 de simetría $p6mm$ está formado por arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes de diámetros entre 4 y 8 nm, aunque en ocasiones pueden estar interconectados mediante puentes de microporos de diámetro <1 nm, estos cilindros están arreglados como sets de 6 elementos colaterales en empaque hexagonal (tipo panal de abeja). En la figura 2 se observa la principal morfología de la SBA-15, que consta de un conjunto de fibras de micrómetros de longitud, compuestos de partículas tipo varillas o partículas de varillas individuales bien definidas [27].

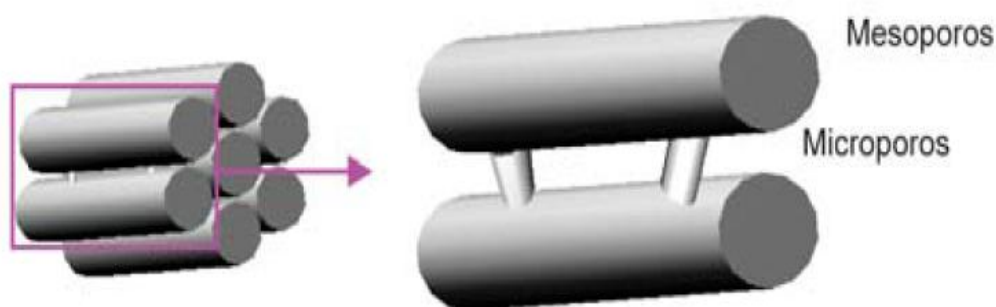


Figura 2. Morfología clásica de la SBA-15

Los sólidos mesoporosos SBA-15, pueden ser fácilmente preparados dentro de una amplia gama de temperaturas (35-130 °C) exhibiendo tamaños controlables de poro que se extienden de 2.5 a 30 nm, tienen paredes de poro gruesas (2-6 nm) permitiendo mejorar la

estabilidad del material con respecto a otros materiales mesoporosos, además de exhibir una variedad grande de morfologías dependiendo de las condiciones de la síntesis [23, 27].

La preparación de la SBA-15 incluye 4 pasos principales:

- 1) Síntesis del nanocompuesto de polímero orgánico-sílice empleando una fuente de sílice y co-polímero tribloque como agente estructurante directo (templante).
- 2) Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo.
- 3) Filtración (opcionalmente con agua) del sólido obtenido.
- 4) Remoción del agente templante por extracción y/o calcinación [23, 28].

Galarneau A. y col. 2001[29] estudiaron la estabilidad térmica y mecánica de sílices micelares templadas hexagonales (MTS por sus siglas en inglés). Encontraron que la estabilidad de los materiales es altamente dependiente del espesor de pared, propiedad controlable ajustando la alcalinidad y la relación surfactante/sílice durante la síntesis de los mismos. Reportaron además, que la MTS más estable fue aquella con espesor de pared más grande, pero al mismo tiempo el área específica más baja.

Van Der Voort y col. 2002 [30] demostraron al estudiar la SBA-15 que el volumen total de poro, diámetro de poro y la relación micro/mesoporo puede ser controlada eficientemente por cambios en el tiempo de síntesis, temperatura y la relación TEOS/surfactante. Ellos obtuvieron una contribución de 65 % de microporos en el volumen total de poro y un espesor de pared de 5-6 nm considerando que una alta relación TEOS/surfactante contribuye a la adición de microporosidad en los materiales.

Flodström K., y Alfredsson V. 2003 [31] estudiaron los efectos de las longitudes del bloque de los surfactantes Pluronic en la formación de sílicas mesoporosas, descubrieron que la longitud del bloque hidrofílico OE determina la mesoestructura de sílice y tiene influencia

en el espesor de pared de la SBA-15. El bloque hidrofóbico OP afecta el diámetro de poro e influye en la habilidad templante, cuanto más grande el bloque OP resultan campos más altamente ordenados y partículas mejor definidas. Por otro lado la temperatura de síntesis tiene influencia en el diámetro de poro, espesor de pared y mesoestructura.

Kleitz F. y col. 2003 [32] estudiaron el comportamiento de calcinación de diferentes materiales de sílice mesoestructurados, entre ellos la SBA-15, encontraron que la remoción del templante se lleva a cabo en un paso principal simple ocurrido a temperaturas relativamente bajas (280 °C) seguido por una eliminación a temperatura más alta (280-400 °C) de las especies carbonosas.

Sayari A. y col. 2005 [33] encontraron que los puentes de microporos y mesoporos conectados a los canales mesoporosos primarios se forman a temperaturas bajas (60 °C) y que al aumentar la temperatura de síntesis los puentes microporosos desaparecen incrementándose los puentes mesoporosos.

Celer E. B. y col. 2006 [34] realizaron pruebas de estabilidad hidrotérmica en SBA-15 encontrando un incremento gradual en el tamaño de poro principal, un ensanchamiento en el tamaño de poro y una disminución de la uniformidad del tamaño de poro con el aumento del tiempo de tratamiento.

Klimova T. y col. 2006 [35] estudiaron el efecto de las condiciones de temperatura de síntesis, y temperatura y tiempo de añejamiento de los materiales SBA-15 mediante el empleo de un modelo estadístico de diseño factorial encontrando que un incremento en la temperatura de síntesis y añejamiento afecta de manera positiva el área específica, el volumen total de poro y diámetro de poro y simultáneamente disminuyendo el área microporosa y el espesor de pared. La síntesis de SBA-15 con temperatura de síntesis de 60° C, temperatura de añejamiento de 80° C durante 48 h obtuvo el área específica y el volumen de poro más alto (906 m²/g y 1.3 cm³/g respectivamente) pero el espesor de pared más bajo (3.8 nm).

Vradman L. y col. 2006 [36] mostraron que la microporosidad en las paredes de la SBA-15 puede ser considerada como un defecto inducido de stress de la estructura en la fase sólida. La fracción del volumen de microporo se incrementa con el incremento en el volumen del sólido que depende directamente de la relación sílice/templante, y finalmente que el efecto del tamaño aumenta la microporosidad inducida del templante relacionada con la oclusión parcial de las cadenas de OP en la matriz de sílice.

Zhang W. H. y col. 2006 [37] trabajaron en la reducción del tamaño de poro de materiales SBA-15 por control de las propiedades micelares del Pluronic P-123 (OE₂₀-OP₇₀-OE₂₀) mediante el empleo de un surfactante catiónico como el bromuro de cetiltrimetilamónio (CTAB) y aditivos inorgánicos como NH₄F y KCl. Encontraron una disminución del tamaño de poro de 8.49 a 4.78 nm con el incremento de CTAB, sin embargo esto ocasiona una disminución de la periodicidad del material. La adición de NH₄F mejora la periodicidad y al mismo tiempo agranda el tamaño de poro del material. En contraste, la introducción de KCl mejora el ordenamiento estructural sin efecto evidente en el tamaño de poro.

Yamada T. y col. 2002 [38] encontraron que el tamaño de poros de la SBA-15 es bien controlado por el método de control micelar, el cual está directamente relacionado con la condición de ensamblado de la temperatura de solución (T_s) de 30 a 60 °C y que el tamaño de poro del silicato mesoporoso es dependiente de la temperatura de solución en $\sim (T_s - T_c)^{0.2}$ (ver figura 3).

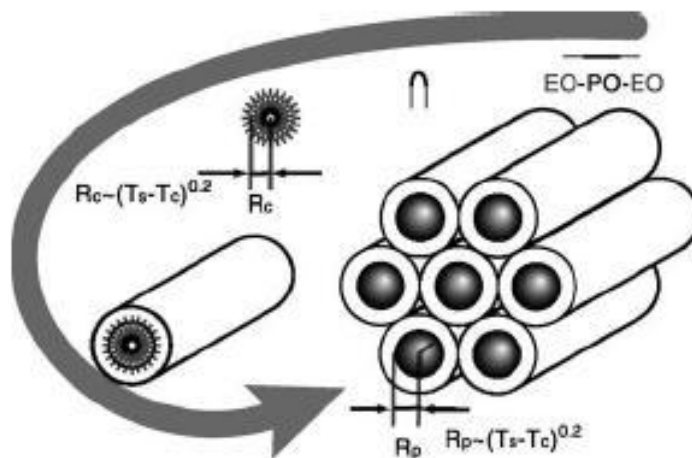


Figura 3. Esquema del método de control micelar

3.1.1 Características de materiales mesoporosos

Las prominentes características y propiedades sobresalientes e inusuales de los materiales periódicos mesoporosos son las siguientes: formas bien definidas de poro (hexagonal/cilíndrica); estrecha distribución de tamaños de poro; insignificantes efectos de bloqueo de poro; muy alto grado de ordenamiento de poro sobre escalas de longitud micrométrica; finas dimensiones de poro (1.5-20 nm); grandes volúmenes de poro ($>0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$); excepcional capacidad de adsorción; área específica muy alta (700-1500 m^2/g); gran cantidad de grupos hidroxilos internos (40-60%); alta reactividad superficial; facilidad en la modificación de las propiedades de superficie; realzada selectividad catalítica en ciertas reacciones; y una excelente estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica [24].

Los materiales MCM-41 de silicio poseen una estructura neutral, lo cual limita sus aplicaciones en catálisis, pero tienen una gran utilidad como adsorbentes, tamices moleculares y soportes. Por otra parte, los materiales de silicio pueden ser fácilmente modificados mediante la incorporación de hetero-iones en el interior de la estructura del silicato creando sitios catalíticamente activos [48]. En la tabla 4 se pueden observar las propiedades físicas de algunos materiales silico-mesoporosos.

El uso de los materiales mesoporosos para una variedad de aplicaciones incluye hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación, oxidación de monóxido de carbono y reacciones de polimerización, por lo que es factible utilizar materiales mesoporosos del tipo SBA como soportes en catalizadores de Fischer-Tropsch [85].

Tabla 4. Propiedades físicas de varios materiales silico-mesoporosos.

		Datos Estructurales		Tamaño de poro principal (nm)	
Muestra	Referencia	Dimensionalidad, sistema de cristal, y grupo espacial	Dimensión de celda unitaria (nm)	Reportada	Modelo (SB)
MCM-41	Beck y col.	2D hexagonal (P6 mm)	a = 4.04	3.70	3.25
MCM-48	Beck y col.	Cúbica (Ia3d)	a = 8.08	3.49	3.50
FSM-16	Inagaki y col.	2D hexagonal (P6mm)	a = 4.38	2.80	3.52
SBA-1	Huo y col.	Cúbica (Pm3n)	a = 7.92	2.00	3.05
SBA-2	Huo y col.	3D hexagonal (P6 ₃ /mmc)	a = 5.40 c = 8.70	2.22	3.41
SBA-3	Huo y col.	2D hexagonal (P6 mm)	a = 4.75	2.77	3.48
SBA-8	Zhao y col.	2D rectangular (cmm)	a = 7.57 b = 4.92	1.87	2.98
SBA-11	Zhao y col.	Cúbica (Pm3n)	a = 10.64	2.50	3.60
SBA-12	Zhao y col.	3D hexagonal (P6 ₃ /mmc)	a = 5.40 c = 8.70	3.10	4.09
SBA-14	Zhao y col.	Cubic (Pm3n)	a = 4.47	2.40	3.46
SBA-15	Lukens y col.	2D hexagonal (P6mm)	a = 11.6	7.80	8.73
HMM ^b	Inagaki y col.	2D hexagonal (P6 mm)	5.70	3.10	3.85
HMM ^b	Inagaki y col.	3D hexagonal (P6 ₃ mmc)	a = 8.86 c = 5.54	2.70	3.58
MSU-1	Bagshaw y col.	Hexagonal (desordenada)	a = 4.73	3.10	3.60
MSU-2	Bagshaw y col.	Hexagonal (desordenada)	a = 7.16	3.50	-
MSU-3	Bagshaw y col.	Hexagonal (desordenada)	a = 7.04	5.30	-
CMK-1 ^e	Ryoo y col.	Cúbica (14,32)	a = 8.33	3.00	3.84

3.2 Síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis de Fischer-Tropsch es la tecnología más conocida para convertir gas a líquidos (GTL), este proceso químico produce hidrocarburos líquidos (gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes) a partir de gas de síntesis (CO y H₂).

El producto obtenido a la salida de un reactor de Fischer-Tropsch consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras pasando por la gasolina, el keroseno y el gasóleo [72]. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y de catalizador. En general los procesos que operan a alta temperatura producen una mayoría de gasolinas olefínicas mientras que los de baja temperatura dan sobre todo gasóleos parafínicos [73].

El gasoil obtenido mediante el proceso Fischer-Tropsch tiene las ventajas de apenas contener azufre (con lo cual respeta de forma natural las duras reglamentaciones en vigor) y tener un alto índice de cetano, gracias a su bajo contenido en aromáticos. Por ello, es un combustible con fácil salida al mercado [74].

Recientemente, la producción de combustibles limpios, y en particular de diesel sintético por medio de este proceso, a despertado un renovado interés, tanto en el campo industrial como en el académico. La fracción súper limpia de diesel producido a través del proceso Fischer-Tropsch esta principalmente compuesto por parafinas lineales que tienen un alto número de cetano (>70), que está libre de contaminantes de azufre y compuestos aromáticos [71,81].

Los metales más activos para la síntesis de FT son Co, Fe, Ru y Ni. Co y Ru se prefieren para la síntesis de hidrocarburos superiores a bajas temperaturas y presiones altas [52]. Sin embargo, a pesar de la alta actividad catalítica del Ru, no se ha encontrado una aplicación comercial debido a los altos precios y las limitadas reservas mundiales de este metal en comparación con el Co o Fe. A presión elevada, el Ni tiende a formar carbonilo de

níquel y, al aumentar la temperatura, los cambios de la selectividad, principalmente, el metano [78]. Hasta hoy, Fe y Co, son los catalizadores que tienen aplicación industrial [40].

La mayoría de los catalizadores actuales diseñados para obtener una elevada selectividad a ceras en la SFT utilizan cobalto como principal metal activo, soportado en un óxido inorgánico poroso (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), junto con uno o más promotores [57,82]. La actividad de estos catalizadores es, en principio, proporcional a la concentración de Co^0 superficial, la cual depende fundamentalmente de dos parámetros, el grado de reducción (GR) del óxido de cobalto alcanzado durante la etapa reducción del catalizador previa a la SFT, y la dispersión del cobalto reducido [49,53,83]. Estos dos parámetros están generalmente relacionados entre sí y vienen determinados, en gran medida, por la interacción Co-soporte. Así, la fuerte interacción entre el Co y el TiO_2 favorece una elevada dispersión del metal pero da lugar a la formación de especies de Co muy poco reducibles, lo que determina una baja concentración de centros activos [67,84]. Por el contrario, la interacción Co- SiO_2 es mucho más débil, por lo que las partículas de cobalto son muy reducibles, pero tienden a aglomerarse dando lugar a dispersiones relativamente bajas [85]. Los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 presentan, en general, un comportamiento intermedio entre los de TiO_2 y SiO_2 [58-59].

Las velocidades de reacción en la síntesis Fischer-Tropsch son mucho más altas en los catalizadores de cobalto con el diámetro de poro superior a 30 \AA que en los catalizadores de poro estrecho. A mayor diámetro de los poros del catalizador también llevó significativamente a una mayor selectividad a C_{5+} [42].

Los catalizadores de Co dispersados en nanofibras de carbono (NFC), demostraron que la NFC es un soporte muy prometedor para la reacción de Fischer-Tropsch. Actividad estable de $225 \text{ g}_{\text{CH}_2} \cdot \text{lcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para 400 h fue obtenido a presiones de 28-42 bar con gas de síntesis. Encontraron una selectividad de 86% en peso de C_{5+} . Al comparar las actividades específicas de los catalizadores a 1 bar se encontró que los catalizadores de cobalto con partículas más pequeñas mostraron una menor actividad [43].

Se sintetizaron catalizadores de Co utilizando Ru como promotor, la serie catalizadores de Co/SBA-15 con Ru como promotor fueron preparados por el método de impregnación de humedad incipiente. La SBA-15 se impregno con cantidades adecuadas de la mezcla de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ en solución acuosa. La carga de Co para todos los catalizadores fue de 5% en peso, las cargas de Ru fueron de 0, 0.05, 0.1, 0.5 % en peso. Se puede observar que al aumentar la carga Ru de cero a 0.5%, la conversión de CO aumentó de 6.51% a 20.51% y el TOF pasó de 17.9×10^{-3} a $30.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. También observaron que los catalizadores con mayor carga Ru mostraron menor selectividad de metano y mayor selectividad de hidrocarburos C_{5+} . En comparación con el catalizador sin promotor, la selectividad se redujo de metano 49.39% al 19.17% y la selectividad de hidrocarburos C_{5+} aumentó de 42.43% a 77.14% [44].

Se estudio el rol del tamaño de poro en catalizadores de Co soportados en SBA-15. Encontraron que tras la reducción, el cobalto se distribuía entre dos superficies exteriores e interiores del soporte. La reducción de los catalizadores se llevó a cabo en dos etapas, con reducción de Co_3O_4 a CoO y a Co^0 . La reducción de la primera etapa fue fácil, independientemente del tamaño de los poros del catalizador y más fácil la reducción de la fase de CoO a Co fue encontrada para los catalizadores de mayor tamaño de poros. En comparación con catalizadores de tamaño pequeño de poro. Los resultados también muestran que el tamaño de las partículas de cobalto debe ser de primordial importancia para la selectividad C_{5+} [45].

Se sintetizaron catalizadores mono y bimetalicos de Co y Fe soportados en nanotubos de carbono. Prepararon una serie de catalizadores que contienen Fe y Co en nanotubos de carbono, y los estudios de FT revelaron que los dos metales, cuando están íntimamente mezclados entre sí, tienen las mismas características catalíticas que los catalizadores que contienen sólo uno de los metales Fe y Co. La mayoría de las partículas de metal se distribuyen homogéneamente en el interior de los tubos, y el resto en la superficie externa de los NTC. Las pequeñas cantidades de Fe mejoró la reducibilidad y dispersión de los catalizadores bimetalicos. La tasa de reacción de la SFT y porcentaje de conversión de CO

incremento de forma notable con la adición de hierro al catalizador de Co, con una conversión más alta de CO para el 10Co0.5Fe/NTC [46].

Se sintetizaron catalizadores de Co soportados en SBA-15 utilizando renio como promotor. Encontraron que la adición de una pequeña cantidad de renio como promotor 30% de peso Co/SBA-15 cambió la temperatura de reducción de los dos pasos ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ y $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) a temperaturas más bajas y la disminución de las cantidades de especies Co_{2+} . Con el contenido de renio en aumento, la reducibilidad del catalizador aumento y se enriquecieron los átomos de cobalto en la superficie del soporte. La disminución de selectividad de CH_4 se debe a la disminución de especies de Co_{2+} y Co_{3+} en la superficie del catalizador, con la adición de renio [47].

Recientemente se ha estudiado la posibilidad de utilizar sílices mesoporosas ordenadas como soportes alternativos a los convencionales en la preparación de catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto con resultados prometedores [62]. La elevada superficie específica de estos materiales ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$) y la presencia de una estructura porosa regular con una distribución estrecha de diámetros de poro permite, en principio, mantener elevadas dispersiones de cobalto para cargas de metal altas y ejercer un cierto control sobre la distribución de tamaño de las partículas soportadas y, por consiguiente, sobre sus propiedades catalíticas, el rutenio es un metal que ayuda al grado de reducibilidad del cobalto así como también a su dispersión en el soporte, debido a todas estas ventajas se decidió trabajar con dichos materiales para ser probados en la síntesis de Fischer-Tropsch.

