



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

EFFECTO DEL VANADIO EN LA ACTIVIDAD Y
SELECTIVIDAD DE LOS HIDROCARBUROS EN EL
PROCESO DE FISCHER- TROPSCH

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

VIVIANA RODRÍGUEZ OLVERA

ASESOR: I.Q. ISMAEL NÚÑEZ BARRÓN

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Efecto del Vanadio en la actividad y selectividad de los hidrocarburos en el proceso de Fischer-Tropsch

Que presenta la pasante: Viviana Rodriguez Olvera
Con número de cuenta: 406058623 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Septiembre de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Ismael Núñez Barrón	
VOCAL	M. en I. Julio César Morales Mejía	
SECRETARIO	I.Q. Pedro Adolfo Delgado Maldonado	
1er. SUPLENTE	I.Q. Aarón Barrios Camacho	
2do. SUPLENTE	I.Q. Raúl Gómez Gómez Tagle	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a Dios porque ha estado conmigo a cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar. Sobre todo por darme a la familia que tengo, la cual nunca me deja sola.

Le doy gracias a mi mamá María, por apoyarme en todo momento, por los valores que me ha inculcado. Por darme ese carácter y ese coraje para seguir con mis objetivos. Por darme la mano cuando sentía que mi camino se terminaba. Por darme todo el amor, comprensión y toda su confianza en cada momento de mi vida, porque aparte de una madre es mi amiga y mi cómplice.

A mi papá Francisco, que hizo todo en la vida para que yo pudiera conseguir mis sueños, y a pesar de los percances todo ha sido para que yo sea una persona de bien. Por acompañarme en cada etapa de mi vida, por brindarme tu cariño, gracias por tu esfuerzo. Espero seguir contando con tu apoyo sincero e incondicional.

A mi hermano Yonatan, por ser ese hermano mayor al cual admiro. Por su ayuda, apoyo y complicidad. Por sus consejos y palabras fuertes para hacerme entender algunas cosas.

Papas y hermano, sin ustedes jamás hubiese podido conseguir lo que hasta ahora.

Gracias

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO	3
1. GENERALIDADES	4
1.1 Proceso Fischer- Tropsch	4
1.2 Reactores Fischer- Tropsch	8
1.3 Presión ambiental en el catalizador de hierro y su pre tratamiento	11
1.4 El hierro en el proceso Fischer- Tropsch	16
1.5 Metales promotores en el catalizador	19
1.6 Intermediarios y reacciones elementales	23
1.7 Estudio del efecto del Vanadio en el catalizador de hierro	24
2. PROGRAMACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN	26
2.1 Obtención de catalizadores	26
2.2 Procedimiento de Preparación de los catalizadores	27
2.3 Equipo experimental (Reactor Parr)	28
2.3 Equipo experimental (Planta piloto)	29
2.4 Técnicas analíticas	32
2.5 Caracterización del Área Superficial (ASTM D-3663.03)	33
2.6 Análisis de fluorescencia	34
2.7 Análisis de Difracción de Rayos X	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	35
3.1 Catalizadores de hierro	35
3.3 Balance de materia	39
3.4 Estudio en los catalizadores comerciales	47
3.5 Rayos X	51
3.6 Catalizadores promovidos con vanadio	56
3.7 Rayos X usando Vanadio	58
3.8 Catalizadores innovados	65
3.9 Rayos X a catalizadores innovados	67
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	71

ÍNDICE DE TABLAS, GRÁFICAS Y FIGURAS

<i>Figura 1. Ejemplo de reactor FT a baja temperatura de lecho fijo.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2. Ejemplo de reactor en suspensión a baja temperatura.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3. Ejemplo de reactor fluidizado a alta temperatura.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4. Reactor Modelo Parr 4848.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5. Diagrama de flujo del reactor batch.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6. Representación del Reactor Batch puesta en marcha.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 1. Preparación de los catalizadores.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 2. Resultados de la prueba del área superficial.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3. Resultados de los análisis de área superficial en las muestras de hierro.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 4. Resultados de fluorescencia realizados a FCC.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5. Resultados en la utilización de diferentes masas de catalizadores.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 6. Calculo para la cuantificación de los gramos por componente.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 7. Comparación entre Gasolina Magna y HCl_{liq} 100Fe+2: 5Cu: 50Ki.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 8. Resultados cromatográficos obtenidos de una gasolina comercial.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 9. Catalizadores comerciales.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 10. Catalizadores afectados con vanadio.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 11. Distribución de HC y gráfica PIONA en los catalizadores impregnados con vanadio antes de ser precipitadas las sales.....</i>	<i>65</i>
<i>Gráfica 1. Resultados de la prueba del catalizador de hierro.....</i>	<i>15</i>
<i>Gráfica 2. Resultados de la conversión de CO con diferentes promotores.....</i>	<i>20</i>
<i>Gráfica 3. Resultados de la desactivación del catalizador promovido.....</i>	<i>20</i>
<i>Gráfica 4. Producción de hidrocarburos con el catalizador promovido.....</i>	<i>21</i>
<i>Gráfica 5. Efecto de los promotores en la proporción de olefinas (× C1-C4; □ C5-C11; ▲ C12-C18; ∅ C5+; ● C19+).</i>	<i>22</i>
<i>Gráfica 6. Resultados obtenidos de la cromatografía de gases.....</i>	<i>32</i>
<i>Gráfica 7. Resultados de FeCl₂, FeCl₃ y la combinación de ambos, analizados en reactor Parr..</i>	<i>35</i>
<i>Gráfica 8. Resultado de la evaluación en reactor Parr con cobalto.....</i>	<i>36</i>
<i>Gráfica 9. Resultado de la evaluación del catalizador de hierro con Kieselguhr en reactor parr ..</i>	<i>37</i>
<i>Gráfica 10. Hidrocarburos gas producto Cat 100Fe+2: 5Cu: 50Ki.....</i>	<i>44</i>
<i>Gráfica 11. Hidrocarburos líquidos producto Cat 100Fe+2: 5Cu: 50Ki.....</i>	<i>45</i>
<i>Gráfica 12. a) Distribución de hidrocarburos b) % Conversión por grupo funcional (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftas, aromáticos).....</i>	<i>45</i>
<i>Gráfica 13. Gasolina Premium a) Distribución de hidrocarburos b) % Conversión por grupo funcional.....</i>	<i>47</i>
<i>Gráfica 14. Resultados de rayos X del catalizador 75Fe+2: 25Fe+3: 20Cu.....</i>	<i>51</i>
<i>Gráfica 15. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 50Ki.....</i>	<i>52</i>

<i>Gráfica 16. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe:50 Fcc Eq 500°C Sal: 5Cu.....</i>	<i>53</i>
<i>Gráfica 17. Resultados de rayos X del catalizador 100Co: 18ThO2: 100Kie.....</i>	<i>54</i>
<i>Gráfica 18. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 1V2O5</i>	<i>59</i>
<i>Gráfica 19. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 2.83V2O5</i>	<i>60</i>
<i>Gráfica 20. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 14.4 V2O5</i>	<i>61</i>
<i>Gráfica 21. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 56V2O5</i>	<i>62</i>
<i>Gráfica 22. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 100V2O5: 5Cu</i>	<i>63</i>
<i>Gráfica 23. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki.....</i>	<i>67</i>
<i>Gráfica 24. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki.....</i>	<i>68</i>

INTRODUCCIÓN

Preocupaciones ambientales y nuevas regulaciones de los combustibles líquidos ocurridos en el 2008 en Europa y en los EUA han llevado a la necesidad de combustibles limpios que provoquen menos emisiones de SO_x y de NO_x. En este contexto, la gasolina y el diesel “verde” son de interés especial. La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) convierte una mezcla de CO y de H₂ (gas de síntesis) a una gama de hidrocarburos, como una alternativa a las fuentes del petróleo para la producción de combustibles líquidos. En práctica comercial, el proceso se adapta para la producción de gasolina y diesel de alta calidad. Como tal, la síntesis se puede dirigir a la producción de productos pesados que se pueden tratar posteriormente para aumentar la fracción total de la gasolina, keroseno o el diesel. La optimización del tiempo y temperatura del proceso de FT (Fischer- Tropsch) se realiza para obtener las mejores condiciones de funcionamiento para la excelente producción de hidrocarburos líquidos (gasolina y diesel). Esto se puede lograr mediante modelos para obtener un catalizador mejorado y comercialmente económico. En esta última década, se han construido nuevas plantas y reactores de FT como Sasol en África. Como en muchos otros procesos, los objetivos cambian con el tiempo debido a los cambios en la economía y a las demandas del mercado. Los aspectos prácticos, tales como el diseño y la experimentación de catalizadores más eficientes en cuanto a los aspectos teóricos son puestos a prueba. Se demuestra que a pesar de la incertidumbre con respecto a la cinética química verdadera en el catalizador, los catalizadores se pueden desarrollar de experimentos de laboratorio y plantas pilotos.

En la presente tesis se tomaron en cuenta las preocupaciones ambientales en la producción de gasolina y se investigó sobre la producción de los hidrocarburos líquidos, los comportamientos que tienen los catalizadores de hierro soportados con cobre, combinación de sales férricas, y catalizadores de cobalto. Se pretende obtener un mejor catalizador generador de una importante cantidad de hidrocarburos líquidos, pero de igual manera una producción de PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftas y aromáticos) parecida a las de la gasolina Premium, poniendo en comparación diferentes catalizadores comerciales de hierro, en diferentes proporciones de sales férricas y diferentes proporciones de soporte de cobre, kieselghur y un soporte proveniente de Salamanca (Fcc en equilibrio), obteniendo un

catalizador de hierro que genere enormes cantidades de carburos para lograr así una mejor activación, selectividad y estabilidad al ser puesto a reaccionar.

Con estudios de rayos X se conocerán los elementos presentes en los catalizadores antes y después de ser puestos a reaccionar, para así conocer que componentes dan una mayor generación de PIONA y de HC_{liq}(hidrocarburos) líquidos, de igual manera con los análisis de fluorescencia se conocerá la composición de los soportes usados, conociendo el elemento que da el plus en la mejor producción de hidrocarburos y de que tenga una mejor estabilidad y selectividad.

OBJETIVO

Evaluar el efecto de la concentración de vanadio en el catalizador de hierro y su efecto en la producción, selectividad y rendimiento de hidrocarburos líquidos como son parafinas, isoparafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos durante la reacción. Se experimentarán diferentes proporciones de hierro con diferentes proporciones y preparaciones de soportes, comparando la obtención en volumen de hidrocarburos líquidos, la distribución de hidrocarburos y los porcentajes del grupo funcional (parafinas, isoparafinas, oleínas, naftas y aromáticos) en cada uno de ellos. Se propondrán catalizadores innovados con pequeñas proporciones de vanadio en hierro y se estudiará el efecto que tendrán.

1. GENERALIDADES

1.1 Proceso Fischer- Tropsch

El interés de Franz Fischer en las reacciones catalíticas fue desde 1900-1901. Fischer fue de la opinión de que ésta síntesis podría ser de gran importancia, no solamente para Alemania la cual tenía pequeñas reservas de petróleo, sino también para todo el mundo, ya que de dos moléculas simples como el monóxido de carbono e hidrógeno se pudo obtener moléculas de interés para la industria química. Esta visión se convirtió en la generación de combustibles pesados y más aún en obtener reservas de aceite, de gas y de materia orgánica sólida que pudiera ser consumida (F. Fischer, pp 238-246, 1926).

En 1923 Fischer y Tropsch produjeron las primeras pequeñas cantidades de hidrocarburos pesados, observaron que al disminuir la temperatura a 7 atmósferas se incrementaba la aparición de hidrocarburos por lo que usaron la reducción catalítica del monóxido de carbono en varias temperaturas y presiones usando un exceso de gas de hidrógeno sobre monóxido de carbono de 2:1 llamando a este gas “gas de síntesis”. Esto evitó la descomposición del monóxido de carbono (Fischer F. y Tropsch 1926 y 1930). Para julio de 1925 Fischer, Tropsch y Ter- Nedden produjeron una cantidad medible de hidrocarburos a temperatura de 250-300°C en la presencia de catalizadores de Fe-ZnO y Co-Cr₂O₃ donde los productos estaban casi libres de compuestos oxigenados y con un contenido principalmente de hidrocarburos que se extienden del gas metano al sólido (parafina). Ellos obtuvieron una reacción donde un producto acuoso y un producto aceitoso aparecieron con puntos de ebullición arriba de los 117°C (Fischer F. y Tropsch 1927).

La primera publicación de Fischer y Tropsch contenían factores importantes que sirvieron para posteriores investigaciones, como:

- El hierro, cobalto y níquel son los catalizadores que por medio de los gases de síntesis (CO y H₂) se obtienen hidrocarburos. El cobalto es mejor para la producción de hidrocarburos alifáticos con más de un átomo de carbón por molécula. El hierro y el níquel mostraron menos actividad.
- Los óxidos dificultan la reducción.
- La adición de cobre fue usado en el catalizador de hierro para una mejor reducción a temperaturas bajas.