4. Metodología experimental

En este capítulo se explicará de manera detallada como se desarrolló el trabajo experimental de la investigación. Se prepararon catalizadores de Co-Ru soportados sobre el material mesoporoso SBA-15 con diferentes porcentajes: 5%, 10%, 15% y 20% de Co, y mezclas bimetalicas: 20% Co – 0.1% Ru, 20% Co – 0.5% Ru, 20% Co – 1% Ru y 20% Co – 5% Ru. La síntesis de los catalizadores abarcó desde la preparación del soporte, impregnación de la fase activa y promotor por el método de humedad incipiente, hasta la obtención de los óxidos. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de N₂ (método BET), Microscopía Electrónica de Transmisión y de barrido (MET-MEB), Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Reducción Térmica Programada (RTP) y Termo Desorción Programada de Hidrogeno (TDP-H₂), así como también los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la Síntesis de Fischer-Tropsch a una temperatura de 220 °C y una presión de 1 atm. La tabla 5 muestra la nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados. En la figura 4 se muestra un esquema de la metodología general.

Tabla 5. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Descripción
10Co/S15	Co al 10% soportado en SBA-15
15Co/S15	Co al 15% soportado en SBA-15
20Co/S15	Co al 20% soportado en SBA-15
20Co0.1Ru/S15	Co al 20%, Ru al 0.1% soportado en SBA-15
20Co0.5Ru/S15	Co al 20%, Ru al 0.5% soportado en SBA-15
20Co1Ru/S15	Co al 20%, Ru al 1% soportado en SBA-15
20Co5Ru/S15	Co al 20%, Ru al 5% soportado en SBA-15

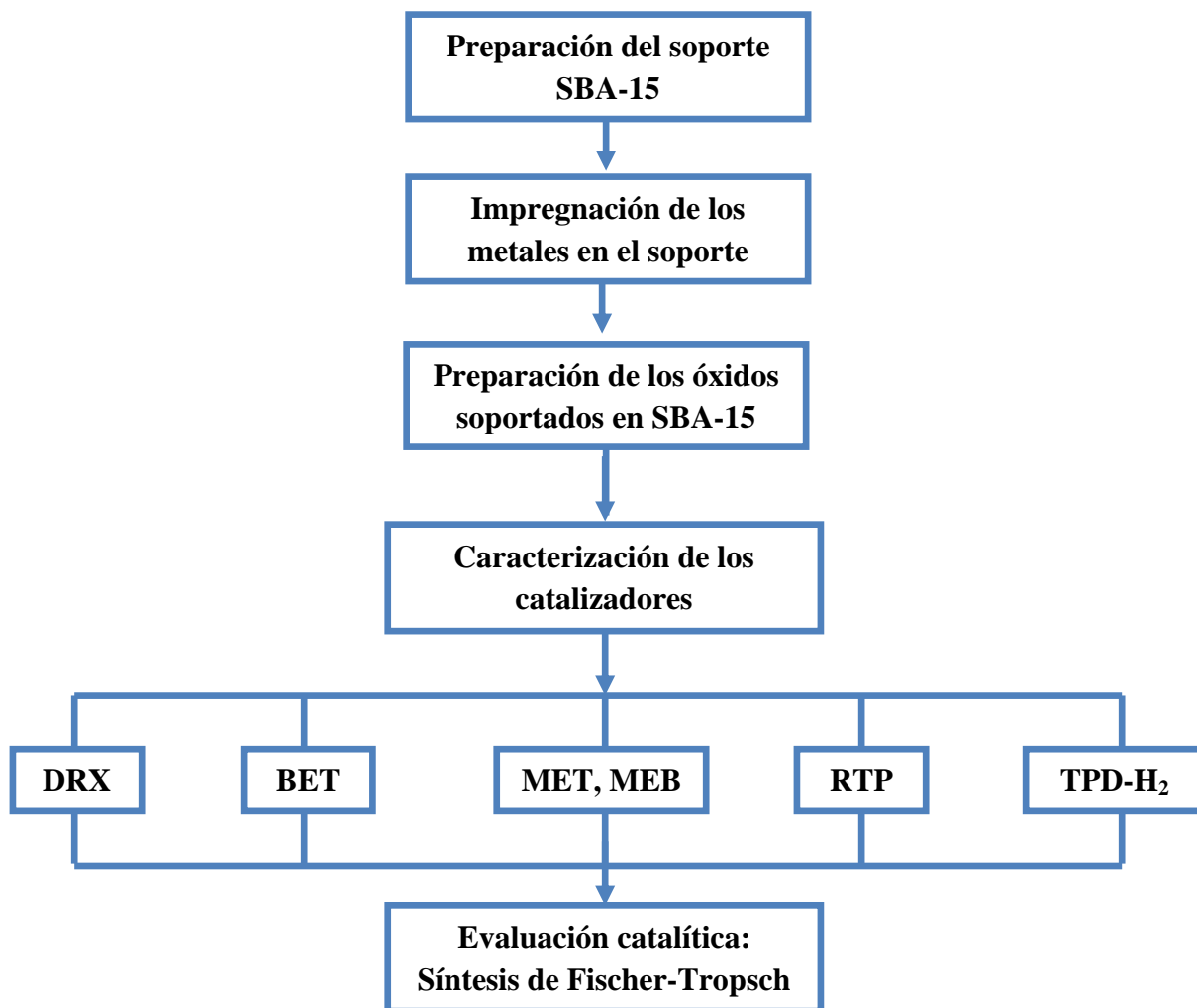


Figura 4. Diagrama general de la metodología de experimentación.

4.1 Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis del silicato mesoestructurado SBA-15 se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento: el Co-polímero tri-bloque pluronic $\text{EO}_{20} \text{PO}_{70} \text{EO}_{20}$ (F-123) fue agregado a una solución de agua desionizada y HCl con agitación a $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta que se disolvió por completo (5-7 horas). Cuando la solución se encontró completamente disuelta, se agregó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La composición molar del gel final fue de: 1 TEOS: 1.34 HCl : F-123 : 115 H_2O .

La mezcla se mantuvo agitando durante 24 hrs. a $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al término del tiempo de agitación la mezcla se llevó a añejamiento en reposo a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h en una estufa. Posteriormente se filtró y secó a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enseguida el material fue calcinado a $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera dinámica de aire por 6 h, para eliminar el agente estructurante orgánico F-123. Este procedimiento se llevó a cabo por el método reportado por Yamada y col.⁽²¹⁾. En la figura 5 se observa el diagrama de la síntesis del soporte.

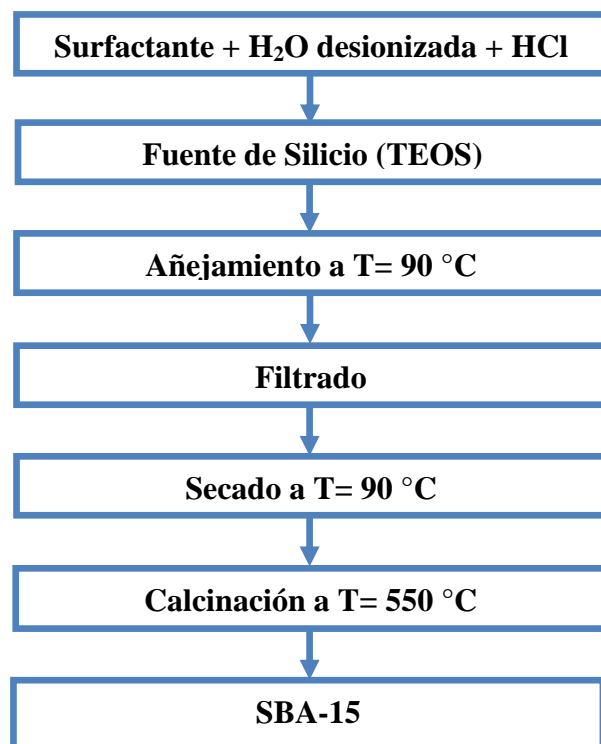


Figura 5. Diagrama de síntesis del soporte SBA-15.

4.2 Síntesis de los catalizadores de Co-Ru soportados en SBA-15

Los catalizadores se sintetizaron en 2 etapas, la primera involucra la impregnación de las sales precursoras en el soporte SBA-15 y la segunda etapa corresponde a la obtención de los óxidos metálicos.

4.2.1 Impregnación de los metales Co-Ru al soporte SBA-15

Los metales fueron impregnados simultáneamente por el método de humedad incipiente. La impregnación consiste en depositar y dispersar una cantidad determinada de los metales sobre la superficie del soporte, se le llama simultánea por el hecho de que se incorporan al mismo tiempo los metales (activo y promotor, Co y Ru respectivamente) como sales diluidas en una misma solución. Primero las sales metálicas de cobalto y rutenio se disolvieron en etanol, una vez disueltas completamente se le agrego el soporte SBA-15 agitando constantemente hasta lograr homogeneizar la mezcla, el etanol se evaporo metiendo la muestra en una estufa a una temperatura de 70 °C.

La cantidad de solución metálica utilizada se establece a partir del área disponible que tenga el soporte, en este caso los metales se impregnaron en diferentes porcentajes en peso de Co y Ru. Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes: nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de cobalto, cloruro de rutenio (RuCl_3) como fuente de rutenio. El soporte impregnado se llevó a secado en una estufa a 120 °C. Las cantidades de porcentaje en peso de los metales que se impregnaron están dadas en la 6.

Tabla 6. Diseño de experimentos para síntesis de catalizadores de cobalto y rutenio soportados en SBA-15

Nombre	Co% _{peso}	Ru% _{peso}	% Peso _{total}
<i>Materiales de cobalto</i>			
10Co/S15	10	-	10
15Co/S15	15	-	15
20Co/S15	20	-	20
<i>Materiales de cobalto-rutenio</i>			
20Co0.1Ru/S15	20	0.1	20.1
20Co0.5Ru/S15	20	0.5	20.5
20Co1Ru/S15	20	1	21
20Co5Ru/S15	20	5	25

4.2.2 Obtención de los óxidos precursores

Después de que las fases metálicas activas fueron impregnadas en el soporte, el sólido fue molido para uniformar el tamaño de partícula, posteriormente se llevó a un horno de calcinación para obtener los óxidos precursores a una temperatura de 450° C bajo un flujo de aire extra seco de 600 ml/min durante 3 h y finalmente enfriados hasta temperatura ambiente. En la figura 6 se muestra un diagrama de la síntesis de los óxidos CoRu/SBA-15.

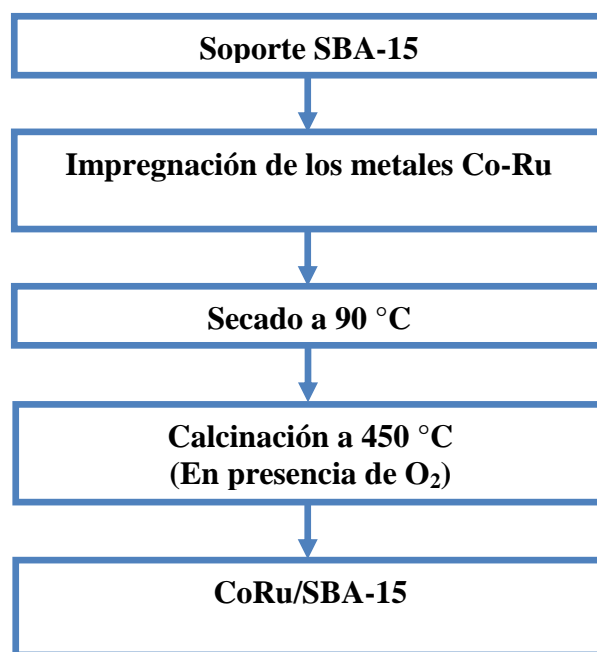


Figura 6. Diagrama de síntesis de los catalizadores CoRu/SBA-15.

4.3 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial así como la optimización de los procesos catalíticos industriales. El propósito principal consiste en entender la interrelación entre la actividad y la selectividad del catalizador con sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas de

caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos son:

- Difracción de Rayos X
- Fisisorción de Nitrógeno
- Microscopía electrónica de barrido
- Microscopía electrónica de transmisión
- Espectroscopia de Absorción Atómica
- Reducción Térmica Programada
- Termo desorción programada de hidrogeno

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de las partículas metálicas, así como el ordenamiento en los arreglos porosos de los catalizadores y soportes. A través de dicha técnica, también es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material.

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de polvos en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-500. El tamaño del material fue reducido mediante molienda, posteriormente fueron colocados aproximadamente 0.3 g del material en un portamuestras, para ser expuestos al haz monocromado de rayos X Cu $K\alpha_1$ de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, obtenida a 35 KV y 25 mA, con una velocidad de barrido de 1.2° por minuto y un intervalo de 0.5-10 y 10-70 grados en la escala 2θ (ver anexo A-1). El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Comite of Powder Diffraction Standars (JCPDS). Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fase activa presente.

4.3.2 Adsorción física de Nitrógeno

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos (área específica, volumen y diámetro de poro, etc.). Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 horas. Se utilizaron 0.200 mg de catalizador sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg. El análisis se efectuó adsorbiendo y desorbiendo en la superficie del sólido, N₂ a diferentes presiones y temperatura constante de -196 °C.

4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología y tamaño de partícula del silicato mesoporoso utilizado como soporte. Sobre un espécimen de aluminio se colocó una cinta de carbón con pegamento de ambas caras y se depositó una mínima cantidad de muestra previamente pulverizada. La muestra fue recubierta superficialmente por un film de oro utilizado como conductor de electrones y se llevó a analizar a un microscopio electrónico ambiental PHILIPS XL30 ESEM.

4.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite conocer el arreglo real de átomos y poros en una muestra. A través de esta técnica fue posible confirmar el tipo de estructura identificada por difracción de rayos X, así como el tamaño de poro y el espesor de pared en un punto específico de la muestra. La muestra fue previamente pulverizada con ayuda de un mortero de ágata; una mínima parte de esta fue dispersa en etanol con ayuda de un baño ultrasónico; con una pipeta Pasteur, se toma una gota de la suspensión de etanol la cual se llevó a una rejilla de cobre malla 400 y se secó a temperatura ambiente para ser analizado en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS con filamento de emisión de campo a 200 KV.

4.3.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

Es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución. Esta técnica fue utilizada básicamente para determinar las cantidades exactas de Co y Ru que se impregnaron en el soporte SBA-15. La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra.

Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento. Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tiene lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

4.3.6 Reducción Térmica Programada (RTP)

Reducción a temperatura programada (RTP) es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos de metal dispersados sobre un soporte. El método RTP proporciona información cuantitativa de la reducibilidad de la superficie del óxido, así como la heterogeneidad de la superficie reducible. RTP es un método en el que una mezcla de gas reductor (típicamente 3% a 17% de hidrógeno diluido en una atmósfera de argón o nitrógeno) fluye a través de la muestra. Un detector de conductividad térmica (TCD) se utiliza para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas. La señal de TCD se convierte entonces a la concentración de gas activo

utilizando una calibración de nivel. Integrando el área bajo la concentración frente al tiempo (o temperatura) da total del gas consumido.

4.3.7 Termo desorción programada de H₂

Esta técnica proporciona información cuantitativa del hidrogeno desorbido en cada uno de los materiales, es un método en el que el gas en este caso hidrogeno fluye a través de la muestra. Un detector de conductividad térmica (TCD) se utiliza para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas. La señal de TCD se convierte entonces a la concentración de gas activo utilizando una calibración de nivel. Integrando el área bajo la concentración frente al tiempo (o temperatura) da total del gas desorbido.

4.4 Evaluación catalítica de los materiales

4.4.1 Reducción de los óxidos de Co-Ru.

La reducción de los óxidos se realizó momentos antes de la reacción a presión atmosférica, bajo una corriente de H₂ a razón de 2.4 l/h a 400 °C durante 10 h en el sistema de reacción. Esto se lleva a cabo para lograr las etapas de reducción del material (Co₃O₄→CoO y CoO→Co⁰).

4.4.2 Condiciones experimentales de la reacción

Las condiciones de reacción fueron definidas mediante el uso del catalizador 20Co/SBA15, monitoreando la reacción a diferentes tiempos y efectuando un barrido de temperaturas (200 – 350 °C) las cuales se definieron por pruebas experimentales, con el fin de encontrar la temperatura y tiempo de reacción óptimos.

Una vez definidos dichos parámetros, las condiciones de operación fueron las mismas para todos los catalizadores. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las reacciones se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de operación de la reacción

Condiciones de Operación	
Temperatura de Reacción	220 °C
Presión del Reactor	1 atm
Peso del catalizador	2 g
Temperatura del colector de líquidos	5 °C
Flujo de H ₂	2.4 l/h
Flujo de CO	1.2 l/h
Tiempo de reacción	24-120 h

Las reacciones de Síntesis de Fischer-Tropsch se llevaron a cabo a presión atmosférica, una cantidad de catalizador de 2 g, con flujo de H₂ = 2.4 l/h y flujo de CO = 1.2 l/h, siendo una relación molar H₂/CO = 2, una temperatura de 220 °C.

4.4.3 Procedimiento de operación

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo como se describe a continuación: 2 g de catalizador, 2.4 l/h de H₂ y 1.2 l/h de CO fueron alimentados en un reactor tubular de acero inoxidable de 1 cm de diámetro y 30 cm de longitud, calentado eléctricamente. Se comenzó con la apertura de flujo de gases e incremento de la temperatura. Cuando el reactor alcanzó la temperatura deseada, se comenzó a contabilizar el tiempo de reacción. Las muestras de gas fueron tomadas en una bolsa para gases, mientras que las de líquido fueron guardadas en frascos de vidrio, tras ser enfriadas en un intercambiador de calor de doble tubo de vidrio para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía.

5. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de las propiedades estructurales: Difracción de rayos X (DRX), texturales (BET, BJH), morfológicas (SEM y TEM), Absorción Atómica (AA), Reducción Térmica Programada (RTP) y evaluación catalítica en la Síntesis de Fischer-Tropsch.

5.1 Propiedades estructurales.

5.1.1 Difracción de Rayos X del soporte SBA-15

La figura 7 muestra el patrón de difracción de rayos X del soporte mesoporoso SBA-15 después de ser calcinado a 550 °C. Se observan 3 picos principales que corresponden a los planos (1,0,0), (1,1,0) y (2,0,0) asociados a una simetría hexagonal $p6mm$. La reflexión intensa en el plano (1,0,0) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (1,1,0) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (2,0,0) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con una estructura bien definida de arreglo hexagonal 2-D, con un arreglo ordenado y canales largos uniformes en una dimensión, típico del material SBA-15. La distancia interplanar con una longitud de 10 nm que representa al plano (1 0 0), también corresponde a los valores típicos de este tipo de soporte.

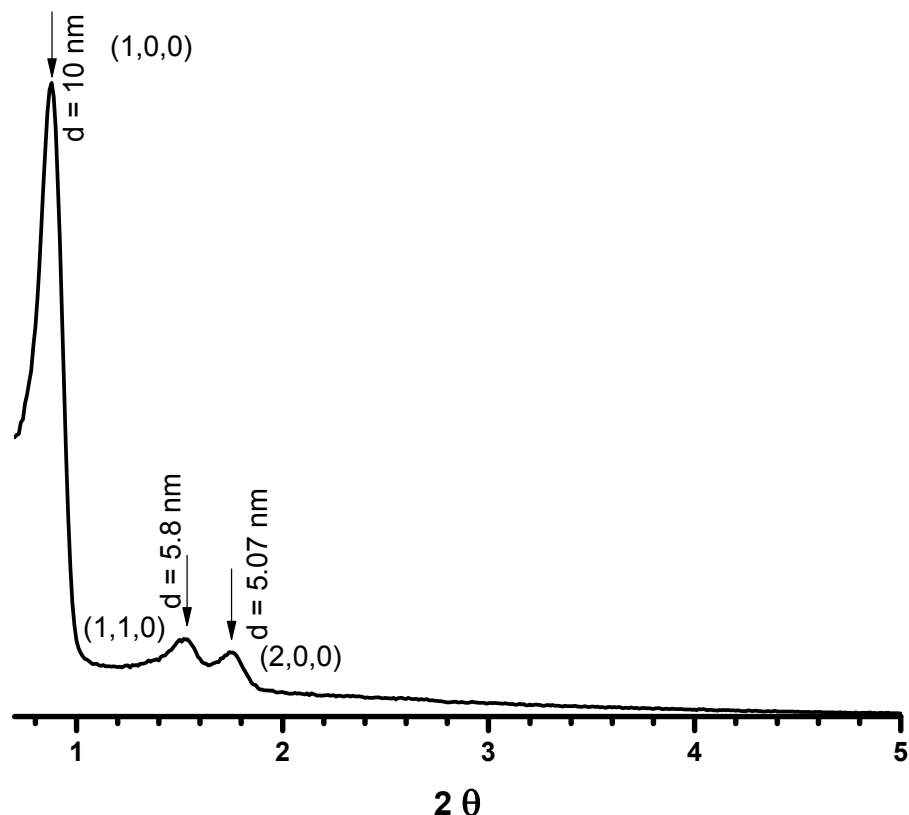


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X del soporte SBA-15.

5.1.2 Difracción de Rayos X de los óxidos soportados

En la figura 8 se aprecian los patrones de difracción de los catalizadores 5Co/SBA15, 10Co/SBA15, 15Co/SBA15 y 20Co/SBA15 (con 5, 10, 15 y 20% en peso de cobalto respectivamente). Como se observa claramente en la figura, los tres picos característicos del material mesoporoso SBA-15 (en 0.89° , 1.53° y 1.77° en la escala 2θ) no se ven afectados por la presencia de cobalto en el soporte impregnado, lo cual indica que los catalizadores de la serie Co/SBA15, son materiales altamente ordenados, con un arreglo hexagonal de poros en 2-D. En la región de $10-80^\circ$ en la escala 2θ se puede observar la presencia de picos característicos correspondientes a fases segregadas de los óxidos Co_3O_4 identificado con la tarjeta JCPDS 78-1970 con una estructura cubica cuyos ángulos se localizan en (18.9° , 31.2° , 36.9° , 44.8° , 55.6° , 59.3° , 65.2° y 77.3° en la escala de 2θ).

Todos los patrones de difracción de los catalizadores de Co/SBA15 muestran picos característicos que demuestran la presencia de Co_3O_4 , lo cual indica que el Co se encuentra impregnado en el soporte SBA-15.

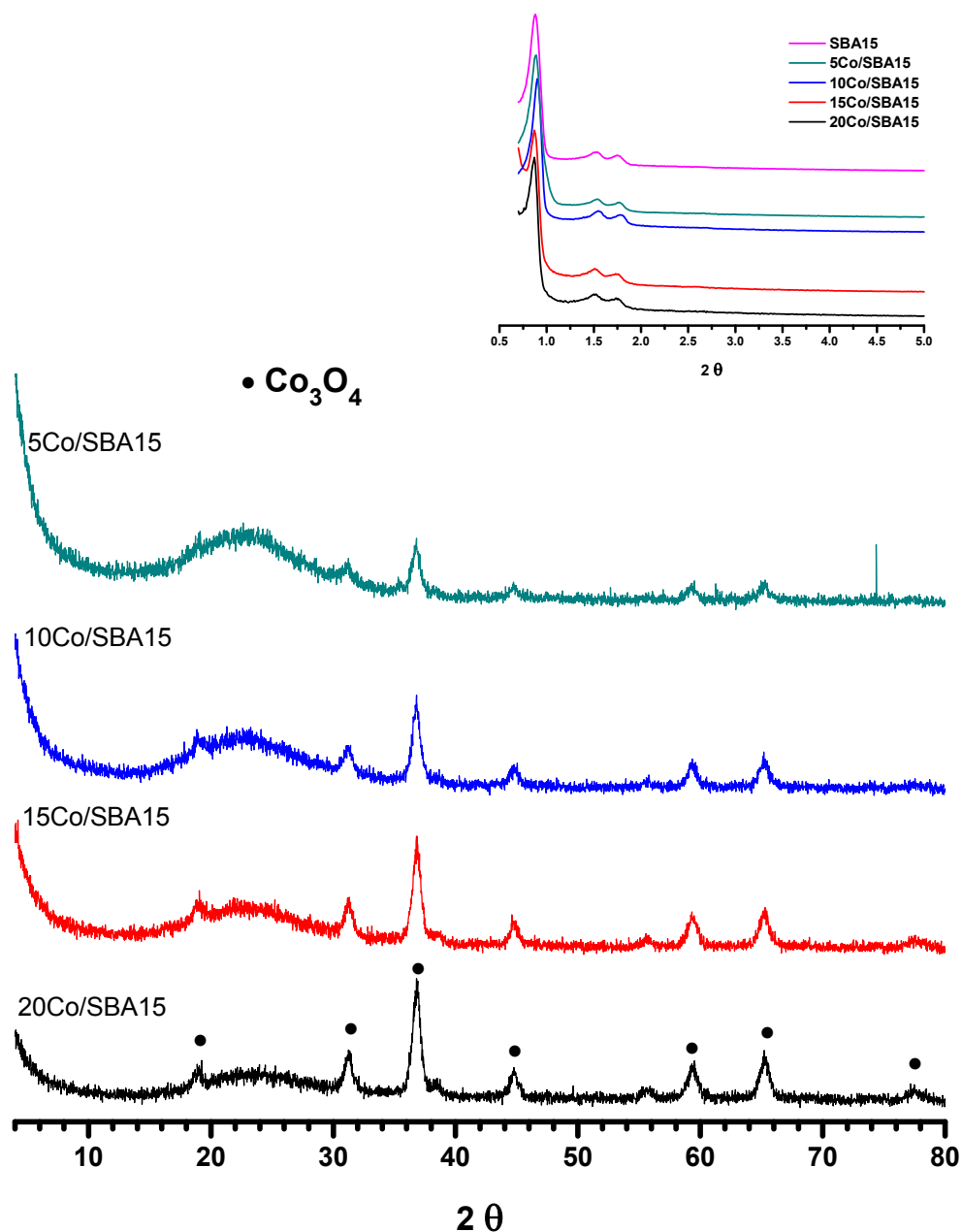


Figura 8. Patrones de difracción característicos de los óxidos de Co/SBA15.

Para la serie de catalizadores oxidados (Co-Ru), los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo, siguen presentando ordenamiento poroso hexagonal después de la impregnación de los metales sobre el soporte (figura 9), a excepción del catalizador 20Co5Ru/SBA15 en el cual se puede observar una significativa disminución del ordenamiento poroso hexagonal, esto se debe probablemente a la elevada concentración de metales dentro de los poros del material (20% Co y 5% Ru), que durante la transformación química (a óxidos) generan un elevado calor de reacción a nivel local dentro de los poros del catalizador, destruyendo así el arreglo hexagonal del soporte.

El colapso de la estructura hexagonal del material ocurre durante la etapa de formación de los óxidos metálicos, debido a que la reacción de oxidación es exotérmica y libera una gran cantidad de energía, capaz de colapsar los poros del material. Esto se confirma al observar en la figura 9, el pico en $0.8^\circ 2\theta$ (característico del arreglo poroso hexagonal del SBA-15), casi ha desaparecido en el óxido bimetálico 20Co5Ru/SBA15.

En la región de $10-80^\circ$ en la escala 2θ se puede observar la presencia de picos característicos correspondientes a fases segregadas de los óxidos Co_3O_4 identificado con la tarjeta JCPDS 78-1970 con una estructura cubica cuyos ángulos se localizan en (18.9° , 31.2° , 36.9° , 44.8° , 59.3° , 65.2° y 77.3° en la escala de 2θ), y las fases segregadas de los óxidos RuO_2 identificado con la tarjeta JCPDS 02-1365 cuyos ángulos se localizan en (28.5° , 40.6° y 55.6° en la escala de 2θ).

Todos los patrones de difracción de los catalizadores de CoRu/SBA15 muestran picos característicos que demuestran la presencia de Co, sin embargo solo en el catalizador 20Co5Ru/SBA15 (20% Co y 5% Ru) se pueden observar los picos característicos que demuestran la presencia de Ru, esto se debe a que en los demás catalizadores que contienen Ru la cantidad es muy baja y que es un metal altamente disperso. Para comprobar la presencia de Ru en las muestras se pudo comprobar por medio de absorción atómica (ver capítulo 5.4).

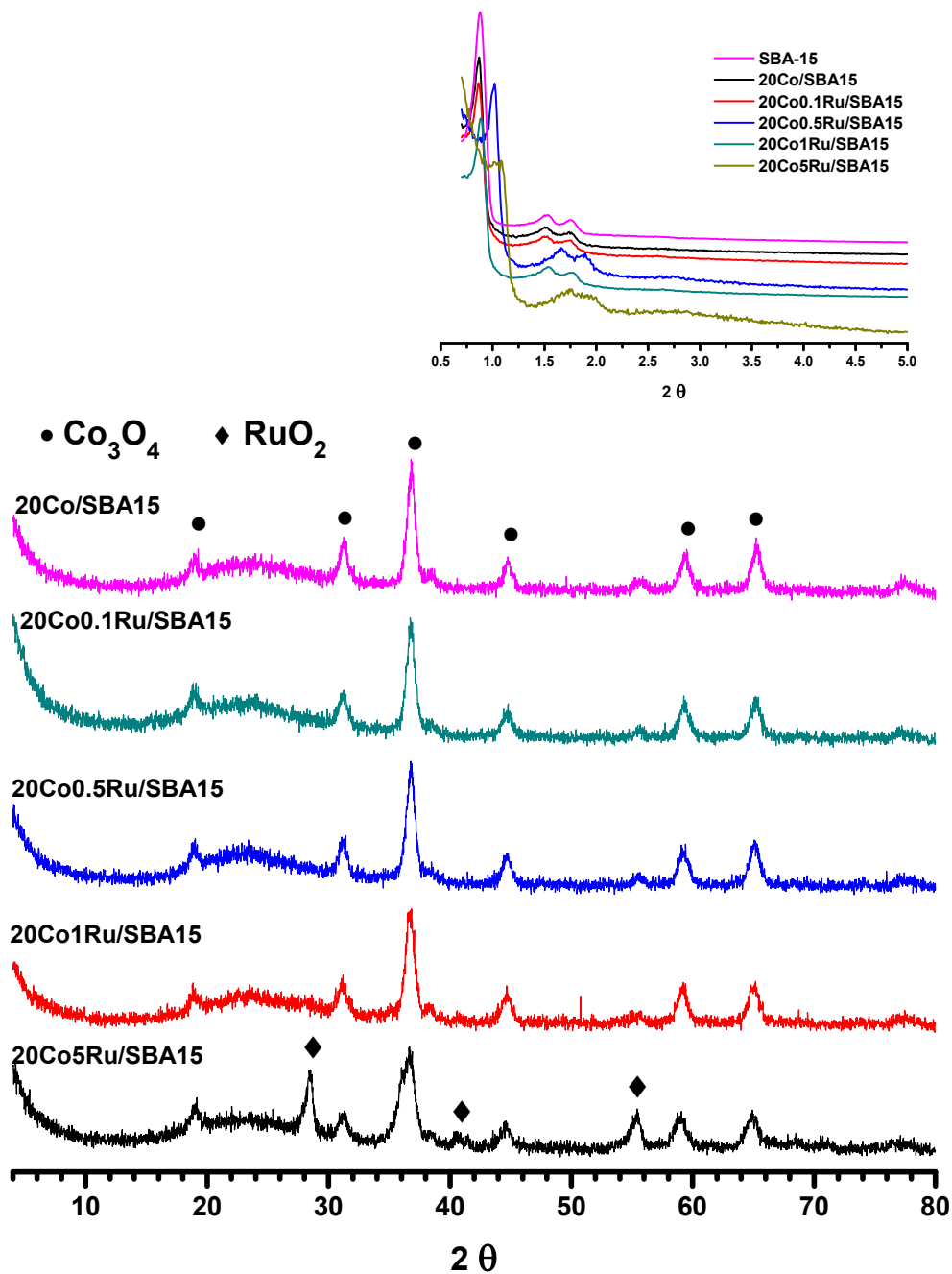


Figura 9. Patrones de difracción característicos de los óxidos de CoRu/SBA15.

En la figura 10 se muestran los patrones de difracción de rayos X, de los catalizadores usados en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch, se puede observar que los cuatro catalizadores presentan el pico que corresponde al plano (100) que es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, lo cual nos indica que los catalizadores

siguieron manteniendo su estructura después de ser usados en la reacción, sin embargo los picos que corresponden a los planos (110) y (200) solo se conservaron en los catalizadores 10Co/SBA15 y 20Co1Ru/SBA15, esto quiere decir que los catalizadores 20Co/SBA15 y 20Co5Ru/SBA15 perdieron el ordenamiento poroso hexagonal después de haber sido usados en la reacción.

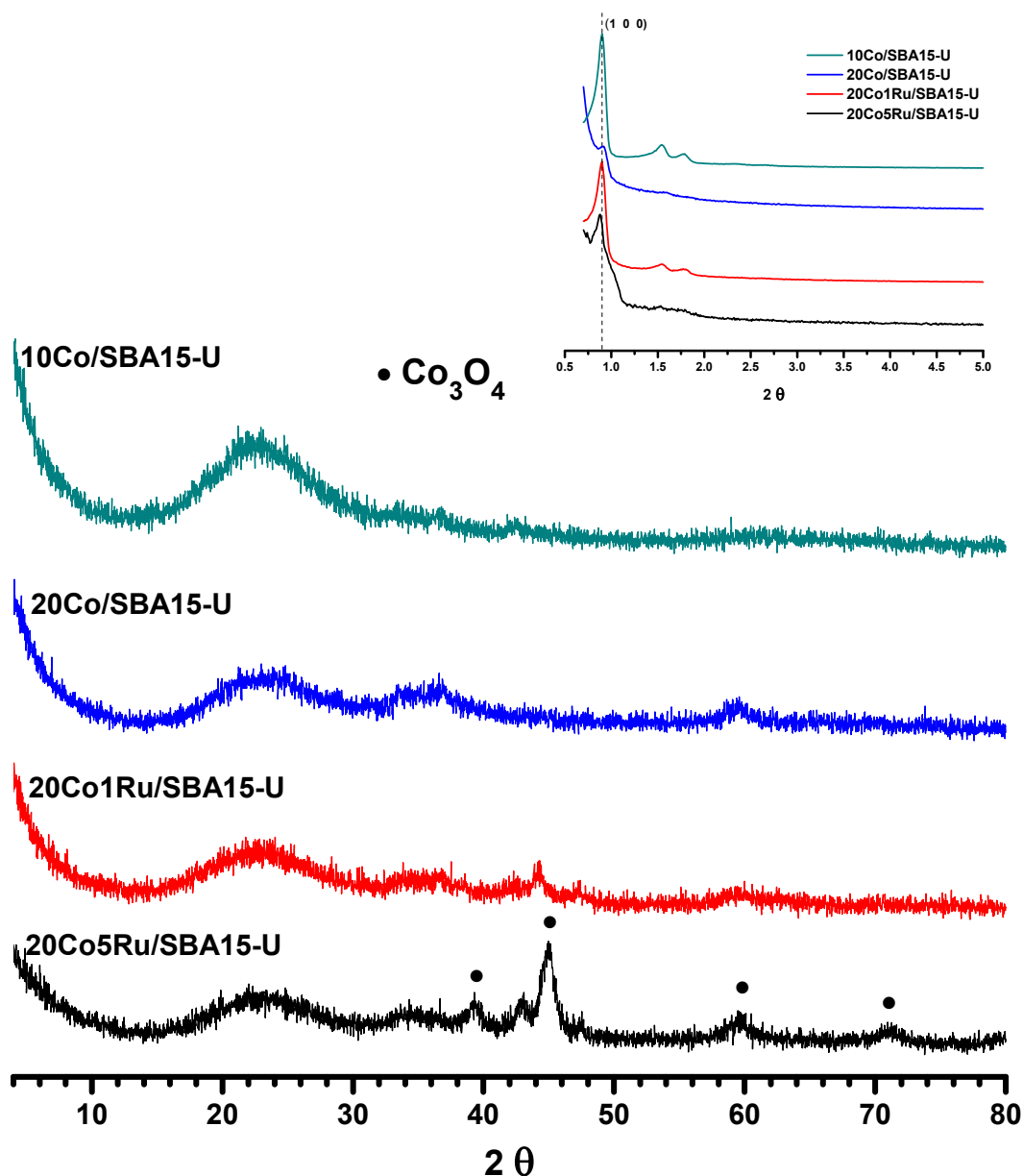


Figura 10. Patrones de difracción característicos de los catalizadores usados en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

En la región de 10-80° en la escala 2θ se puede observar que solo en el catalizador 20Co5Ru/SBA15 existe la presencia de picos característicos correspondientes a fases segregadas de los óxidos Co₃O₄ identificado con la tarjeta JCPDS 78-1970 con una estructura cubica cuyos ángulos se localizan en (39.5°, 45°, 59° y 71° en la escala de 2θ).

5.2 Propiedades Texturales

La tabla 8 muestra los resultados de las propiedades texturales del soporte y los catalizadores [48].

Se puede observar que el soporte exhibe las propiedades características de las estructuras mesoporosas tipo SBA-15, mostrando un área superficial de 834 m²/g, así como poros con un diámetro promedio de 4.5 nm, poseen un diámetro de poro dentro del rango de los mesoporos, es decir entre 2 y 50 nm (20 y 500 Å), el volumen de poro que presenta este material es de 0.94 cm³/g.

Tabla 8. Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Muestra	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)	At (m ² /g)	Ame (m ² /g)	Aext (m ² /g)	Vme (cm ³ /g)	Vt (cm ³ /g)	Dp (nm)	Dme (nm)	D _{B,H} (nm)
SBA-15	10.00	11.50	834.40	797.70	36.30	0.80	0.94	4.50	4.00	5.10
5Co/SBA15	9.91	11.40	689.90	648.80	41.10	0.63	0.81	4.70	3.90	5.50
10Co/SBA15	9.80	11.30	605.20	562.10	43.10	0.50	0.73	4.60	3.60	5.70
15Co/SBA15	10.14	11.70	558.40	513.80	44.60	0.51	0.65	4.80	4.00	5.90
20Co/SBA15	10.14	11.70	508.80	463.30	45.50	0.45	0.59	4.70	3.90	5.70
20Co0.1Ru/SBA15	9.91	11.40	554.20	503.10	51.10	0.43	0.61	4.40	3.40	5.50
20Co0.5Ru/SBA15	9.69	11.20	466.90	425.10	41.80	0.45	0.57	4.90	4.20	5.90
20Co1Ru/SBA15	9.91	11.40	479.20	433.10	46.10	0.42	0.57	4.70	3.90	5.70
20Co5Ru/SBA15	8.65	10.00	434.70	402.80	31.90	0.39	0.51	4.70	3.90	5.70

a_0 :	Unidad de celda o parámetro de red	V_t :	Volumen total
d_{100} :	Distancia interplanar (obtenida mediante DRX)	D_p :	Diámetro promedio de poro
A_t :	Área total	D_{me} :	Diámetro del mesoporo
A_{me} :	Área mesoporosa	D_{BJH} :	Diámetro principal de poro
A_{ext} :	Área exterior	V_{me} :	Volumen mesoporoso

En el primer catalizador con 5% de cobalto disminuyó en apenas 15% aproximadamente su área específica respecto al área del soporte, el resto de los catalizadores de cobalto fueron disminuyendo 10% su área conforme aumentó el porcentaje de cobalto, hasta llegar al catalizador con 20% de cobalto el cual disminuyó 40% el área específica respecto al soporte, a pesar de la disminución del área, los materiales siguieron conservando su ordenamiento poroso aun con el 20% de cobalto impregnado (figura 8). Para la serie de catalizadores bimetalicos de cobalto-rutenio se observa una disminución del área de hasta casi 50% respecto al área del soporte, siendo el catalizador 20Co5Ru/SBA15 (20% de cobalto y 5% de rutenio) el material de menor área ($434.7 \text{ m}^2/\text{g}$), sin embargo a pesar de la disminución del área en los catalizadores bimetalicos, estos siguieron conservando su ordenamiento poroso (figura 9), todos los materiales conservaron un diámetro de poro promedio (4.6-4.9 nm) muy similar al del soporte puro (4.5 nm).