- El sulfuro podía ser liberado del gas de síntesis por métodos conocidos (F. Fischer, H. 1926).

Fischer y Meyer expusieron una exhaustiva investigación tratando de desarrollar un catalizador de níquel para la síntesis de hidrocarburos pesados, encontrando dos tipos de catalizadores de níquel con un comportamiento similar al catalizador de cobalto. El primer tipo fue de níquel- kieselguhr- thorio y el segundo de níquel- manganeso- kieselguhr- alúmina. Años de experimentaciones fueron necesarios para encontrar las condiciones óptimas para éste catalizador (Fischer F. y Meyer K. 1931).

El desarrollo del catalizador de cobalto fue similar al del níquel, pero en el caso de cobalto era más fácil prevenir la formación de metano. Particularmente la activación del catalizador se obtenía cuando el catalizador era puesto en reducción por un aproximado de 20 horas. Notaron que al incrementar el contenido de kieselguhr se requería reducir la temperatura, así como con la adición de cobre. Óptimas producciones eran obtenidas a temperaturas de 190°C. Para mantener la activación era necesario aumentar la temperatura poco a poco (10-15°C en 6 semanas) (Fischer F. y Koch H. 1932).

En 1934 Fischer y Pichler comenzaron investigaciones dirigidas al incremento de producción de productos de síntesis con cambios físicos del proceso. Encontraron que al forzar la conversión del monóxido de carbono en un solo paso se obtenía una mejor producción de hidrocarburos pesados. A altas temperaturas la conversión del monóxido de carbono e hidrógeno producía preferentemente productos oxigenados (Fischer F. y Pichler H. 1936).

Muchos estudios sobre síntesis de Fischer-Tropsch se centraron en la dependencia de la producción de hidrocarburos y la distribución de la longitud de cadena con respecto al tipo de catalizador, hierro y cobalto. Para los catalizadores de cobalto la atención particular se centró en la modificación de distribuciones por el crecimiento de cadena secundario de los alquenos, mientras que para los catalizadores de hierro el crecimiento de cadena secundario es insignificante (C.L. Rendar, Z. Denga, Lecture, 1994). En los catalizadores de hierro no todos los sitios están activos, por lo que para una mejor probabilidad de mayor crecimiento de cadena se atribuyó a promover los sitios activos (B. Schliebs, 1985).

El descubrimiento de la síntesis de la gasolina por el proceso de Fischer y Tropsch fue publicada en 1926, donde se relata a los catalizadores de hierro y cobalto siguen siendo

hasta hoy los únicos para el uso industrial. El níquel y el rutenio son catalizadores típicos también del FT, capaces de producir hidrocarburos con más alto peso molecular (F. Fischer, K. Meyer, 1931, H. Pichler, 1940).

Con el incremento de la temperatura de reacción, la selectividad cambia principalmente hacia el metano con el níquel. Esta tendencia se observa también con cobalto y rutenio, pero menos excesivo. Con hierro, la selectividad del metano permanece bajo incluso con alta temperatura de proceso. El rutenio es el catalizador más activo en FT, ya que trabaja con temperaturas bajas de reacción (150°C), pero es muy caro (J.C.a. Hoogendorn, 1957).

El catalizador de trabajo es obtenido cuando éste es reducido con hidrógeno hasta la formación de varias fases de carburo de hierro y carbón elemental, considerando que los óxidos de hierro están todavía presentes además de algún hierro metálico (M.E. Dry, in: J.R.a. Anderson, 1981).

Con los catalizadores de hierro hay dos direcciones de selectividad. Una dirección, tiene como objetivo una mezcla de olefinas de poco peso molecular de hidrocarburos. Debido a la alta temperatura de reacción (340°C), el peso promedio molecular del producto es tan bajo que ningún producto líquido aparece bajo éstas condiciones de reacción. La recuperación de olefinas como productos químicos en procesos de polimerización tiene muchas ventajas hasta hoy (A.P. Steynberg, R.L.. 1999).

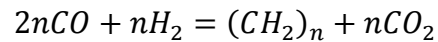
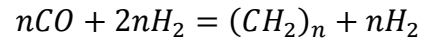
La segunda dirección del desarrollo del catalizador de hierro ha tenido como objetivo utilizar el catalizador a temperatura de reacción baja 250-300°C, donde la mayor parte del hidrocarburo es producto en fase líquida baja. Típicamente, tales catalizadores se obtienen a través de precipitación. Sin embargo, también puede existir una selectividad con hidrocrqueo (rompimiento con hidrógeno) para una mejor calidad de combustible (diesel) (H. Schulz, 1977).

La formación selectiva de olefinas lineales en la síntesis de FT se puede observar solamente con catalizadores de hierro. Así mismo se obtiene agua y CO₂. La actividad de los catalizadores de hierro disminuye a través de la inhibición del agua. Esta característica restringe la conversión y lleva al gas reciclado en la operación después de que el agua es removida junto con el condensado orgánico (M.E. Dry, in: J.R.a. Anderson, 1981).

Por otro lado el óxido de torio al ser mezclado con el cobalto, restringe la cristalización del metal de cobalto y mantiene un alto grado de dispersión de metales. Esto puede ocurrir

debido a los elevados radios de H_2/CO combinados con la alta difusividad de H_2 con lo que contrarresta la obstrucción de poros por moléculas de alto peso molecular (B. Eisenberg, 1998, E. Iglesia, 1995).

La conversión del monóxido de carbono e hidrógeno se presenta en dos maneras particularmente:



La primera reacción se da la reacción con el catalizador de cobalto, mientras que la segunda reacción se presenta con el catalizador de hierro. Se puede observar que el hierro muestra una tendencia de convertir el oxígeno del monóxido de carbono en dióxido de carbono, mientras que el cobalto en condiciones similares produce agua (Helmut Pichler, 1946).

El funcionamiento de la síntesis de FT depende en gran medida de la temperatura de reacción, ya que al incrementar la temperatura:

- Se favorece la formación selectiva del metano.
- Se favorece la deposición del carbón y de tal modo la desactivación del catalizador (particularmente con hierro).
- Reduce la longitud de cadena media de las moléculas del producto, una característica que es indeseable al tener como objetivo la obtención de diesel

Estos cambios coinciden con la estabilidad relativa de los productos obtenidos (M.E. Dry, in: J.R.a. Anderson, 1981).

Fischer realizó experimentaciones con precipitaciones de catalizadores. Las precipitaciones se desarrollaron con hidróxidos de sodio de potasio (NaOH y KOH) donde se producen catalizadores con baja actividad, ya que desconocían el comportamiento del kieselguhr como portador del catalizador y el factor de que solo los carbonatos pueden ser usados para la producción de precipitados de catalizadores activos (Helmut Pichler, 1946).