En la figura 11 se observan las curvas de adsorción – desorción del soporte catalítico SBA-15. Las curvas representan una isoterma de adsorción tipo IV con histéresis del tipo H1, lo cual es característico en partículas sólidas mesoporosas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniforme, confirmando lo observado por microscopía electrónica de transmisión (figura 18).

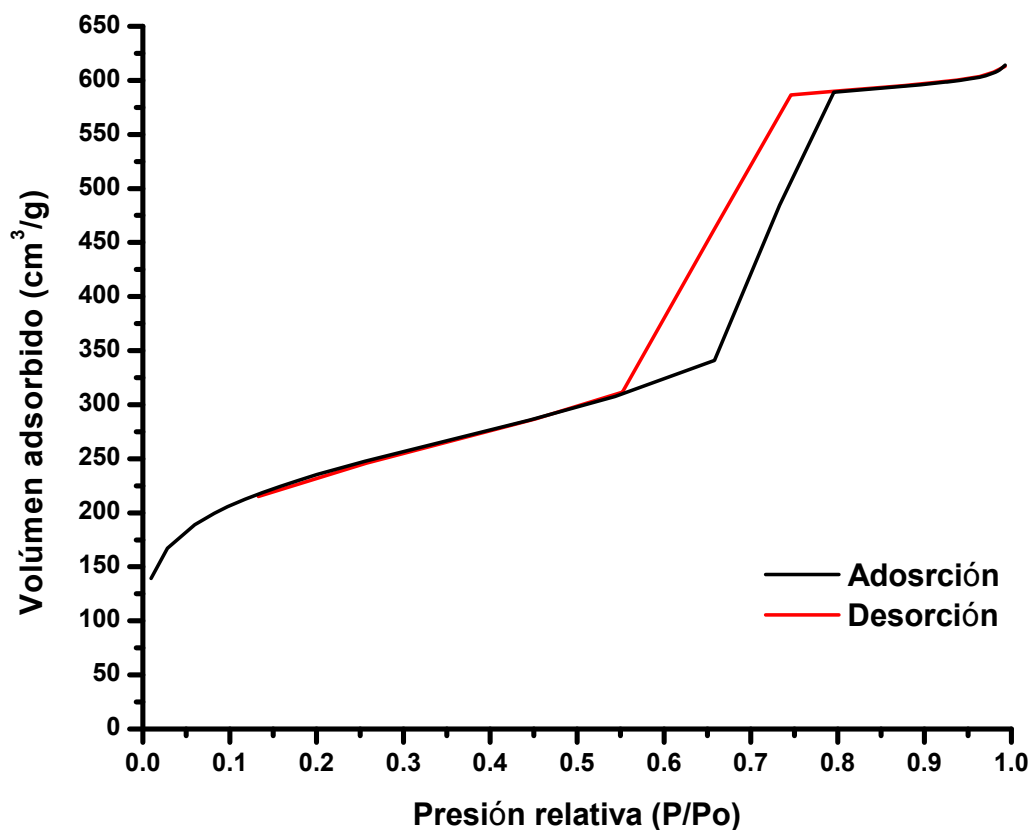


Figura 11. Isothermas de adsorción – desorción de $N_2^{*(77^\circ K)}$ del soporte catalítico SBA-15.

La figura 12 representa la curva de distribución de diámetro de poro del mismo soporte, donde se puede observar una distribución unimodal con un diámetro de poro principal o predominante de aproximadamente 5 nm.

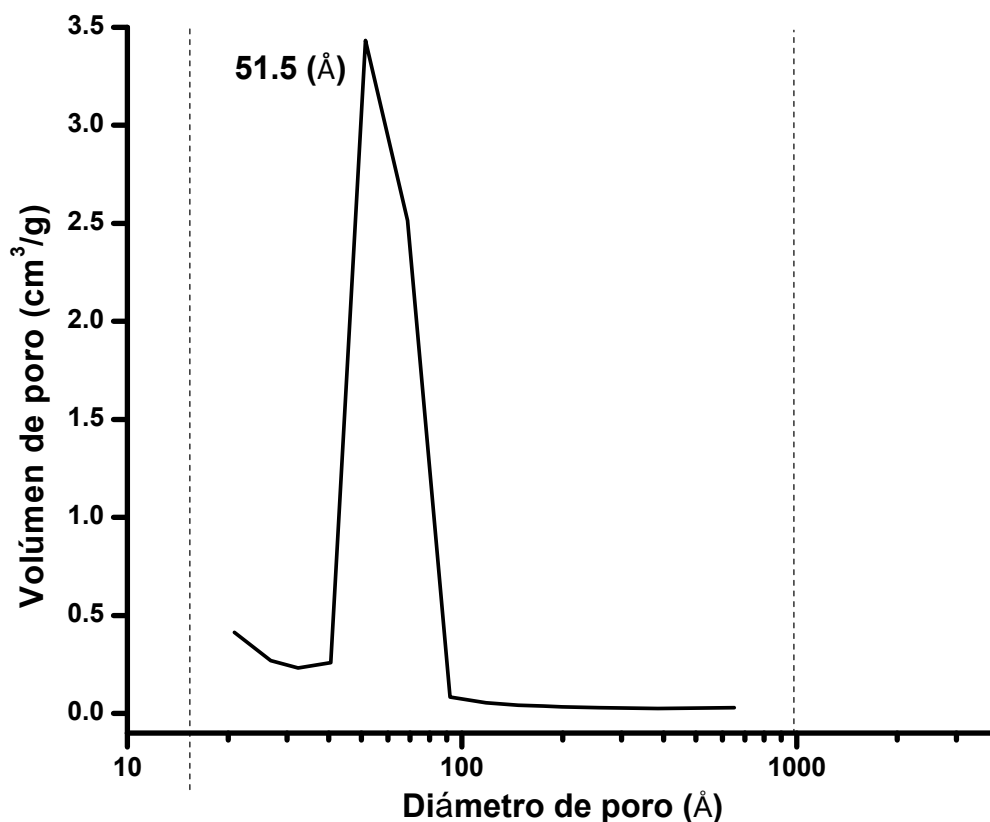


Figura 12. Distribución de tamaño de poro del soporte catalítico SBA-15.

Las isotermas de adsorción de los materiales de Co se presentan en la figura 13, las cuales muestran un comportamiento del tipo IV, la cual presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo paulatino de llenado en forma de multicapas. En cuanto al tipo de histéresis se refiere, ésta es del tipo H1, propia de sólidos de tamaño y forma uniforme. En particular, los materiales SBA15 poseen poros cilíndricos largos y uniformes, lo cual se manifiesta por un lazo de histéresis muy leve.

El volumen total adsorbido por los óxidos de Co disminuye un 15-40% en comparación con el volumen adsorbido por el soporte catalítico (figura 12).

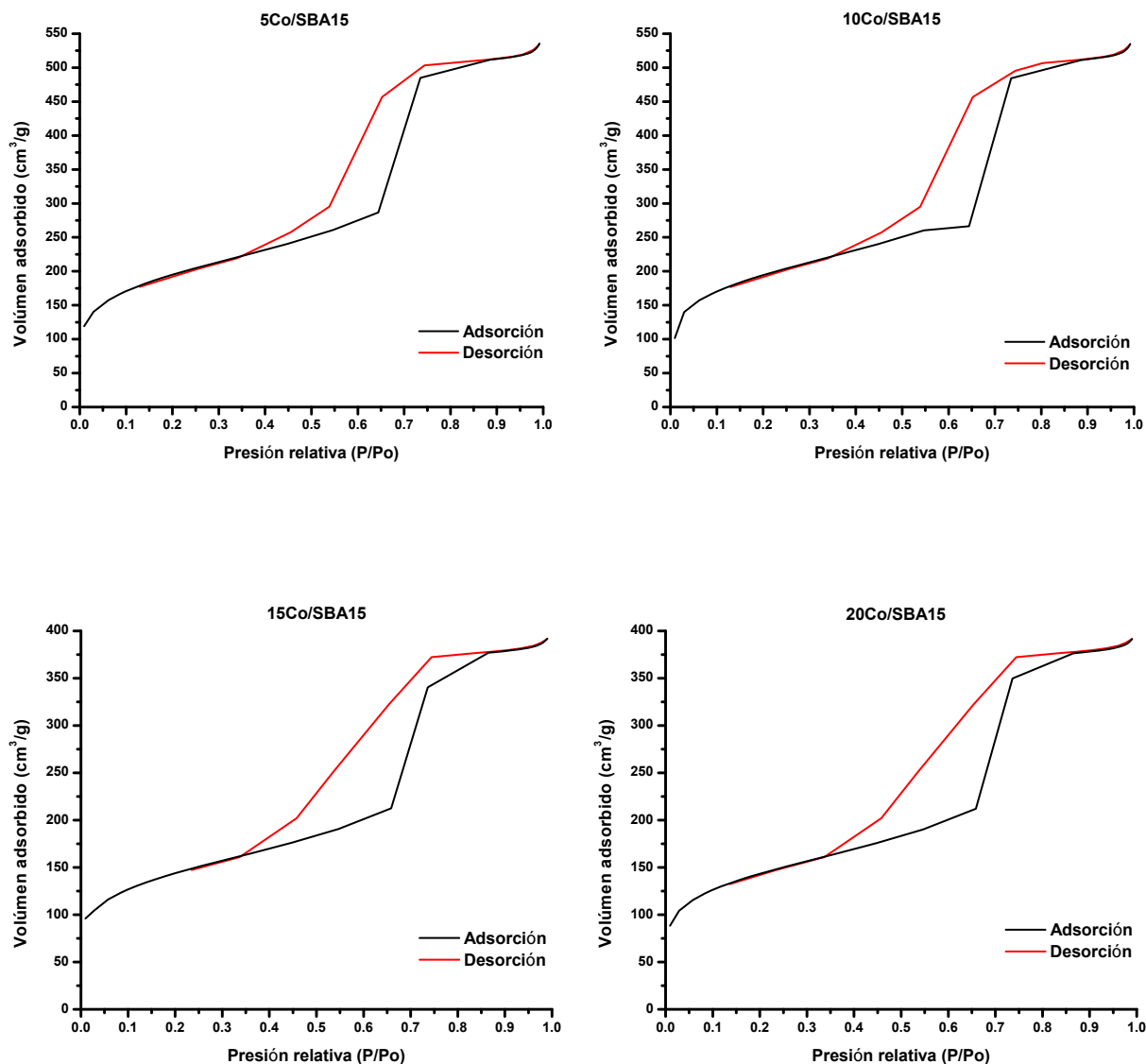


Figura 13. Isothermas de adsorción – desorción de los óxidos de Co/SBA15.

En la figura 14 observamos las curvas de distribución de tamaño de poro de los óxidos de Co soportados en SBA-15. Las curvas de distribución de tamaño de poro son monomodales en los cuatro casos con diámetros principales de alrededor de 6.6-6.8 nm aproximadamente.

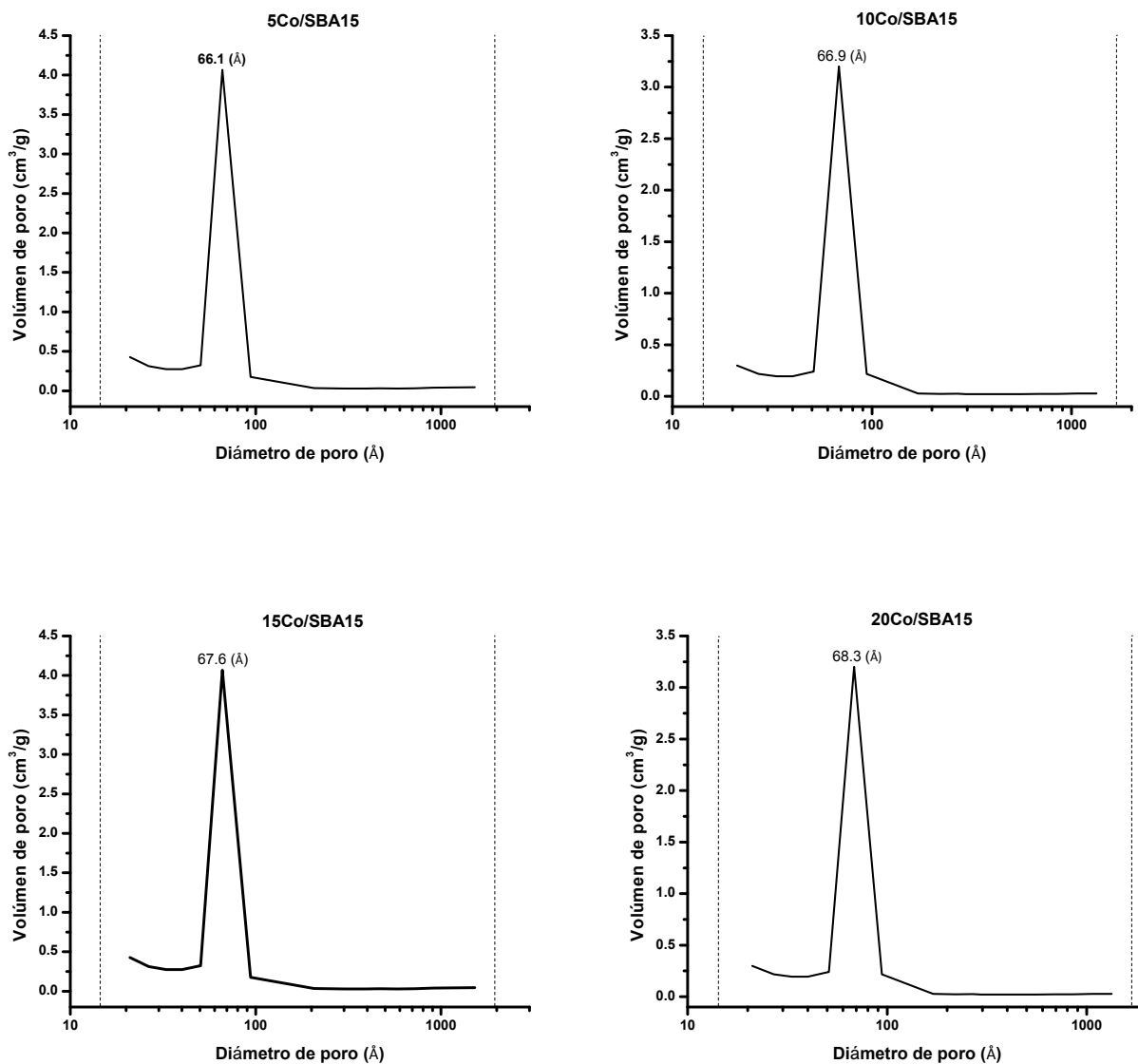


Figura 14. Distribución de tamaño de poro de los óxidos de Co/SBA15.

Los catalizadores bimetálicos CoRu/SBA15, al igual que el soporte mesoporoso SBA-15 presentan una isoterma de adsorción tipo IV, con curva de histéresis tipo H1, propias de partículas sólidas mesoporosas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniforme (figura 15).

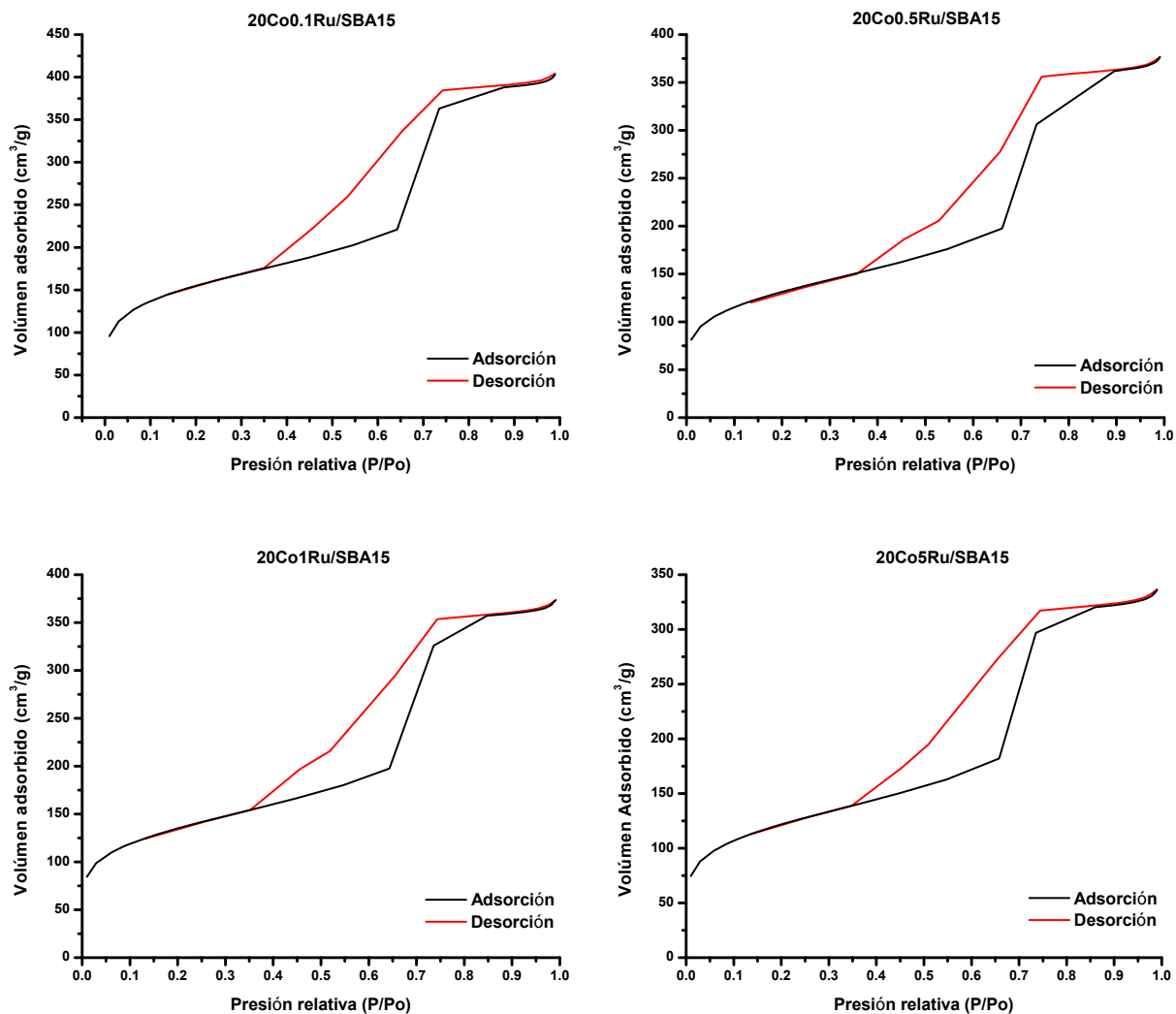


Figura 15. Isothermas de adsorción – desorción de los óxidos bimetalicos Co-Ru/SBA15.

Al igual que el soporte SBA-15, los catalizadores bimetalicos CoRu/SBA15 también presentan una distribución monomodal de tamaño de poro con diámetros principales de alrededor de 6.5 – 6.8 nm (figura 16).

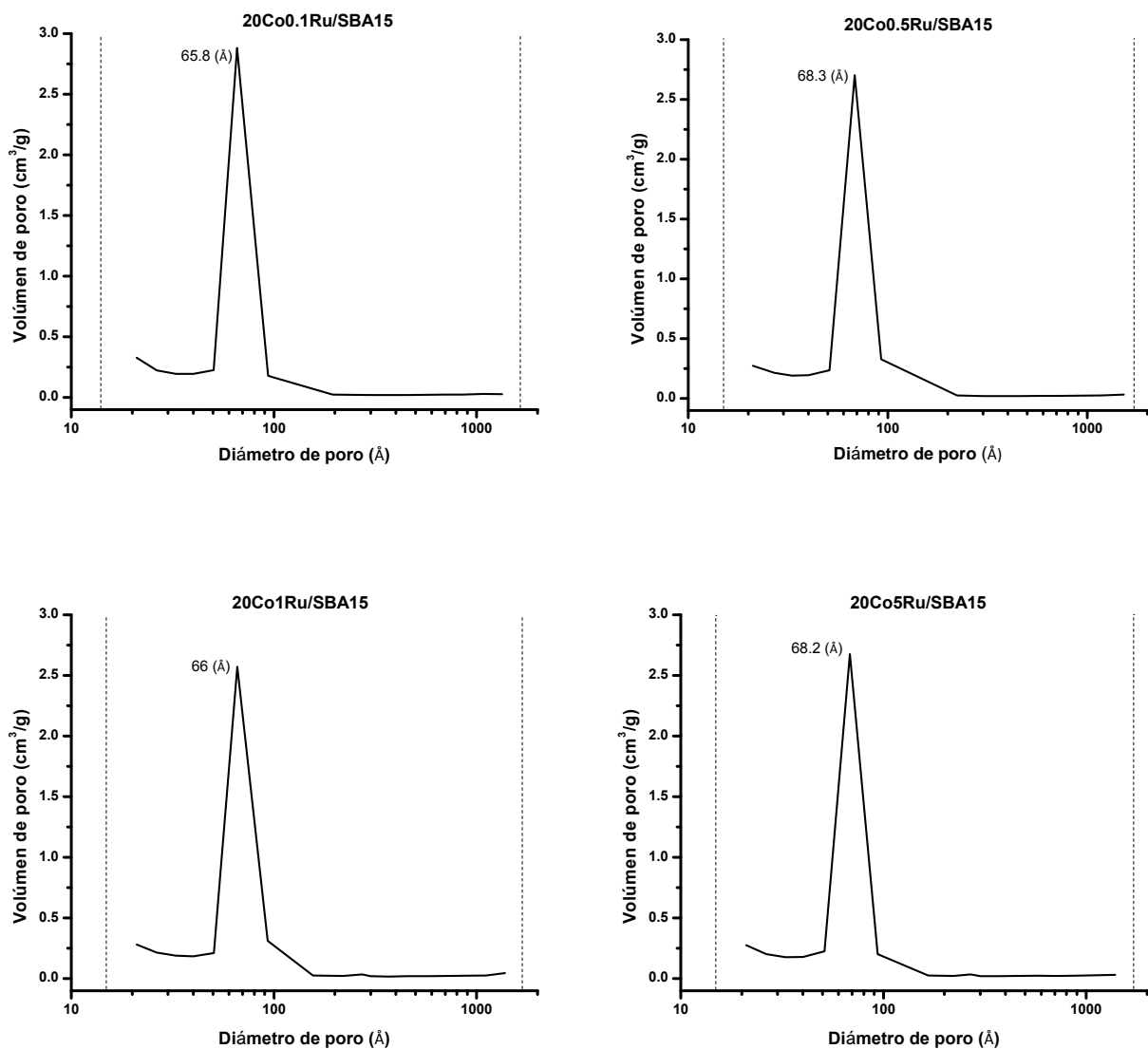


Figura 16. Distribución de tamaño de poro de los óxidos bimetalicos Co-Ru/SBA15.

5.3 Propiedades Morfológicas

Microscopia Electrónica de Transmisión y de Barrido.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido. La imagen general del soporte catalítico SBA-15 fue observada mediante microscopía

electrónica de barrido. En la figura 17 se observa la morfología de las partículas del silicato mesoporoso sintetizado. Como se puede ver claramente en las micrografías, el soporte está formado por numerosas partículas o agregados con forma de prisma hexagonal de aproximadamente 1 –2 μm de longitud.

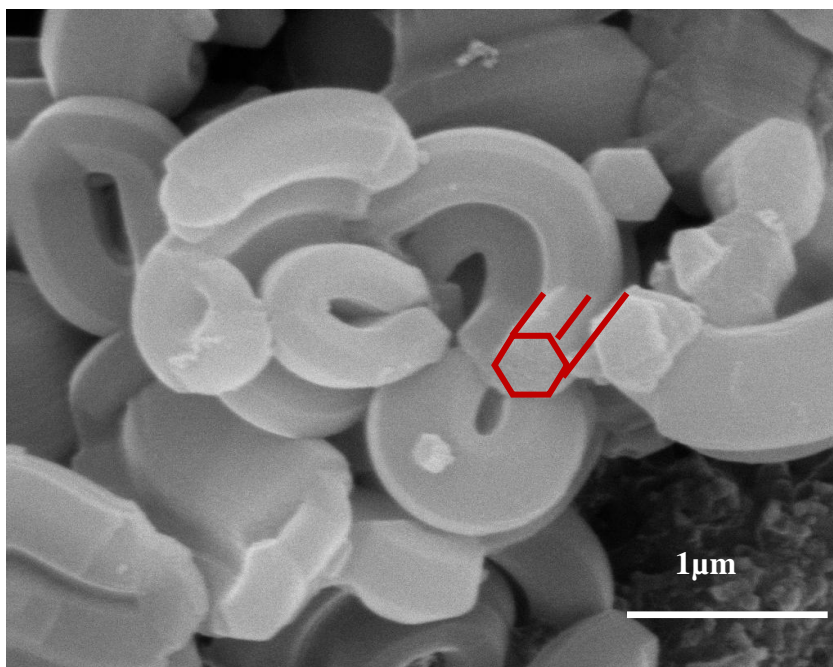


Figura 17. Micrografías de barrido del silicato mesoporoso SBA-15.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión, fue posible obtener una imagen más detallada de la estructura de los materiales. En la figura 18 se puede observar el arreglo poroso hexagonal del soporte y con poros de 4 nm de diámetro. También se observa una vista lateral de la estructura con una separación de aproximadamente 6 nm entre planos paralelos. Esto confirma lo obtenido mediante difracción de rayos X (figura 7).

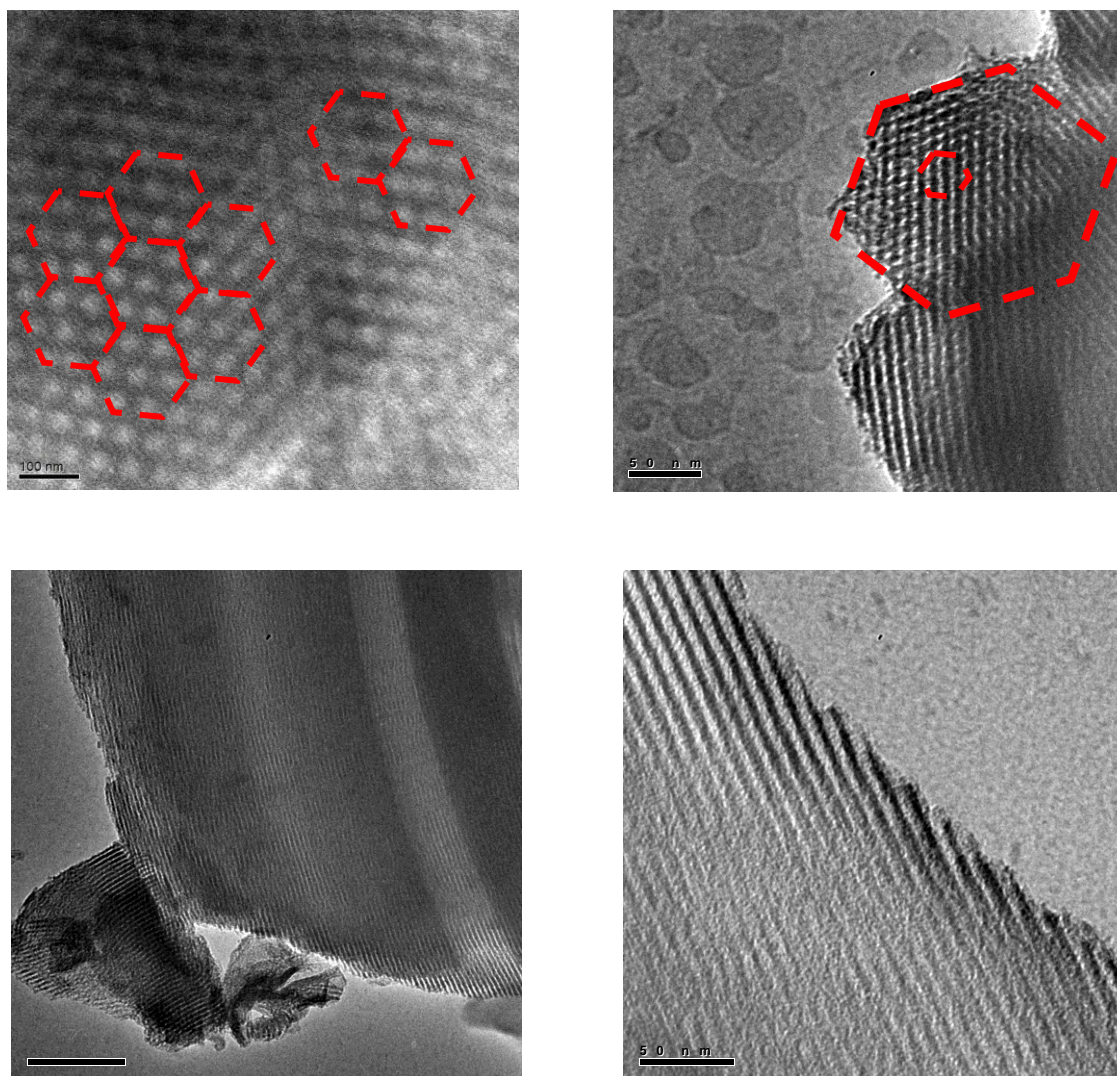


Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del soporte SBA – 15.

En la caracterización de la muestra por espectroscopia electrónica, se aprovecharon no solamente los electrones transmitidos a través de la muestra, sino también los electrones dispersados por ella. Estos se utilizaron para realizar un análisis elemental (EDS) de la muestra en cuestión. El análisis elemental en ese punto de la muestra reporta una composición de 90.1% de Si y 9.9% de O₂ (figura 19).

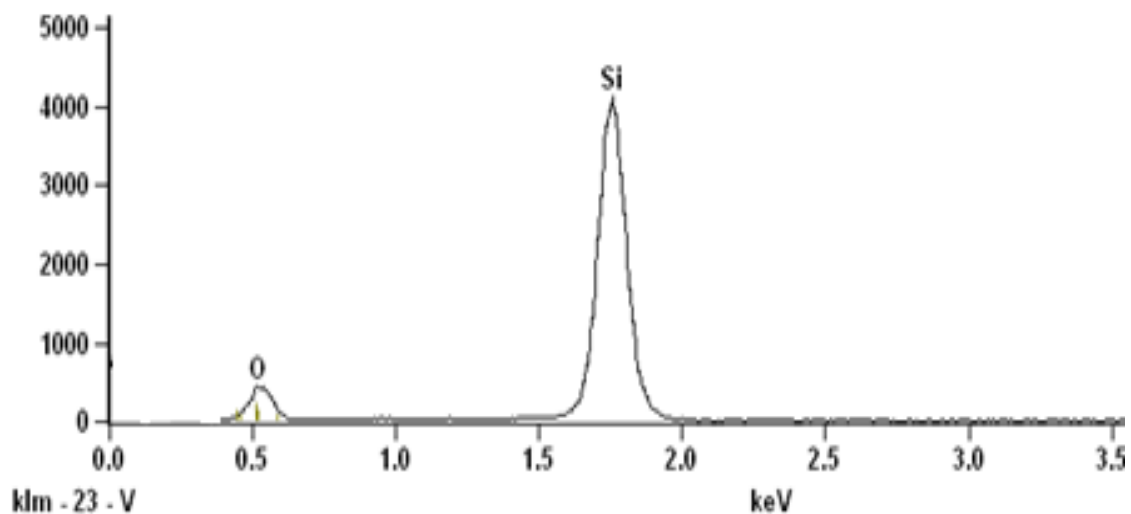


Figura 19. Análisis elemental EDS del soporte SBA-15.

La figura 20 muestra las micrografías del catalizador 20Co5Ru/SBA15; como se puede observar que en dicho catalizador, se confirma la presencia de partículas de Co_3O_4 impregnadas en el soporte SBA-15, lo cual se pudo comprobar con análisis elemental (EDS) (figura 21).

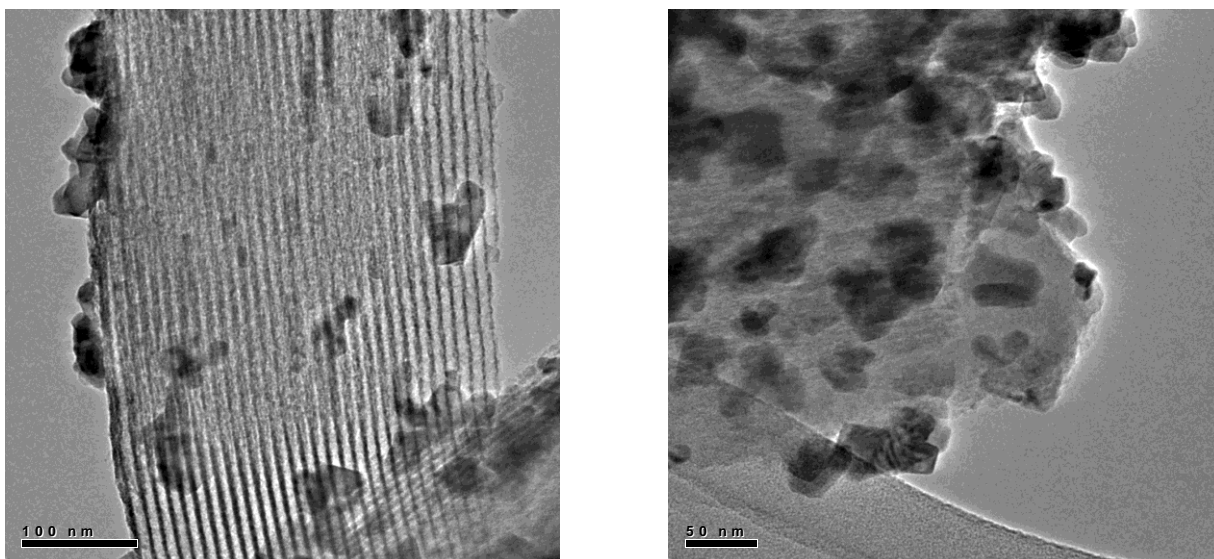


Figura 20. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del catalizador 20Co5Ru/SBA15.

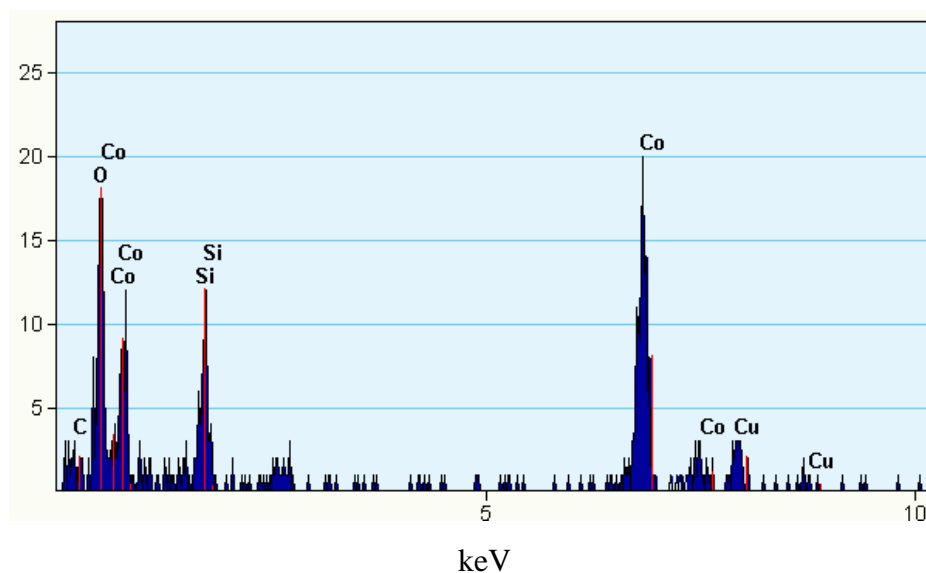


Figura 21. Análisis elemental EDS del catalizador 20Co5Ru/SBA-15.

5.4 Espectroscopia de Absorción atómica

Con la finalidad de conocer las cantidades exactas de los metales que se impregnaron en el soporte se analizaron las muestras por medio de absorción atómica para corroborar que se lograron impregnar las cantidades deseadas de Co-Ru (ver tabla 9).

Tabla 9. Porcentajes de metales impregnados en el soporte.

Catalizador	Co (%)		Ru (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real
5Co/SBA15	5	4.96	0	-
10Co/SBA15	10	9.84	0	-
15Co/SBA15	15	14.91	0	-
20Co/SBA15	20	19.69	0	-
20Co0.1Ru/SBA15	20	19.85	0.1	0.09
20Co0.5Ru/SBA15	20	19.9	0.5	0.45
20Co1Ru/SBA15	20	19.78	1.0	0.98
20Co5Ru/SBA15	20	18.82	5.0	4.79

Como se puede observar en la tabla anterior son pequeñas las diferencias entre las cantidades deseadas de los metales impregnados respecto a las cantidades reales impregnadas en el soporte, con lo cual se puede afirmar que se llevo a cabo un método adecuado de impregnación de los metales en el soporte.

5.5 Quimisorción de H₂ y determinación de O₂

Los resultados de quimisorción de hidrógeno y determinación de O₂ se presentan en la Tabla 10. Como se puede observar, la adición de Ru afecto significativamente la dispersión y la reducibilidad del catalizador. Se ha encontrado que la reducibilidad del catalizador aumenta conforme aumenta el contenido de rutenio. El tamaño de partícula del cobalto metálico y la dispersión se mantienen relativamente sin cambios al aumentar el contenido de rutenio (Ru 0-5%). Cabe mencionar que el tamaño de partícula obtenido mediante quimisorción de H₂ es más grande que el tamaño del cristal del Co determinado mediante DRX. Esto puede explicarse por la agregación moderada de los cristales y/o la formación de agrupaciones por la fracción amorfa.