Fischer y Pichler utilizaron seis catalizadores operados por tres meses y se observó que a condiciones apropiadas se podría obtener una producción satisfactoria de hidrocarburos. Se observó que los productos estaban compuestos por olefinas, parafinas y por productos oxigenados. En todos los casos el contenido de olefinas en los productos decrece con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos (Fischer F. y Pichler, H, 1936).

Las experimentaciones en planta piloto y los resultados obtenidos en la producción de dichos experimentos, animaron a levantar una gran planta. La primera planta de FT comercial para producir el combustible sintético fue la planta de Steinkohlen- Bergwerk Rheinpreussen en Mörs-Meerbeck, la capacidad total de estas plantas alcanzó cerca de 600 000 toneladas de producto sintético por año (Martin F, 1937).

1.2 Reactores Fischer- Tropsch

Como en muchos otros procesos, el objetivo de una gran escala de reactores es obtener una ganancia económica, así como tener más demandas comerciales. Los aspectos prácticos, como el diseño y construcción de reactores más eficientes y los aspectos teóricos deben ser tomados para un preciso desarrollo.

Estos aspectos fueron tomados al desarrollarse el “reactor tubular de lecho fijo”, mostrado en la figura 1, que fue utilizado por Sasol. Cada reactor consiste en 2,050 tubos llenados con catalizadores de hierro. Los tubos son rodeados por el agua de enfriamiento. Los reactores funcionan aproximadamente a 225°C y aproximadamente a 26bar. El producto obtenido consiste del 50% de cera líquida. Bajo condiciones de funcionamiento la cera producida es en fase líquida, por lo que tres fases están presentes, líquido, sólido (catalizador) y el gas. Tiene una buena eliminación de calor, debido a la gran reacción exotérmica de síntesis que se logra mediante la generación de vapor.

Una ventaja de éste tipo de reactores es que no hay problemas en la separación del producto del catalizador. Tiene muchas desventajas. El reactor se compleja y tiene un alto costo de capital. En las condiciones vigentes el reactor es mecánicamente difícil, las láminas de los tubos son muy pesadas. Existe formación de carbono, lo que provoca una ruptura del catalizador, que a su vez provoca la obstrucción de los tubos, una pérdida en la conversión y la eficiencia y la necesidad de sustituir el catalizador (B. Jager, R. Espinoza, 1995).

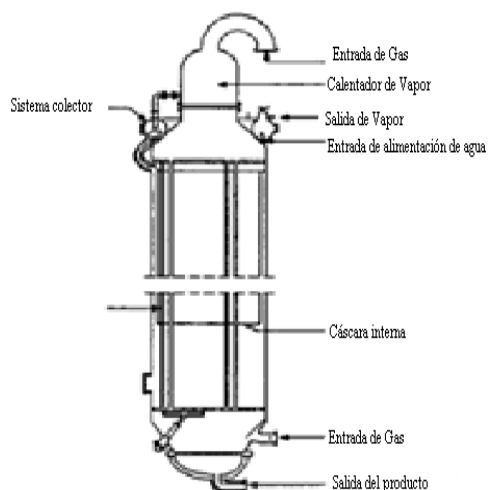


Figura 1. Ejemplo de reactor FT a baja temperatura de lecho fijo

Muchas de las dificultades asociadas con el reactor tubular de lecho fijo pudieron ser eliminadas en el “reactor en suspensión”, mostrado en la figura 2, ya que es un proceso isotérmico y tenía un mejor control de temperatura. Las temperaturas, en promedio, pueden ser mucho mayores que en un reactor de lecho fijo sin el peligro de desactivación del catalizador, la formación de carbono y disolución de catalizador. Existe un mejor control del producto selectivo, así como también se hace posible un mayor promedio de conversión y mayor actividad, dejando la necesidad de la implementación de tubos con diámetros pequeños. La adición de catalizador se realiza sin ninguna dificultad, además de que es más económico (R.L. Espinoza 1999).

Estos reactores fueron estudiados por Fischer y sus trabajadores (H. Kolbel and M. Ralek, 1980). Se compone de una capa con instalaciones de refrigeración en el que se genera vapor. El gas de síntesis se distribuye en la parte inferior y se eleva a través de la cama de mezcla. La mezclas se compone de productos líquidos de reacción, predominantemente de cera, con partículas de catalizador de hierro suspendidas en ésta. Los gases reactivos se distribuyen por burbujas de gas, a través de un distribuidor de gas, por la fase líquida (cama de mezcla) hasta la suspensión del catalizador donde reaccionan para producir hidrocarburos y agua. Los productos pesados forman parte de la cama de mezcla, mientras que los productos más ligeros y el agua se vuelven a difundir en burbujas de gas. Los productos gaseosos junto con el gas de síntesis que no ha reaccionado, pasan a través de la cama de mezcla hasta la salida de gas (R.L. Espinoza 1999). La operación consiste de una presión de 50bar y la velocidad

de alimentación de enfriamiento era tres veces menor a la que el reactor de lecho fijo tenía. Un estudio realizado por Sasol encontró que utilizando el mismo tipo de catalizador y las mismas condiciones de proceso daban conversiones y selectividades similares a las del reactor de lecho fijo (M.E. Dry, in: J.R.a. Anderson, 1981). Esto demostró que estos reactores podrían con la alimentación de enfriamiento a altas velocidades como en los reactores comerciales de lecho fijo, aún así seguía la inexistencia de un método satisfactorio para separar el catalizador de la producción total de cera, lo cual fue resuelto posteriormente con un dispositivo simple pero eficiente en la separación y ha sido probado con éxito (B. Jager, R. Espinoza, 1995). Exxon comenzó a investigar la conversión del gas natural a aceite en 1980, desarrollando un reactor de mezcla (usando un catalizador basado de Cobalto) y un método para separar el catalizador de la cera líquida (I. Wender, 1995). Este reactor es mucho más fácil de fabricar y mucho más barato. Para este reactor la conversión del monóxido de carbono es alta (cerca de 90%).