Tabla 10. Resultados de TPD-H₂ y determinación de O₂ de los catalizadores preparados con 20Co/SBA-15 con Ru como promotor.

Muestra	H ₂ desor ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	O ₂ consumido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	D ^a (%)	Reducibilidad (%)	d^b (nm)	d'^c (nm)
20Co/SBA15	48.9	1689	4	49.5	26.2	12.4
20Co0.1Ru/SBA15	55.6	1917	3.9	55.9	26.3	12.2
20Co0.5Ru/SBA15	56.7	2068	3.7	59.9	27.9	11.6
20Co1Ru/SBA15	57.5	2182	3.6	66.8	28.6	11.1
20Co5Ru/SBA15	58.2	2315	3.3	74.6	29.8	10.6

^a Dispersión del catalizador.

^b Diámetro del metal.

^c Diámetro de partícula del cobalto metálico por DRX.

5.6 Evaluación catalítica en reacción

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

Los cambios de la actividad en la SFT de estos catalizadores en función del tiempo se muestra en la figura 22. El estado estacionario se alcanza por lo general después de 50 h para todos los catalizadores. Los datos de la actividad de SFT y selectividad de productos para los catalizadores después de alcanzar la estabilidad se muestran en la tabla 11. Como puede verse, al aumentar la conversión de CO y la selectividad hacia hidrocarburos C_{5+} , disminuye el contenido de metano con el aumento de cobalto y la adición de rutenio.

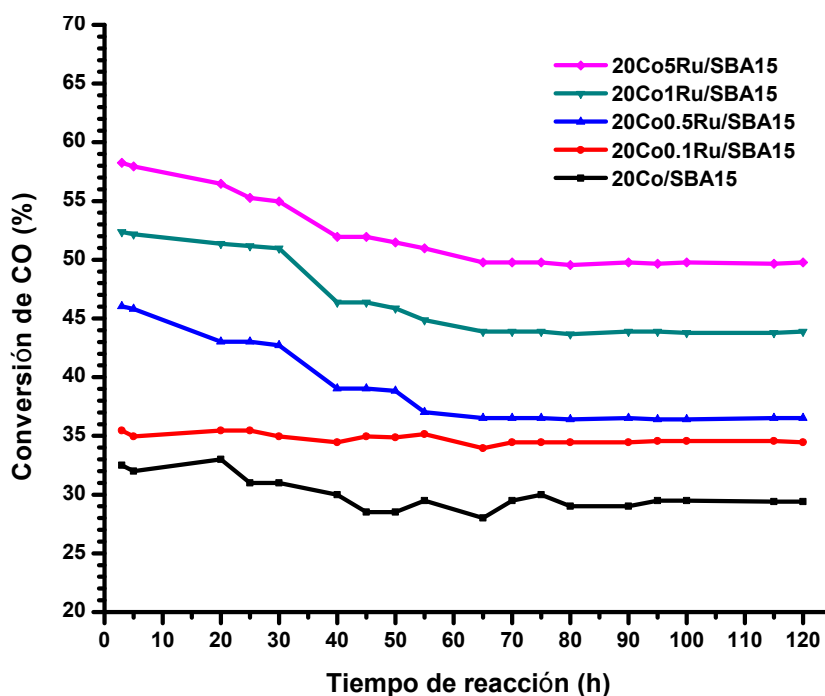


Figura 22. Conversión de CO respecto al tiempo de reacción.

En la tabla 11 se puede observar claramente que con la adición de rutenio se obtuvo una mayor conversión de CO, siendo el catalizador con 5% de rutenio el que produjo una mayor conversión de CO de alrededor de 47% aproximadamente.

Tabla 11. Resultados de los catalizadores de la serie CoRu/SBA-15.

Catalizador	Conversión CO (%)	Selectividad de hidrocarburos (% mol)					
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	CO ₂
5Co/SBA15	13.9	43.6	1.5	2.4	2.4	42.1	8.4
10Co/SBA15	18.7	32.8	1.3	4.3	3.9	50.8	6.9
15Co/SBA15	21.6	28.1	1.2	4.5	4.6	56.9	4.7
20Co/SBA15	29.4	20.4	1.4	4.9	5	66.9	1.4
20Co0.1Ru/SBA15	35.8	17.2	1.1	4.1	4.3	72.2	1.1
20Co0.5Ru/SBA15	37.5	12.6	0.9	4.2	4.1	77.3	0.9
20Co1Ru/SBA15	40.0	8.8	0.8	4	3.9	85.1	0.4
20Co5Ru/SBA15	46.8	2.4	0.4	2.8	4.0	90.3	0.1

A continuación se muestran las graficas individuales de los catalizadores evaluados en la reacción de Fischer-Tropsch de los valores de conversión obtenidos que se mostraron en la tabla 11.

En la figura 23 se puede observar que para el catalizador con 5% de cobalto es ligeramente mayor el porcentaje obtenido de metano con respecto al de C₅₊, lo cual no es deseado, ya que los productos de mayor interés son los C₅₊.

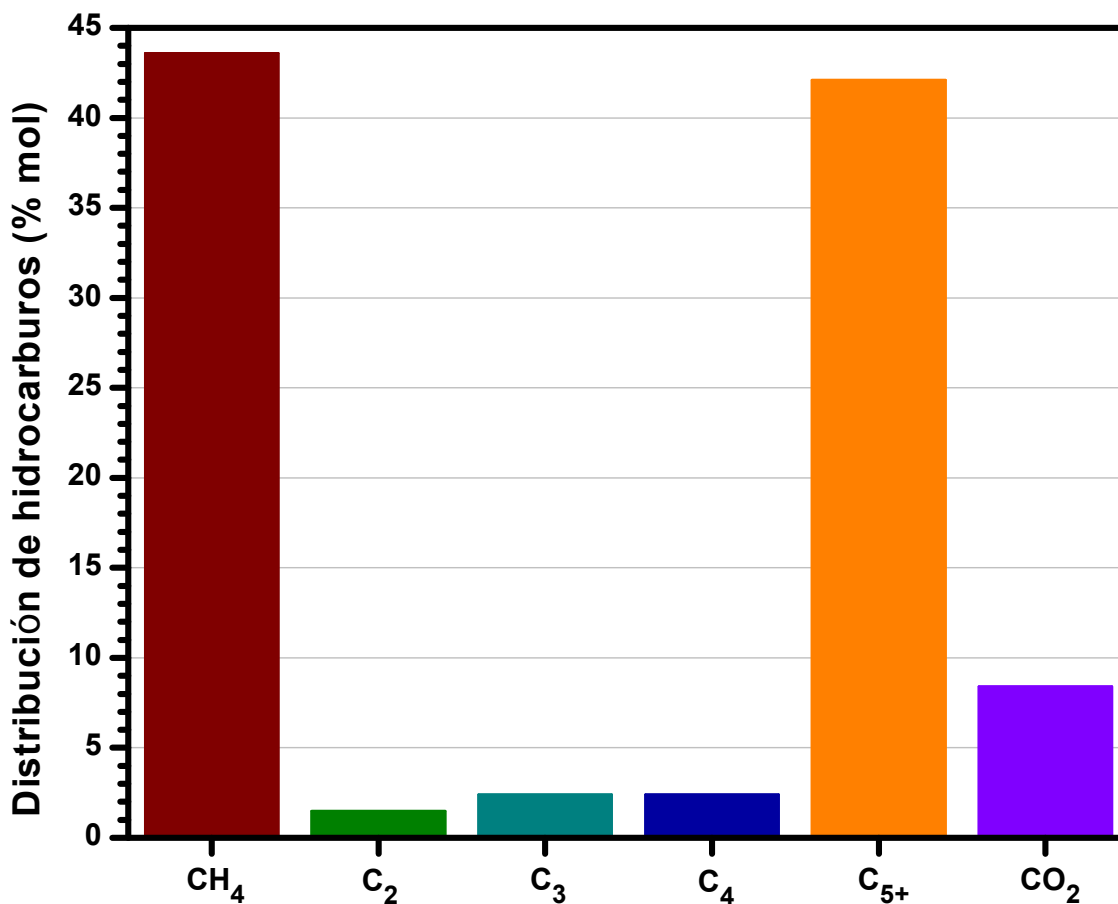


Figura 23. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 5Co/SBA15.

En la figura 24 se puede observar que para el catalizador con 10% de cobalto es mayor el porcentaje obtenido de C₅₊ con respecto al de metano, así como también disminuyó 1.5% la cantidad de CO₂ comparado con el catalizador de 5% cobalto.

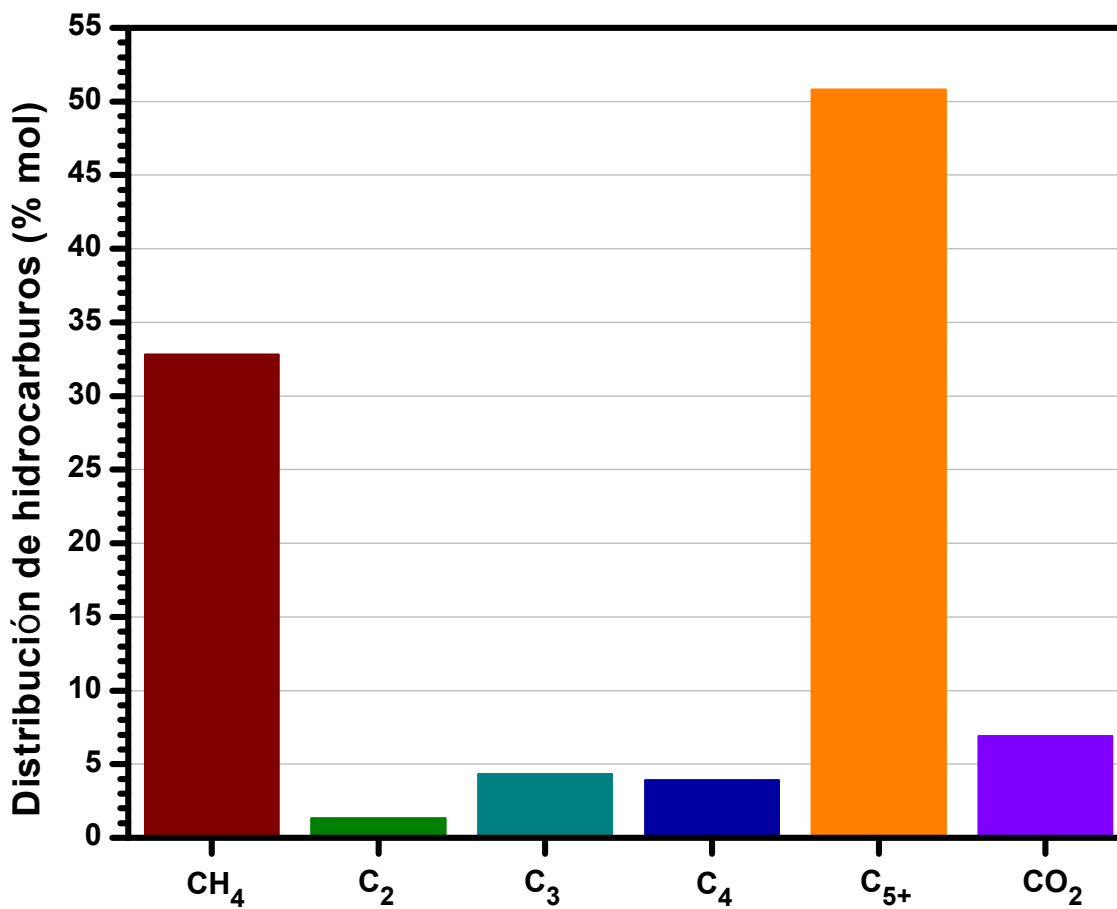


Figura 24. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 10Co/SBA15.

En la figura 25 se puede observar que para el catalizador con 15% de cobalto se mejoró el porcentaje obtenido de C₅₊ con respecto al de metano, así como también disminuyó 2.5% la cantidad de CO₂ comparado con el catalizador de 10% cobalto y 3.5% comparado con el catalizador de 5% cobalto.

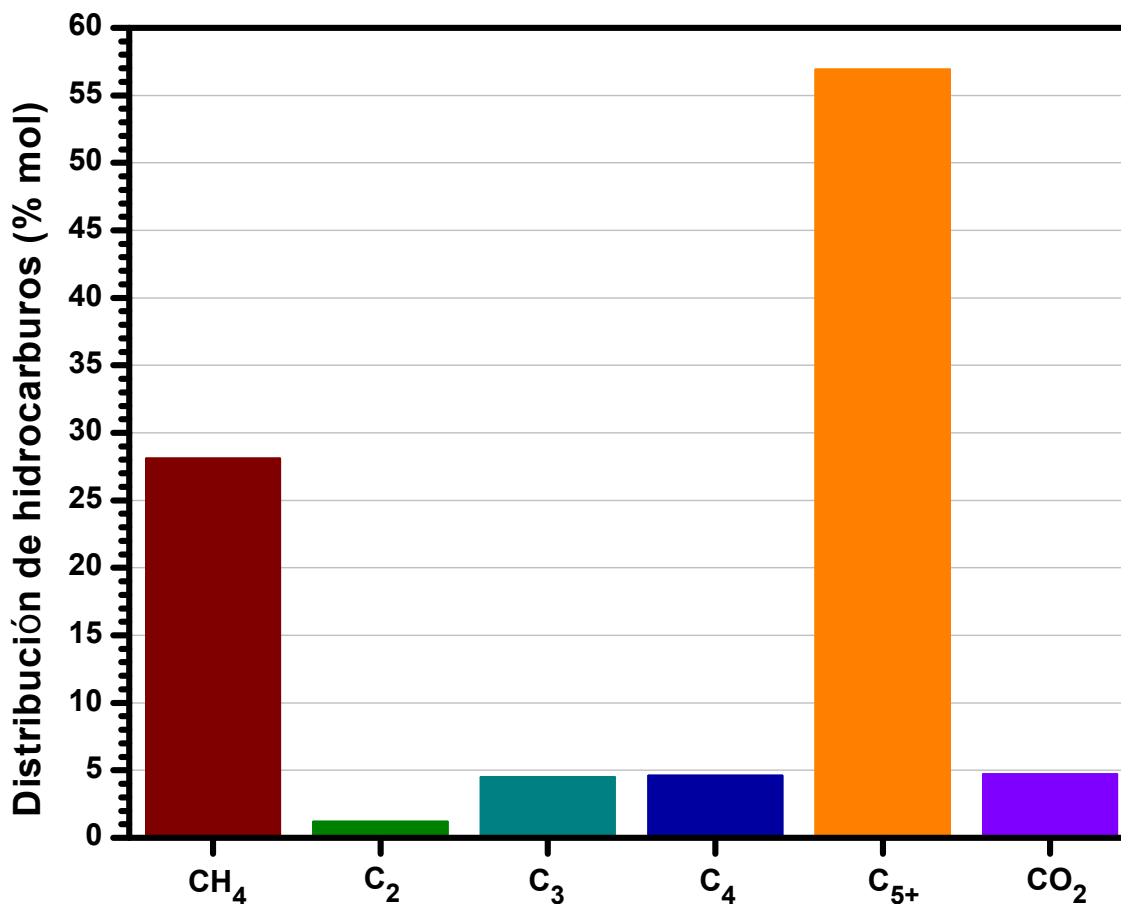


Figura 25. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 15Co/SBA15.

En la figura 26 se puede observar que para el catalizador con 20% de cobalto se mejoro el porcentaje obtenido de C₅₊ en 10% con respecto al catalizador de 15% de cobalto, así como también disminuyo 3.3% la cantidad de CO₂ comparado con el catalizador de 15% cobalto.

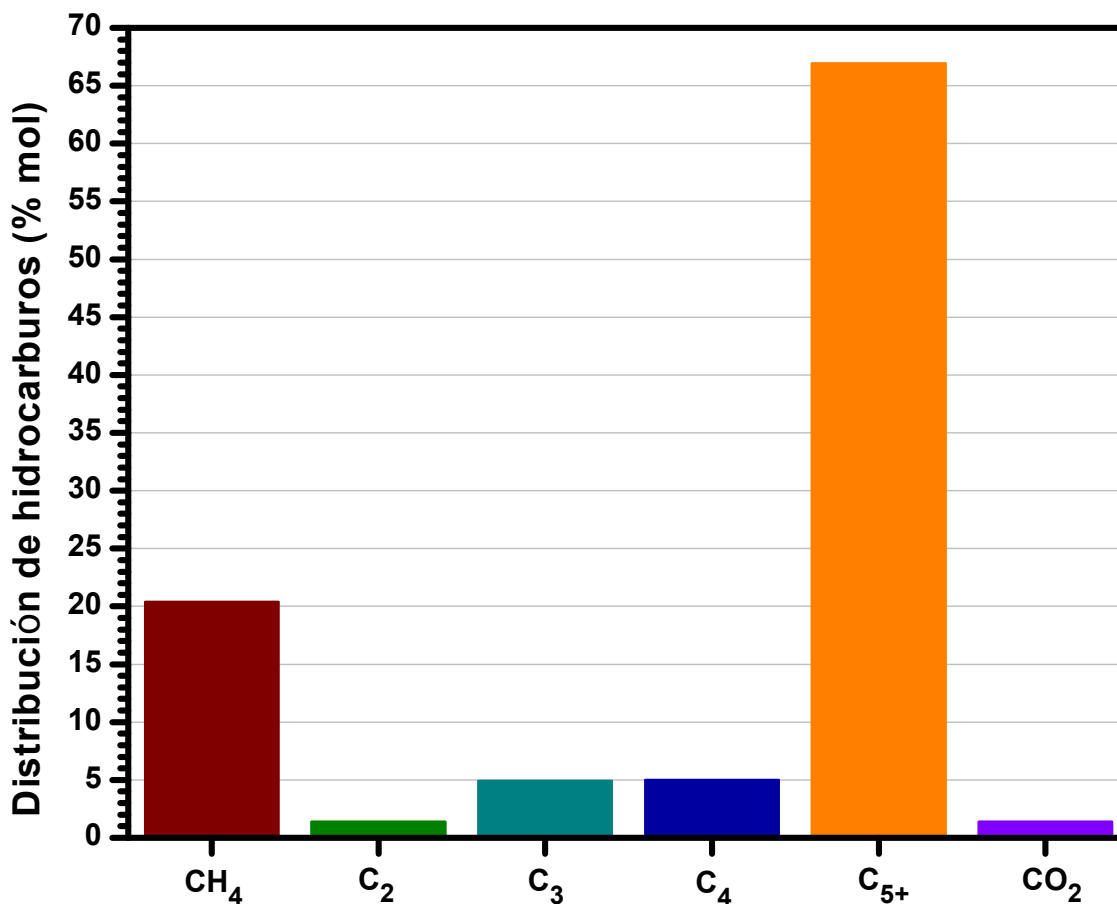


Figura 26. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co/SBA15.

La figura 27, muestra la distribución de hidrocarburos en los productos de las reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto (serie Co/SBA15). En los catalizadores de esta serie, se observa claramente que con el aumento de la cantidad de cobalto, disminuye la generación de CH₄, aumenta la selectividad hacia los hidrocarburos C₅₊, así como también disminuye la cantidad de CO₂.

El mejor catalizador de esta serie es el 20Co/SBA15, ya que fue el que mostró una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga, comparado con los demás

catalizadores de cobalto, debido a esto es que fue seleccionada la cantidad de 20% de cobalto para agregarle rutenio como promotor.

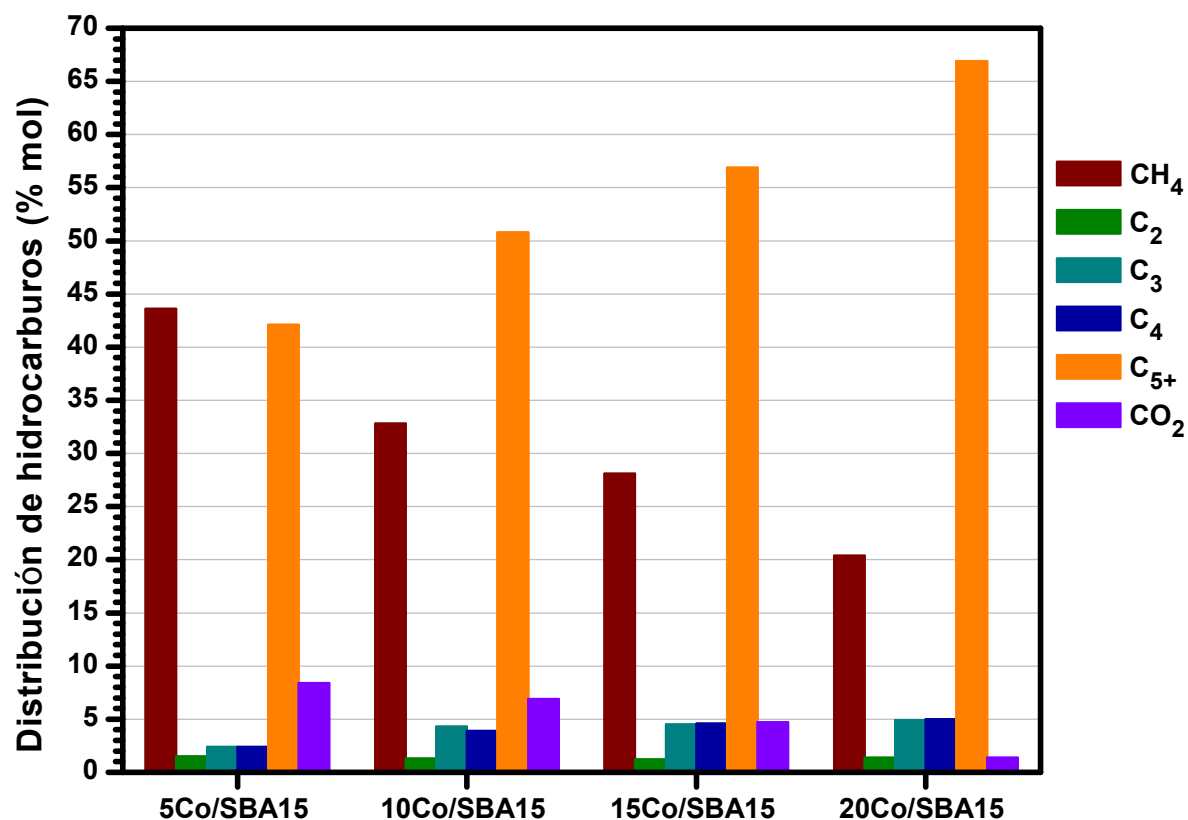


Figura 27. Distribución de hidrocarburos en la reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto.

En la figura 28 se puede observar que para el catalizador con 20% de cobalto y 0.1% de rutenio mejoro en 5.3% la cantidad de C₅₊ con respecto al catalizador que solo tenia 20% de cobalto, asi como tambien se redujo la producción de CH₄ en 3.2%.

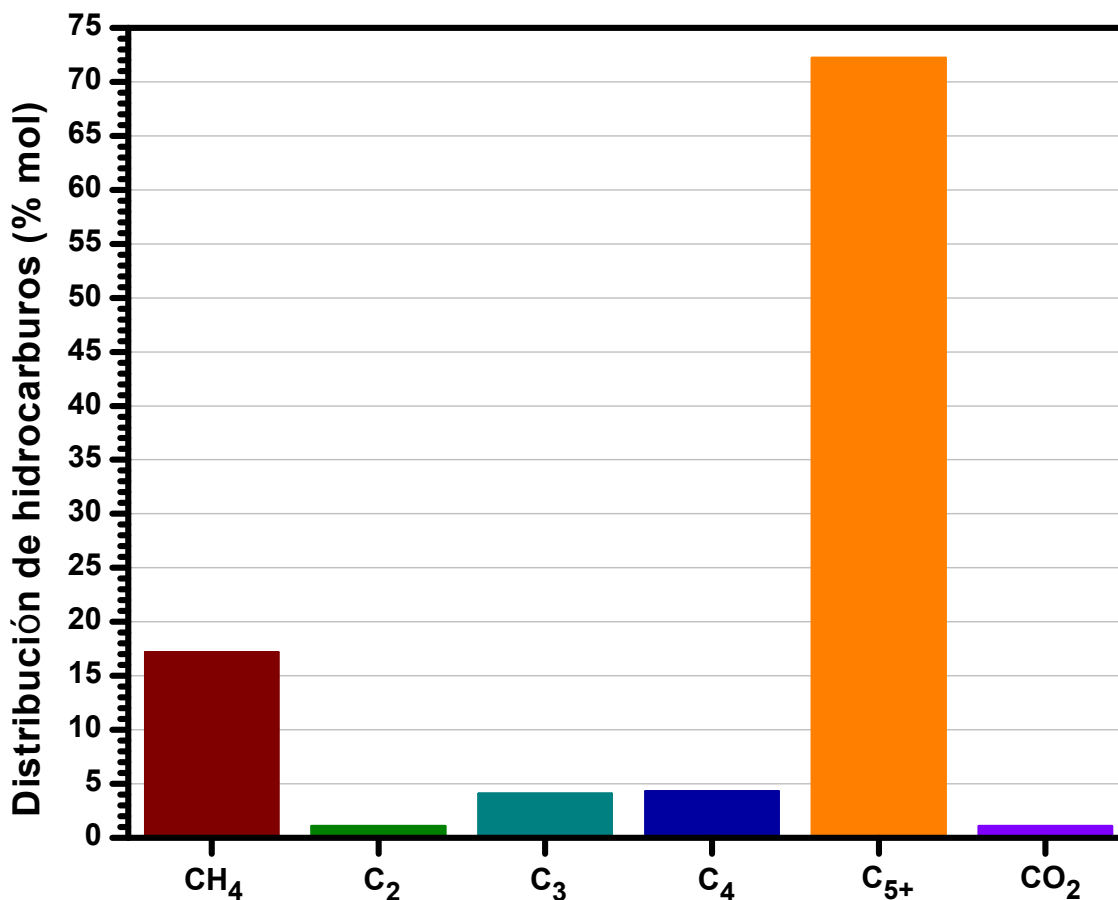


Figura 28. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co0.1Ru/SBA15.

En la figura 29 se puede observar que para el catalizador con 20% de cobalto y 0.5% de rutenio mejoró en 5.1% la cantidad de C₅₊ con respecto al catalizador de 20% de cobalto y 0.1% rutenio, así como también se redujo la producción de CH₄ en 4.6%.

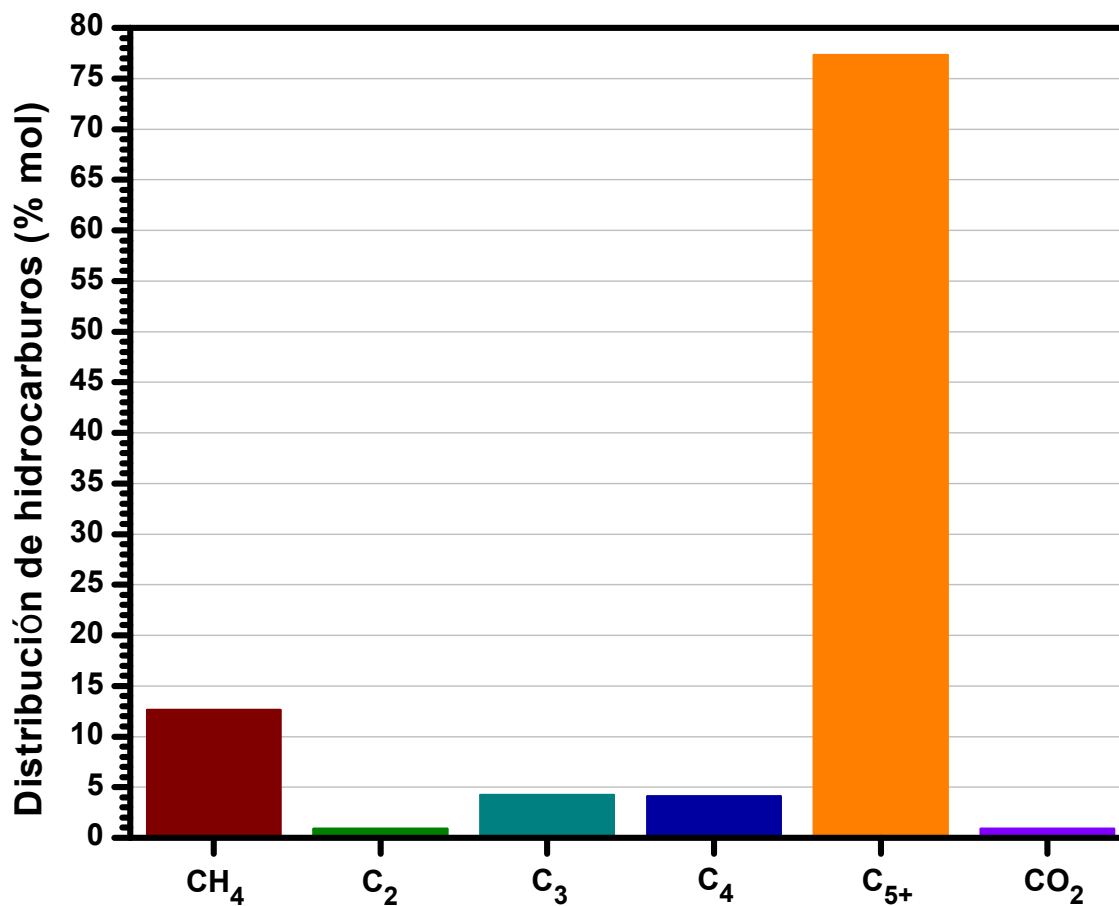


Figura 29. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co0.5Ru/SBA15.

En la figura 30 se puede observar que para el catalizador con 20% de cobalto y 1% de rutenio mejoro en 7.8% la cantidad de C₅₊ con respecto al catalizador de 20% de cobalto y 0.5% rutenio, asi como tambien se redujo la producción de CH₄ en 3.8%.

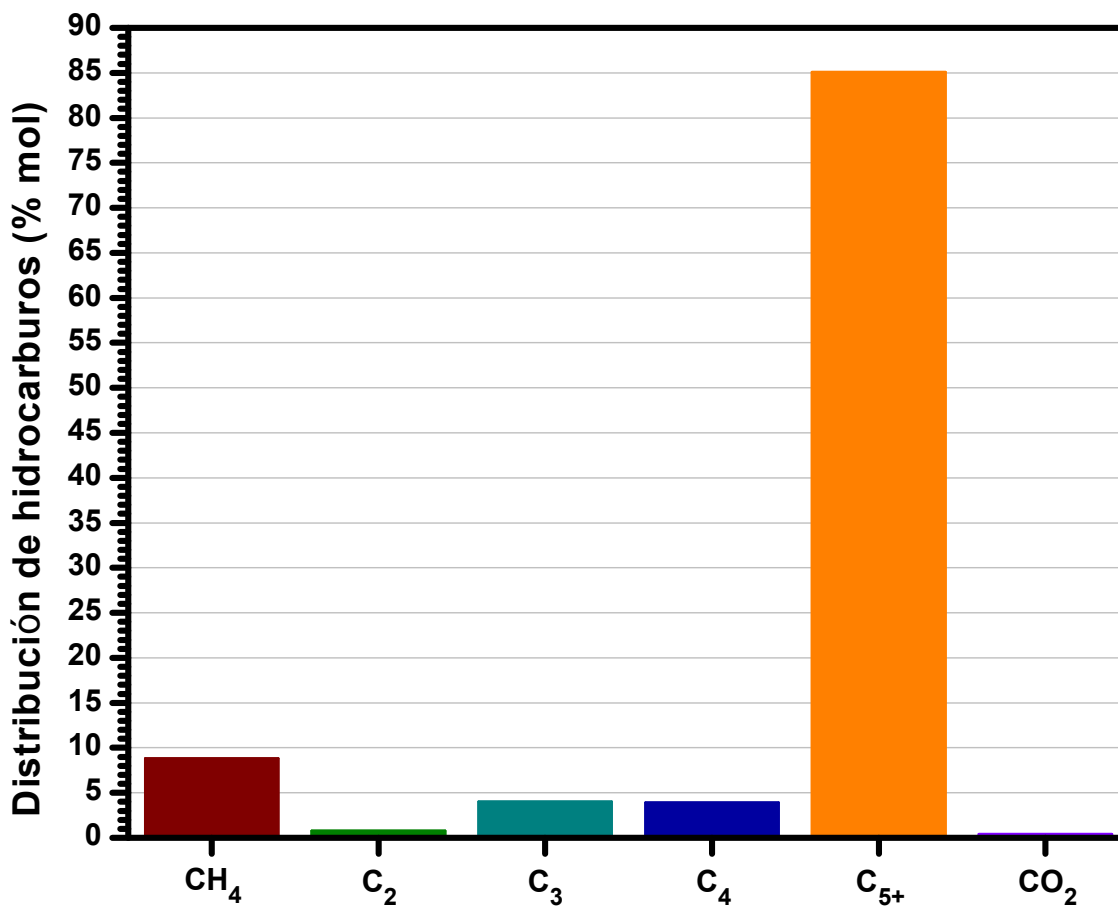


Figura 30. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co1Ru/SBA15.

En la figura 31 se puede observar que para el catalizador con 2% de cobalto y 5% de rutenio mejoró en 5.2 % la cantidad de C₅₊ con respecto al catalizador de 20% de cobalto y 1% de rutenio, se redujo la producción de CH₄ en 6.4%, así como también se logró reducir hasta 0.1% el CO₂.

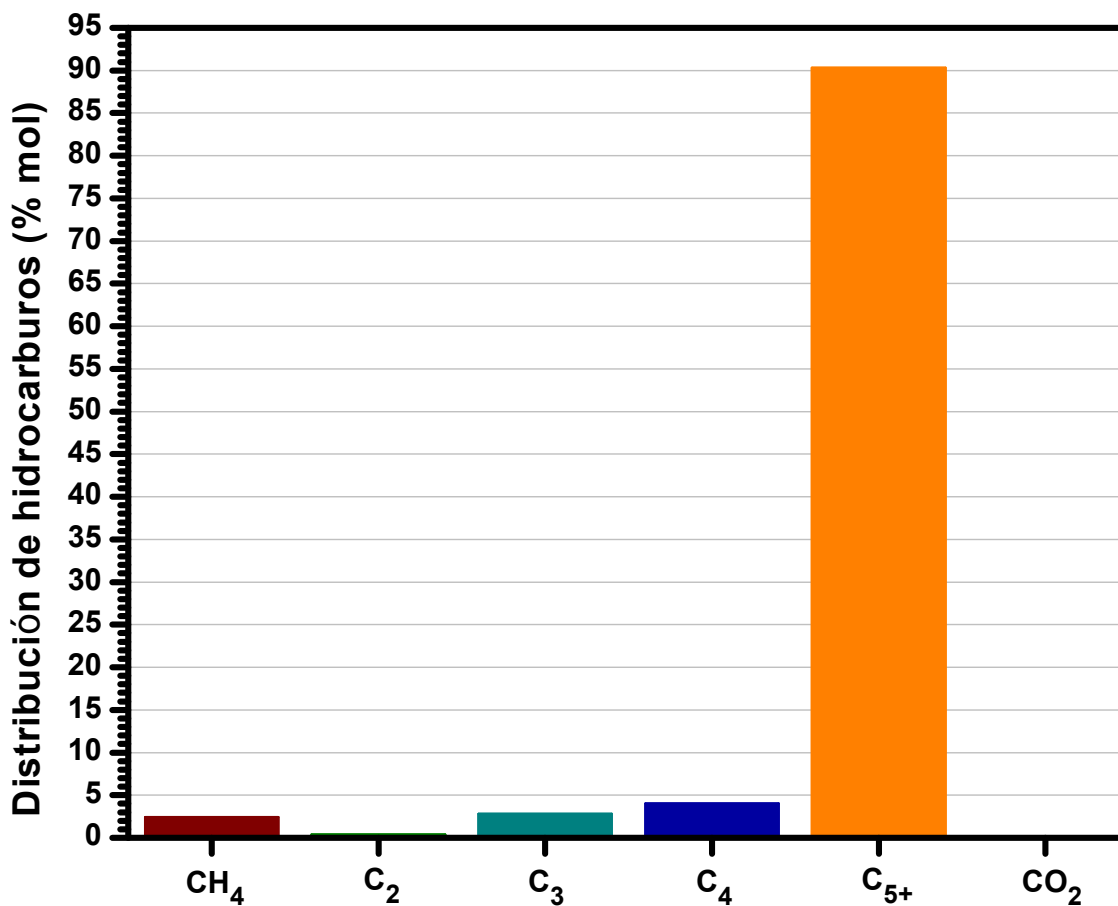


Figura 31. Distribución de hidrocarburos con el catalizador 20Co5Ru/SBA15.

La figura 32, muestra la distribución de hidrocarburos en los productos de las reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto-rutenio (serie 20CoRu/SBA15). En los catalizadores de esta serie, la cantidad de cobalto fue la misma (20% de cobalto), lo que aumento fue la cantidad rutenio (0.1 – 5% de rutenio). Se observa que la adición de rutenio, disminuye aun mas la generación de CH₄ y aumenta la selectividad hacia los hidrocarburos C₅₊.

El mejor catalizador de esta serie y de todos los catalizadores sintetizados es el 20Co5Ru/SBA15, ya que fue el que mostró una mayor selectividad hacia los hidrocarburos C_{5+} y una muy baja generación de CH_4 comparado con los demás catalizadores.

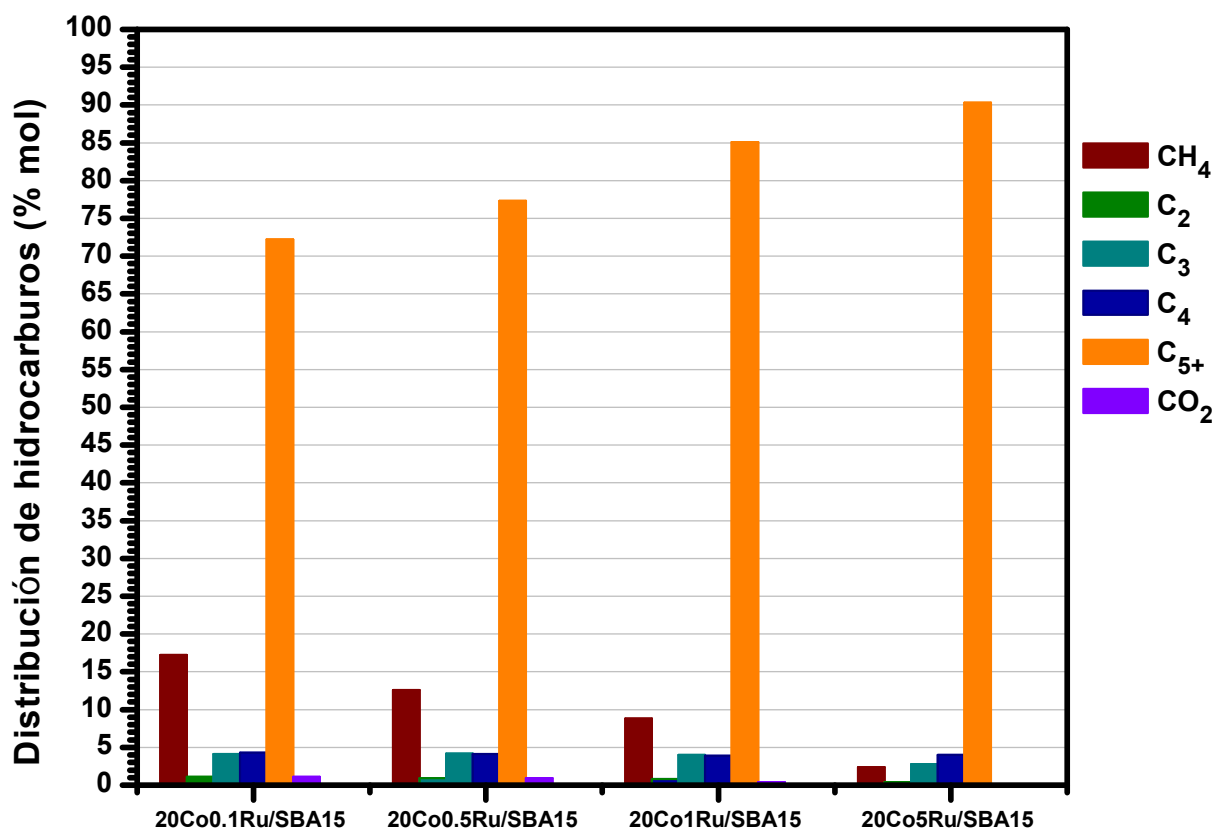


Figura 32. Distribución de hidrocarburos en las reacciones que utilizaron catalizadores de cobalto-rutenio.