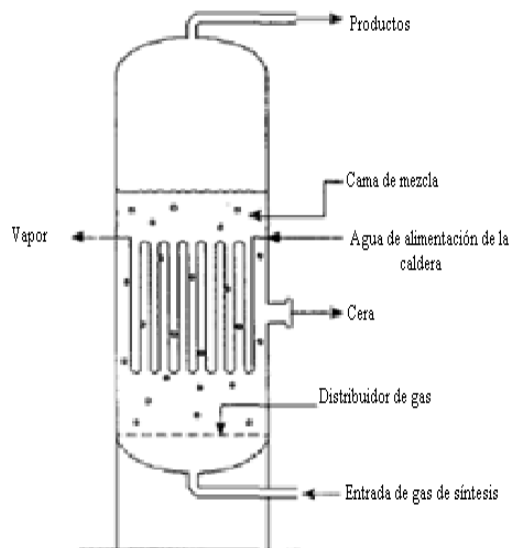


Figura 2. Ejemplo de reactor en suspensión a baja temperatura

Un nuevo diseño echo por Sasol para su primera planta fue la de “reactores fluidizados a altas temperaturas”, mostrado en la figura 3, los cuales fueron complejos de operar. La alimentación del gas entra en el fondo del reactor a unos 200°C y 25 bar, toma una corriente de catalizador (a una temperatura de 350°C) y fluye por la columna vertical a través de la válvula de deslizamiento. Debido a la alta velocidad en la parte más estrecha, el catalizador es rápidamente arrastrado hasta la zona de reacción en los intercambiadores de calor

eliminando gran parte el calor generado por la reacción. En la parte ancha donde se encuentra el catalizador (tolva), el catalizador y el gas se separan debido a una caída en la velocidad y el gas sale por una vía de ciclones, los cuales los son arrastrados hasta regresar a la tolva.

La capacidad del reactor era mayor para una combinación de una presión más alta y de un tamaño físico más grande (M.E. Dry, in: J.R.a. Anderson, 1981).

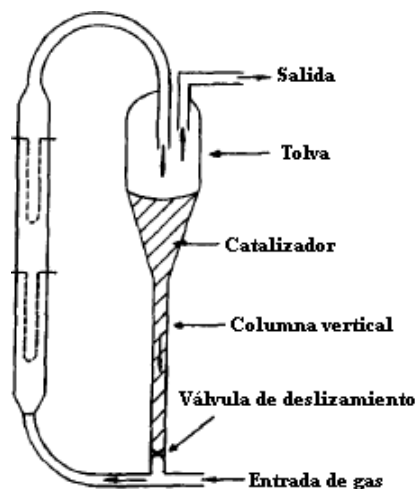


Figura 3. Ejemplo de reactor fluidizado a alta temperatura

En la última década, se han construido varias nuevas plantas con reactores FT. En el diseño y construcción de reactores FT es importante tomar los aspectos teóricos, tales como cinética y mecanismos (Helmut Pichler, 1946).

1.3 Presión ambiental en el catalizador de hierro y su pre tratamiento

Hasta junio de 1935 se obtuvo la máxima producción de hidrocarburos C5 obtenidos con catalizador de hierro a presión atmosférica. La actividad catalítica aumentó a 20% en 8 días de reacción (Fischer, H. Tropsch, 1935). Fischer y Meyer mejoraron la producción en el uso del gas de síntesis con el catalizador de hierro (1934-1936), aumentando el tiempo de vida de éstos catalizadores de 8 a 30 días. Éstos resultados se obtuvieron con la precipitación de catalizadores de hierro y cobre (1atm y 230-240°C). La disminución de la actividad del catalizador estuvo muy relacionada con los cambios en la composición de los productos reaccionados. El color de los productos cambió de blanco a amarillo y se detectó la formación de ácidos grasos y sales de hierro (Fischer F. y Meyer K).

Meyer y Bahr sacaron experimentos similares con el catalizador de hierro y también kieselguhr. El catalizador de hierro que se producía con sales ferrosas no presentaba actividad en el kieselguhr, pero cuando se usaban sales férricas se obtuvieron mejores resultados (Meyer, K. y Bahr Th).

Fischer y Pichler (1936-1937) trabajaron con catalizadores de hierro obteniendo resultados similares al catalizador de cobalto, cuando un catalizador precipitado de hierro era usado a una presión atmosférica por varias semanas con el gas de síntesis a 15atm. Por otro lado, se observó que el pre tratamiento inicial del catalizador a una atmósfera provee lo necesario para un exitoso uso del catalizador a altas presiones. La combinación de un pre tratamiento apropiado (reducción y carbonización) seguido por la síntesis a presión elevada, incrementó la producción de hidrocarburos C_3^+ y el tiempo de vida del catalizador aumento más del doble. Se probó entonces que el catalizador que no tenía un pre tratamiento no demostraría la misma actividad que un catalizador pre tratado varias horas a presión atmosférica con el gas de síntesis (Patente ST56470, 1937).

En 1937 Fischer reportó estos resultados en la industria Alemana y Pichler dio los detalles al hablar de la presión media en el catalizador de hierro. Observaron que el contenido de álcali en el catalizador de hierro era particularmente importante, también estudiaron el comportamiento de los productos obtenidos al agregar diferentes álcalis a los catalizadores precipitados durante una operación de 235°C y 15atm con un gas de síntesis de 3:2 de monóxido de carbono e hidrógeno respectivamente. El tipo de álcali utilizado controla el tipo de los productos obtenidos y la ausencia de un álcali modifica la fracción de parafina, ya que ésta aumentaba 12%. Con la adición de 5% de carbonato de potasio aumenta la producción a 45%.

Con la adición de cobre al catalizador de hierro observaron un importante efecto. Justo como en el caso del cobalto, la adición de cobre reducía la temperatura del hierro (TOMM Reel 101).

Los experimentos de los catalizadores fueron llevados fuera de los laboratorios a una planta piloto. Diferentes tipos de catalizadores y promotores fueron probados a diferentes condiciones de síntesis, ya que el hierro al contrario del cobalto, tiene un amplio rango de posibilidades de condiciones de síntesis Fischer (F. y Tropsch H.,1926). Los catalizadores de hierro pueden ser divididos en cuatro grupos:

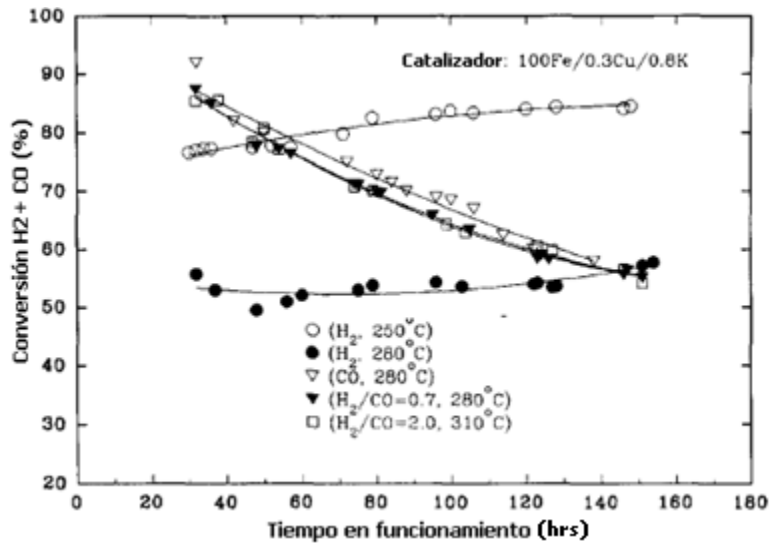
- a) El catalizador precipitado, que puede ser usado con ventaja cuando la alta actividad del catalizador de hierro es deseado para la producción satisfactoria de hidrocarburos a baja temperatura (200-240°C). Este catalizador es usualmente preparado de una solución diluida de sales de hierro con una precipitación de carbonato de sodio. Con las soluciones férricas ordinariamente se obtienen cristales duros, mientras que con las sales ferrosas se obtienen catalizadores menos duros con una consistencia como de tierra. Cuando existe una combinación de ambas sales, férricas y ferrosas, da unos resultados de producción particularmente satisfactoria. El catalizador de hierro activo puede contener o no cobre. Con catalizadores que contienen alto contenido de cobre mejores resultados son obtenidos por el pretratamiento con el gas de síntesis a presión atmosférica y 200-240°C (Pichler H. y Merkel H., 1950).
- b) La descomposición catalítica, que puede ser usada cuando no es esencial que la síntesis se realice a bajas temperaturas. Este catalizador preparado por termodescomposición de varias sales de hierro mezclado con promotores apropiados, tiene una actividad levemente más baja que el correspondiente a los catalizadores obtenidos por precipitación (Pichler H. y Merkel H., 1950).
- c) La fusión de la síntesis de NH_3 en el catalizador de hierro, usado para la síntesis de hidrocarburos por primera vez por I.G. Farbenindustrie y por investigadores americanos. La actividad catalítica se obtiene por el removimiento de la alúmina o de la sílice. Este cambio es obtenido por “extracción” de oxígeno durante la reducción de Fe_3O_4 . También se podía usar en cobalto y níquel, pudiendo sustituir la hidrogenación del catalizador (Patente 54392, Troitskii, K. V.).
- d) El pretratamiento de minerales de hierro, que son satisfactoriamente usados para la síntesis de hidrocarburos a altas temperaturas durante el desarrollo en los procesos Americanos. Por ejemplo, Pichler y Merkel investigaron la composición del catalizador de hierro con varios pretratamientos y síntesis, por análisis químico y termo magnéticos. Con una carburación de hierro a 380°C, las condiciones de equilibrio se establecían entre el carburo y el óxido. La gran formación de carburos durante la carburación era muy estable a diferencia de la aplicación del gas de síntesis. A bajas temperaturas fue posible producir carburos y llevar a cabo la

síntesis sin la formación de carbono libre. El cobre incrementa la velocidad de la formación de carburo (Pichler H. y Merkel H., 1950).

Es por esto que el catalizador de hierro promovido y reducido con hidrógeno se utiliza de manera comercial. De hecho, se reportó que es mejor usar hidrógeno y altas velocidades de gas para mantener la presión parcial así como una disminución de temperatura para estabilizar y tener una mejor producción de la fase de óxido de hierro Fe_3O_4 (Pichler H., 1946).

Davis y Tungate observaron que los catalizadores activados con monóxido de carbono o gas de síntesis producen hidrocarburos menos gaseosos e hidrocarburos con mayor peso molecular (cera), que los catalizadores reducidos con hidrógeno. Los catalizadores reducidos con hidrógeno tenían un constante o un crecimiento gradual durante el proceso FT durante 120 hrs de prueba. La actividad se incrementa cuando los catalizadores son reducidos con hidrógeno, en condiciones de tratamiento (temperatura, duración y flujo). Los catalizadores de hierro, reducidos con hidrógeno, se han utilizado para transportar combustibles vía síntesis FT. Los resultados de un previo tratamiento muestran claramente los parámetros de activación, teniendo un significativo efecto en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador (G.B. Raupp y W.N. Delgass, 1979).

En la gráfica 1 se muestra la actividad y selectividad, en condiciones de proceso, en un cierto tiempo de funcionamiento. La actividad es representada por la conversión de $H_2 + CO$ (definido como los moles de gas de síntesis consumidas por moles de gas de síntesis alimentados):



Gráfica 1. Resultados de la prueba del catalizador de hierro

El comportamiento fue similar en el pre tratamiento de $H_2/CO=2.0$ a $310^\circ C$ por 6hrs y $H_2/CO=0.7$ a $280^\circ C$ por 8hrs, la conversión inicial fue de 85%. El catalizador se desactiva con el tiempo, terminando con una conversión alrededor del 55% en un tiempo de 150hrs.

La actividad del catalizador después de una reducción con hidrógeno claramente depende de las condiciones de reducción empleadas. Después de una reducción a $250^\circ C$ por 2hrs, la conversión inicial de H_2+CO fue de 77%; en la reducción a $280^\circ C$ por 8hrs, la conversión fue alrededor del 50%. Durante la reacción de FT, la conversión llega a 85% en la reducción de $250^\circ C$ y 53% en la reducción de $280^\circ C$. Para el catalizador pre tratado con monóxido de carbono se observa una conversión de H_2+CO de alrededor del 90% y una considerable desactivación del catalizador hasta del 60%.

Los resultados durante el período en la conversión son indicativos de la actividad del catalizador. Durante las primeras diez horas los datos son escasos y erráticos debido a la uniformidad de la temperatura. Por tanto de manera general se percibe que a temperaturas de $280^\circ C$ (10-30h) la actividad de los catalizadores es menor con pre tratamiento con hidrógeno que con monóxido de carbono o gases de síntesis.

La selectividad del hidrocarburo es relativamente estable en tratamiento con hidrógeno. Después del pre tratamiento con monóxido y gas de síntesis, la selectividad del hidrocarburo cambia hacia hidrocarburos de bajo peso molecular desactivándose el catalizador. Poco metano es obtenido cuando hay un pre tratamiento en el catalizador de

monóxido de carbono o con gas de síntesis. Por otro lado con un pre tratamiento de hidrógeno se produce más metano y otros productos de más bajo peso molecular (D.B. Bukur, 1995).