6. Conclusiones

Las condiciones de síntesis (flujos de aire, temperatura de calcinación y rampa de calentamiento) fueron las adecuadas para lograr la obtención del material mesoporoso tipo SBA-15, esto se pudo corroborar por Difracción de Rayos X ya que en la figura 7 presenta un ordenamiento poroso con arreglo hexagonal y cuyos picos característicos se localizaron en 0.88° , 1.6° y 1.8° en la escala 2θ y que corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), también se pudo corroborar el arreglo poroso hexagonal por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión (figura 18).

La técnica de impregnación de metales por medio de humedad incipiente fue la adecuada para impregnar en el material mesoporoso SBA-15, ya que se logró preparar 7 catalizadores, los cuales se dividen en dos series: la primera serie corresponde a los catalizadores monometálicos de óxidos de cobalto soportados en SBA-15 (Co/SBA15) y la segunda serie corresponde a los catalizadores bimetálicos de óxidos de cobalto y rutenio soportados en SBA-15 (CoRu/SBA15).

Al ser caracterizados por Difracción de Rayos X en el caso de la serie de los catalizadores monometálicos Co/SBA15 se logró mantener el orden del material SBA-15 que fue utilizado como soporte y también logramos observar que la variación de cobalto impregnado no afectó la estructura del soporte SBA-15.

En el caso de la serie de catalizadores bimetálicos de Co-Ru/SBA15, al incorporar el rutenio como promotor en 4 diferentes porcentajes: 0.1, 0.5, 1 y 5% en peso, se mantuvo constante la cantidad de cobalto siendo esta de 20% en peso del catalizador, se observa que por medio de Rayos X no se aprecian las fases del rutenio en los catalizadores con porcentajes de 0.1, 0.5 y 1%, esto es debido a que el contenido de metal es muy bajo y la cantidad mínima de metal para ser observado por Rayos X es 5% en peso del material, solo se observan las fases de rutenio en el caso del catalizador que contiene 5% en peso la cual muestra una fase de RuO_2 correspondientes a los ángulos 28.5° , 40.8° y 55.8°

Las propiedades texturales mostraron un área específica de aproximadamente 830 m²/g en el soporte catalítico. La impregnación de las diferentes fases activas en el soporte provocó decrementos en su área, arrojando valores que van desde aproximadamente 430 hasta los 690 m²/g. Los diámetros promedios de poro en catalizadores y soporte mostraron valores entre 4.5 y 4.9 nm, lo que indica que se encuentran dentro del rango de los mesoporos.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y barrido del soporte catalítico, confirmaron los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y adsorción física de N₂, ya que se pudo observar el arreglo hexagonal en el soporte, así como también los metales impregnados en el mismo.

Los resultados de adsorción atómica corroboraron las cantidades de las fases activas impregnadas en el soporte, siendo despreciable la diferencia entre la cantidad deseada con la obtenida mediante esta técnica.

Los materiales mesoporosos ordenados tipo SBA-15 presentan propiedades interesantes para su uso como soportes de catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto. Las propiedades de las partículas de cobalto soportadas en estos materiales dependen en gran medida del diámetro medio de los mesoporos. Así, un aumento del diámetro de poro produce un aumento del tamaño medio de las partículas de cobalto, lo que sugiere un efecto de confinamiento de las mismas en el interior de los canales del soporte. El catalizador con 20% en peso de Co soportado en SBA-15, da lugar a partículas de cobalto de mayor tamaño y más reducibles. En el caso de los catalizadores Co/SBA15, se observa un máximo en la actividad para una carga del 20% en peso, que supone el compromiso óptimo entre dispersión y reducibilidad para alcanzar el máximo número de centros activos.

La adición de una pequeña cantidad de Ru para los catalizadores 20Co/SBA15 cambió la temperatura de reducción de las etapas ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ y $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) a bajas temperaturas y disminuyó la cantidad de especies de Co^{2+} . Tras la reducción, los átomos de rutenio fueron parcialmente encapsulados dentro de los aglomerados de cobalto con rutenio en contacto directo con los átomos de cobalto. Con el aumento del contenido de rutenio, la reducibilidad

del catalizador aumento y el átomo de cobalto se enriqueció en la superficie del soporte. Por otra parte, las intensidades de adsorción de CO de ambos picos aumento tanto en la lineal y como en la tipo puente con el aumento del contenido de rutenio, que conduce al aumento en la actividad. La disminución hacia la selectividad de CH₄ se debe a la disminución de especies Co²⁺ y Co³⁺ en la superficie del catalizador con la adición de rutenio. Con el aumento de concentración de Ru, la actividad del catalizador para la síntesis FT aumento debido al aumento de reducibilidad del catalizador y el efecto sinérgico de Co-Ru. Mientras tanto, la alta selectividad de hidrocarburos C₅₊ y la menor selectividad de metano se obtuvieron con una concentración mayor de Ru, también atribuible a la mayor reducibilidad del catalizador.

7. Referencias bibliográficas

- [1]. Wauquier J. P., “El refinado del petróleo”, Ediciones Díaz de Santos, España, 2004
- [2]. www.cimeqh.org/sitio/informacion/diplomados/energia2008/exposiciones/PRECIOS_INTER_HIDROCARBUROS.pdf.
- [3]. Chow Pangtay; “Petroquímica y sociedad”, Fondo de Cultura Económica, 1998 (<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/html/quimica.html>)
- [4]. James H. Gary; Glenne E. Handwerk; “Petroleum Refining, Technology and Economics”, Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [5]. Charles N. Satterfield; “Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”, Mc. Graw-Hill, 2^o Edición, 1991.
- [6]. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky, G. D., J. Am. Chem. Soc., 120, 6024-6036, 1998.
- [7]. Nishiyama N., Koide A., Egashira Y., Ueyama K., Chem Commun., 2147, 1998.
- [8]. Park D., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K., Micropor. and Mesopor. Mater., 66, 69-76, 2003.
- [9]. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., Materials Letters, 56, 93-96, 2002.
- [10]. Sayari A., Han B. H., Yang Y. J. Am Chem. Soc., 126, 14348, 2004.
- [11]. Zhao D., Sun J., Li Q., Stucky G. D., Chem. Mater., 12, 275, 2000.
- [12]. Galarneau A, Desplandier-Giscard D., Di Renzo F, Fajula F., Catalysis Today, 68, 191-200, 2001.
- [13]. Van Der Voort P., Ravikovitch P. I., De Jong K. P., Benjelloun M., Van Bavel E., Janssen A. H., Neimark A. V., Weckhuysen B. M., and Vansant E. F., J, Phys. Chem. B., 106, 35, 5873-5877, 2002.
- [14]. Flodström Katarina y Alfredsson Viveka, Microporous and Mesoporous Materials, 167-176, 59, 2003.
- [15]. Kleitz Freddy, Schmidt Wolfgang, Schüth Ferdi, Microporous and Mesoporous Mat., 65, 1-29, 2003.
- [16]. Sayari A., Yang Y., Chem. Mater., 17 (24), 6108 -6113, 2005.

- [17]. Celer E. B., Kruk M., Zuzek Y., Jaroniec M., *J. Mater. Chem.*, 16, 2824-2833, 2006.
- [18]. Klimova T, Esquivel A., Reyes J., Rubio M., Bokhimi X., Aracil J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 331-343, 2006.
- [19]. Vradman Leonid, Titelman Leonid, Herskowitz Moti, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 313-317, 2006.
- [20]. Zhang W. H., Zhang L., Xiu J., Shen Z., Li Y., Ying P., Li C., *Microporous and Mesoporous Mat.*, 89, 179-185, 2006.
- [21]. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., *Materials Letters*, 56, 93-96, 2002.
- [22]. Volpe L. y Boudart M., *Journal of Solid State Chemistry.*, 59, 332-347, 1985.
- [23]. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024-6036, 1998.
- [24]. Nishiyama N., Koide A., Egashira Y., Ueyama K., *Chem Commun.*, 2147, 1998.
- [25]. Park D., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 66, 69-76, 2003.
- [26]. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., *Materials Letters*, 56, 93-96, 2002.
- [27]. Sayari A., Han B. H., Yang Y. *J. Am Chem. Soc.*, 126, 14348, 2004.
- [28]. Zhao D., Sun J., Li Q., Stucky G. D., *Chem. Mater.*, 12, 275, 2000.
- [29]. Galarneau A, Desplandier-Giscard D., Di Renzo F, Fajula F., *Catalysis Today*, 68, 191-200, 2001.
- [30]. Van Der Voort P., Ravikovitch P. I., De Jong K. P., Benjelloun M., Van Bavel E., Janssen A. H., Neimark A. V., Weckhuysen B. M., and Vansant E. F., *J, Phys. Chem. B.*, 106, 35, 5873-5877, 2002.
- [31]. Flodström Katarina y Alfredsson Viveka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 167-176, 59, 2003.
- [32]. Kleitz Freddy, Schmidt Wolfgang, Schüth Ferdi, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 65, 1-29, 2003.
- [33]. Sayari A., Yang Y., *Chem. Mater.*, 17 (24), 6108 -6113, 2005.
- [34]. Celer E. B., Kruk M., Zuzek Y., Jaroniec M., *J. Mater. Chem.*, 16, 2824-2833, 2006.

- [35]. Klimova T, Esquivel A., Reyes J., Rubio M., Bokhimi X., Aracil J., Microporous and Mesoporous Materials, 93, 331-343, 2006.
- [36]. Vradman Leonid, Titelman Leonid, Herskowitz Moti, Microporous and Mesoporous Materials, 93, 313-317, 2006.
- [37]. Zhang W. H., Zhang L., Xiu J., Shen Z., Li Y., Ying P., Li C., Microporous and Mesoporous Mat., 89, 179-185, 2006.
- [38]. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., Materials Letters, 56, 93-96, 2002.
- [39]. Volpe L. y Boudart M., Journal of Solid State Chemistry., 59, 332-347, 1985.
- [40]. D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, Appl. Catal. 134, 339, 1996.
- [41]. V. Heine, Phys. Rev. 153, 673, 1967.
- [42]. Khodakov A. Y., Constant A. G., Bechara R., Zholobenko V. L.; “Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas”, Journal of Catalysis 206, 230–241 (2002).
- [43]. Bezemer G. L., van Laak A. , van Dillen A. J., de Jong K. P.; “Cobalt supported on carbon nanofibers- a promising novel Fischer-Tropsch catalyst”, Studies in Surface Science and Catalysis, volume 147 (2004).
- [44]. Qin Cai, Jinlin Li; “Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis”, Catalysis Communications 9 (2008).
- [45]. Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin Li.; “Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 295 (2008).
- [46]. Ahmad Tavasoli, Mariane Trépanier, Reza M. Malek Abbaslou, Ajay K. Dalai, Nicolas Abatzoglou.; “Fischer–Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts supported on carbon nanotubes”, Fuel Processing Technology 90 (2009).
- [47]. Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin Li.; “Rhenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis”, Fuel Processing Technology 90 (2009).
- [48]. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Y.; “Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data”, Microporous and Mesoporous Materials 28, 57–72 (1999).
- [49]. Moodley D.J., van de Loosdrecht J., Saib A.M., Overett M.J., Datye A.K., Niemantsverdriet J.W.; “Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based

Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions”, *Applied Catalysis A: General* 354, 102-110 (2009).

[50]. Fei Tan K., Xu J., Chang J., Borgona A., Saeys M.; “Carbon deposition on Co catalysts during Fischer–Tropsch synthesis: A computational and experimental study”, *Journal of Catalysis* 274, 121-129 (2010).

[51]. Patterson P. M., Das T. K., Davis B. H.; “Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides”, *Applied Catalysis A: General* 251, 449–455 (2003).

[52]. Das P. C., Pradhan N. C., Dalai A. K., Bakhshi N. N.; “Carbon monoxide hydrogenation over various titania-supported Ru–Ni bimetallic catalysts”, *Fuel Processing Technology* 85 1487-1501 (2004).

[53]. Martínez A., López C.; “Catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto soportado sobre sílices mesoporosas ordenadas”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 5, 003, 167-177 (2006).

[54]. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benítez J., “Catalytic behavior of Co/(Nano β -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer–Tropsch reactions”, *Catalysis Today* (2011).

[55]. Ojeda M., Rahul Nabar, Nilekar A. U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E.; “CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis”. *Journal of Catalysis* 272, 287–297 (2010).

[56]. Prieto G., Martínez A., Murciano R., Arribas M. A.; “Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General* 367, 146-156 (2009).

[57]. Tsakoumis N. E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.; “Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review”, *Catalysis Today* 154, 162-182 (2010).

[58]. Rønning M., Tsakoumis N. E., Voronov A., Johnsen R. E., Norby P., Van Beek W., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.; “Combined XRD and XANES studies of a Re-promoted Co/g-Al₂O₃ catalyst at Fischer–Tropsch synthesis conditions”, *Catalysis Today* 155, 289-295 (2010).

[59]. Den Breejen J. P., Sietsma J. R. A., Friedrich H., Bitter J. H., De Jong K. P.; “Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis* 270, 146–152 (2010).

[60]. Visconti C. G., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Zennaro R., Rossini S.; “Detailed kinetics of the Fischer–Tropsch synthesis over Co-based catalysts containing sulphur”, *Catalysis Today* 154, 202–209 (2010).

- [61]. Ma J., Zhu S.G.; “Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite”, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28, 623–627 (2010).
- [62]. Zhang Y., Liu Y., Yang G., Sun S., Tsubaki N.; “Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles”, *Applied Catalysis A: General* 321, 79–85 (2007).
- [63]. Dalai A.K., Davis B.H.; “Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 348, 1–15 (2008).
- [64]. Khodakov A. Y.; “Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance”, *Catalysis Today* 144, 251–257 (2009).
- [65]. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J.; “Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 295, 68–76 (2008).
- [66]. Dalai A. K., Das T. K., Chaudhari K. V., Jacobs G., Davis B. H.; “Fischer–Tropsch synthesis: Water effects on Co supported on narrow and wide-pore silica”, *Applied Catalysis A: General* 289, 135–142 (2005).
- [67]. Saib A.M., Moodley D.J., Ciobi I.M., Hauman M.M., Sigwebela B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., Van de Loosdrecht J.; “Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts”, *Catalysis Today* 154, 271–282 (2010).
- [68]. Lin Y. C., Fan L.T., Shafie S., Bertók B., Friedler F.; “Generation of light hydrocarbons through Fischer–Tropsch synthesis: Identification of potentially dominant catalytic pathways via the graph–theoretic method and energetic analysis”, *Computers and Chemical Engineering* 33, 1182–1186 (2009).
- [69]. De la Osa A.R., De Lucas A., Valverde J.L., Romero A., Monteagudo I., Coca P., Sánchez P.; “Influence of alkali promoters on synthetic diesel production over Co catalyst”, *Catalysis Today* (2010).
- [70]. De la Osa A.R., De Lucas A., Valverde J.L., Romero A., Sánchez P.; “Influence of the catalytic support on the industrial Fischer–Tropsch synthetic diesel production”, *Catalysis Today* (2010).
- [71]. Welker C., Phala N. S., Moss J. R., Claeys M., Van Steen E.; “Theoretical feasibility of CO-activation and Fischer–Tropsch chain growth on mono- and diatomic Ru complexes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 288, 75–82 (2008).
- [72]. Storsæter S., Chen D., Holmen A.; “Microkinetic modelling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts”, *Surface Science* 600, 2051–2063 (2006).

- [73]. Lögdberg S., Lualdi M., Järås S., Walmsley J. C., Blekkan E. A., Rytter E., Holmen A.; “On the selectivity of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts: Evidence for a common precursor for methane and long-chain hydrocarbons”, *Journal of Catalysis* 274, 84–98 (2010).
- [74]. Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A.; “Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 186, 145–168 (1999).
- [75]. Nagai M., Yoshida M., Tominaga H.; “Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts”, *Electrochimica Acta* 53, 1030–1036 (2007).
- [76]. Malek Abbaslou R. M., Soltan Mohammadzadeh J. S., Dalai A. K.; “Review on Fischer–Tropsch synthesis in supercritical media”, *Fuel Processing Technology* 90, 849–856 (2009).
- [77]. Liu Z. W., Li X., Asami K., Fujimoto K.; “Selective production of iso-paraffins from syngas over Co/SiO₂ and Pd/beta hybrid catalysts”, *Catalysis Communications* 6, 503–506 (2005).
- [78]. Schulz H.; “Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General* 186, 3–12 (1999).
- [79]. Z. Yan, Bukur D. B., Goodman D.W.; “Silica-supported rhodium-cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Today* 160, 39–43 (2011).
- [80]. Li H., Li J., Ni H., Song D.; “Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Letters* Vol. 110, 1–2 (2006).
- [81]. De Sousa B. V., Freire Rodrigues M. G., Cano L. A., Cagnoli M. V., Bengoa J. F., Marchetti S. G., Pecchi G.; “Study of the effect of cobalt content in obtaining olefins and paraffins using the Fischer–Tropsch reaction”, *Catalysis Today* (2011).
- [82]. Liu Z. W., Li X., Zhong-Wen Liu, Asami K., Fujimotosami K.; “Syngas to iso-paraffins over Co/SiO₂ combined with metal/zeolite catalysts”, *Fuel Processing Technology* 88, 165–170 (2007).
- [83]. Wang Y., Noguchi M., Takahashi Y., Ohtsuka Y.; “Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts”, *Catalysis Today* 68, 3–9 (2001).
- [84]. Kollár M., De Stefanis A., Solt H. E., Milhályi M. R., Valyon J., Tomlinson A. G.; “The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported cobalt catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2010).
- [85]. González O., Pérez H., Navarro P., Almeida L.C., Pacheco J.G., Montes M.; “Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Today* 148, 140–147 (2009).

[86]. Willard H., Merrit L., Dean J., “Métodos instrumentales de análisis”, Edit. CECSA, México, 1981.

[87]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Catálisis Today*, Vol. 41, 207-219, 1998.

[88] Vinu A, Srinivasu P, Takahashi M, Mori T, Balasubramanian V V, Ariga K. Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100: 20–26, 2007.