Los productos primarios de la síntesis de Fischer-Tropsch son 1-olefinas. La 1 olefina es producto de la parafina lineal, que a su vez se convierte a 2-olefina por reacciones secundarias. El contenido de la olefina es una medida de actividad de la hidrogenación. El contenido de la olefina es generalmente más bajo después de la reducción del catalizador con hidrógeno que después de los tratamientos previos con monóxido o del gas de síntesis (M.E. Dry in J.R., 1981; R.B. Anderson, 1956; R. Dictor, 1986; H. Arakawa, 1983; K. Herzog, 1989; H. Schulz, 1984). La diferencia en la selectividad obtenida a través de hidrógeno, monóxido de carbono y gas de síntesis se puede deber a las diferentes concentraciones de hidrógeno usadas durante la síntesis FT, según lo anterior observado. El catalizador de hierro también fue estudiado para conocer un poco más sobre el comportamiento de la producción de hidrocarburos.

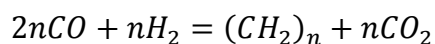
1.4 El hierro en el proceso Fischer- Tropsch

La formación de hidrocarburos con altos pesos moleculares utilizando la síntesis de Fischer-Tropsch sobre los catalizadores de hierro es de gran interés (M.E. Dry,1981). Los catalizadores de hierro se han utilizado para el proceso comercial de la síntesis de Fischer-Tropsch, especialmente la síntesis de los derivados del gas de síntesis. Buker estudió que con el uso del catalizador de hierro la hematita, $Fe_2 O_3$, se encuentra antes y después de que sea tratado el catalizador. La hematita se transforma a magnetita y en carburo de hierro (D.B. Bukur, 2002). Por otro lado, se reportó que el catalizador de hierro preparado con sulfato de hierro mostraba un efecto positivo en la reacción FT. Bromfield y Coville propusieron que un bajo nivel de sulfuro produce una mejor actividad durante la síntesis de FT, el hierro se puede distribuir entre varias fases: carburos, óxidos e hierro metálico, que da lugar a la correlación entre la composición del catalizador y su actividad y/o selectividad (T.C. Bromfield, 1999).

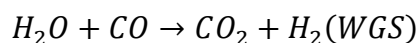
Investigadores de Exxon encontraron que una superficie con carburo de hierro produce más olefinas y productos con mayor peso molecular que una superficie de óxido. Esto fue atribuido a una acidez más alta en la superficie del óxido.

Una de las ventajas de FT es que el proceso se puede diseñar para producir gasolina, diesel y/o los productos químicos. Hay dos tipos de modos de funcionamiento: FT a baja temperatura, para la producción de cera, y FT a alta temperatura, que se diseña para la producción de gasolina y de alquenos.

Retomando la reacción ocurrida utilizando el catalizador de hierro, se observa que el hidrocarburo se produce del CO y del H₂:



Cuando un catalizador de hierro se utiliza para la reacción de FT, la reacción del cambio de agua-gas (WGS, water gas synthesis) también ocurre. Esta reacción consume el CO y el agua producidos en el proceso de FT, para producir el hidrógeno adicional:



La reacción del cambio del gas de agua (WGS) ocurre simultáneamente con la producción de hidrocarburos durante la reacción FT con respecto al catalizador de hierro. Es una importante reacción cuando el catalizador de hierro es utilizado. En ésta reacción el CO reacciona con agua, que es generado por la síntesis de FT produciendo CO₂ y H₂.

La selectividad del CO₂ fue utilizada para demostrar el tiempo de reacción de WGS y se conoce que ésta selectividad es estable en todas las reacciones puestas a prueba. La selectividad del CO₂ corresponde a la disminución del CO durante la reacción de WGS. La diferencia del consumo de CO con la reacción de WGS con respecto al CO total corresponde al CO consumido durante la reacción de FT. La reacción de WGS sigue de la reacción de FT, porque el H₂O que fue producida durante la reacción de FT es consumido, como un reactivo, en la reacción WGS, además de que en este paso se da una elevada reacción (Ajoy Raje, Juan R., 1996). Estos resultados son base para la hipótesis de que el agua es producto de una reacción primaria, como el dióxido de carbono es producto de una reacción secundaria producida por la reacción conocida como WGS, de acuerdo con las condiciones de equilibrio (Helmut Pichler, 1946).

Varios grupos de investigación han estudiado características de la desactivación del hierro y cobalto basado en los catalizadores del proceso FT, descubriendo que la precipitación del catalizador de hierro se desintegra fácilmente en partículas más pequeñas. Se sabe que los catalizadores de hierro sufren un desgaste durante la exposición al gas de síntesis a temperaturas elevadas. Cuando el hierro se utiliza como catalizador, éste se transforma en

una mezcla compleja de óxidos de hierro y de carburos de hierro, también existen cambios de fase y cambios morfológicos que se producen durante la activación y la reacción del catalizador que pueden afectar al catalizador en su actividad catalítica, ya que se da la formación de carbono inactivo en la superficie del catalizador durante la reacción FT, dando con esto la desactivación del catalizador. Estudios previos, como rayos X y espectroscopía de Mössbauer, se realizan para estudiar la composición del catalizador antes del pre tratamiento y después de la reacción del catalizador (G.B. Raupp, 1979; J.A. Amelrese, 1978; C.N. Satterfield, R.T, 1986; J.W. Niemantsverdriet, 1981). Un reciente trabajo por Jung y Thomson reportó que la transformación de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 a 543°K es de manera rápida ocurriendo la deposición del carburo (H. Jung, 1992; 1993). Por otro lado, Reymond concluyó que la formación de carburos es el paso en donde ocurre la desactivación, mientras que en la formación de Fe_3O_4 es la fase activa, ya que ocurre la deposición del carbono en esta formación (J. P. Reymond, 1982). Otro estudio que se realiza a los catalizadores, solo antes de reaccionar, es el estudio del área superficial. Se sabe que los catalizadores preparados por el método de precipitación tienen una elevada área superficial. Esto es debido a una red de hierro altamente porosa obtenida por las pequeñas partículas aglomeradas de óxidos de hierro. Los poros entre las partículas son pequeños, por lo que da estabilidad a la red de hierro. Cuando los catalizadores son puestos a reaccionar, la estructura porosa de las partículas de óxido de hierro disminuye, obteniendo así menor área superficial (H. Kölbl, 1960, 1963 y M.E. Dry, 1981).

La disminución de la actividad en el catalizador de hierro durante la síntesis de hidrocarburos puede ser causada por dos cosas básicamente:

1. Envenenamiento por impurezas puestas dentro del sistema traídas por el gas de síntesis, como viento, formación de resina, sulfuro de hidrógeno, compuestos sulfúricos orgánicos, cloro entre otros.
2. La disminución de la actividad del catalizador por razones conectadas con la propia síntesis, como por ejemplo la adsorción de productos sintéticos de alto peso molecular (ceras), excesiva formación de carbono y sales producidas en la superficie del catalizador por la conversión con ácidos sintéticos.

Las impurezas del gas pueden ser eliminadas con una apropiada purificación del gas de síntesis. Las impurezas ocasionadas por la propia síntesis pueden ser eliminadas o

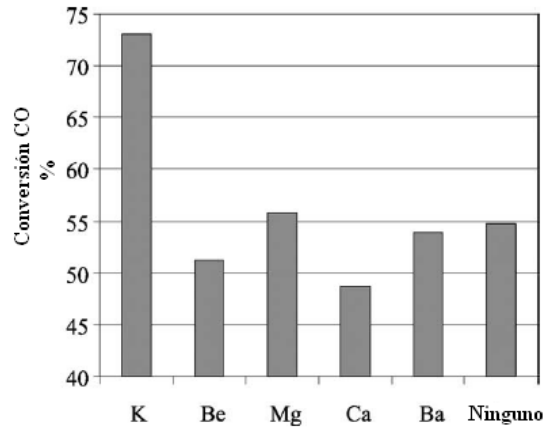
reducidas al mínimo con adecuadas condiciones de síntesis. Las ceras pueden ser removidas con una extracción por medio de solventes (petróleo sintético) (Helmut Pichler, 1946). Muchos catalizadores de hierro con diferentes promotores se han investigado para mejorar la actividad, la selectividad, y la desactivación. También, varios estudios en catalizadores de hierro se centran en el conocimiento con respecto al cambio de fase de un catalizador precipitado durante la activación y la reacción.

1.5 Metales promotores en el catalizador

Una de las investigaciones más importantes de Fischer-Tropsch es el diseño de catalizadores soportados para una gama específica de hidrocarburos. Los soportes tienen una gran influencia en las características catalíticas del metal para la hidrogenación del CO. Los soportes tradicionalmente usados han sido óxidos inertes tales como SiO_2 y Al_2O_3 . Sin embargo, se han obtenido resultados interesantes cuando los óxidos de TiO_2 y Nb_2O_5 son utilizados. En estos sistemas, la selectividad del producto cambia dependiendo de la temperatura de la reducción. Los catalizadores soportados en niobio demostraron una selectividad más alta hacia los hidrocarburos saturados con cadena larga comparados al soporte de alúmina (E.I. Ko, M. Hupp, 1984).

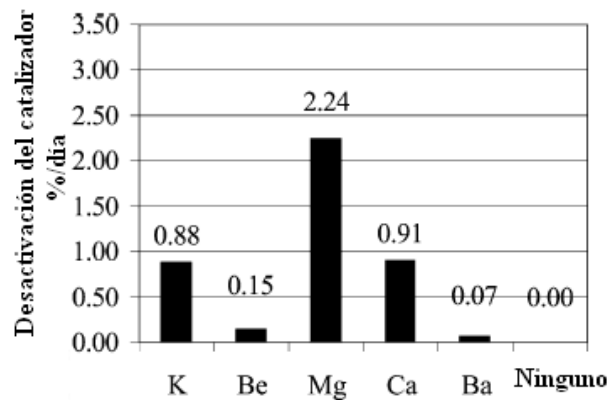
Los efectos de cuatro metales de los alcali-tierra del grupo II (bario, berilio, calcio y magnesio) y de promotores de potasio sobre la selectividad del producto de los catalizadores de hierro de la síntesis de Fischer-Tropsch, la conversión del gas de síntesis y la productividad se comparan al catalizador sin promotor de hierro. El calcio y el magnesio pueden incluso suprimir la actividad de la formación de agua. Un catalizador promovido con potasio generó la producción más alta de hidrocarburos. Proporciona un aumento en la producción alqueno y una disminución de la selectividad hacia metano. El potasio puede también aumentar la actividad catalítica para la síntesis FT (M. Luo, B.H. Davis, 2003).

Los catalizadores con promotores incrementaron la formación de líquidos y una fracción baja de gas. Los catalizadores promovidos con potasio produjeron una fracción notablemente más alta de olefina C_2 que los catalizadores promovidos con los metales del grupo II. En la gráfica 2 se muestra el efecto de cada promotor con respecto a la conversión de CO sobre el catalizador de hierro:



Gráfica 2. Resultados de la conversión de CO con diferentes promotores

Con el catalizador promovido con potasio se obtuvo la conversión más alta del CO de 73%. Los catalizadores promovidos con calcio y berilio rindieron la más baja conversión de 47% y del 52%, respectivamente. También se observó que el calcio da el cambio de selectividad en la producción de hidrocarburos líquidos. Los catalizadores promovidos con bario y magnesio produjeron las conversiones del CO similares al catalizador que no tenía promotor. Este resultado sugiere que ningún metal que forma parte de las tierras raras incrementa la actividad y que el calcio tiene incluso un efecto negativo sobre la actividad. Se estudió también la desactivación de los catalizadores promovidos por dichos elementos y en la gráfica 3 se presentan los resultados:

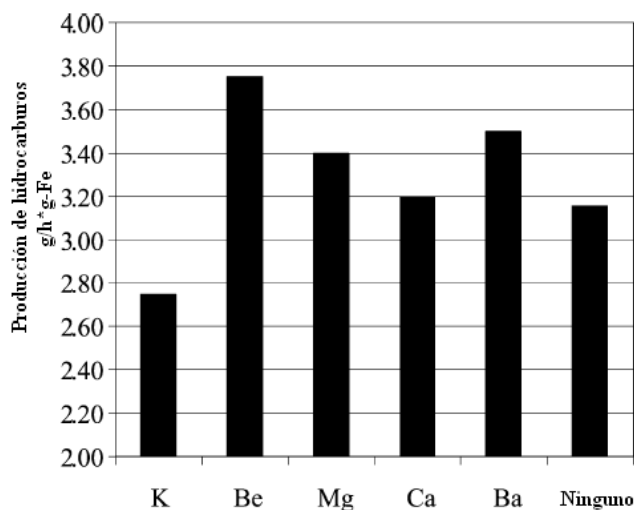


Gráfica 3. Resultados de la desactivación del catalizador promovido

Los catalizadores promovidos con berilio y bario son los de más baja desactivación (0.07 y 0.15% por día, respectivamente), mientras que el potasio y el calcio promovieron una desactivación de los catalizadores de 0.88 y 0.91 respectivamente. Los catalizadores

promovidos con magnesio rindieron una alta desactivación (2.24% por día) entre los cinco catalizadores probados (M. Luo, B.H. Davis, 2003).

Por último se observó la producción de hidrocarburos formados utilizando los elementos anteriores en los catalizadores y la gráfica 4 presenta los resultados:



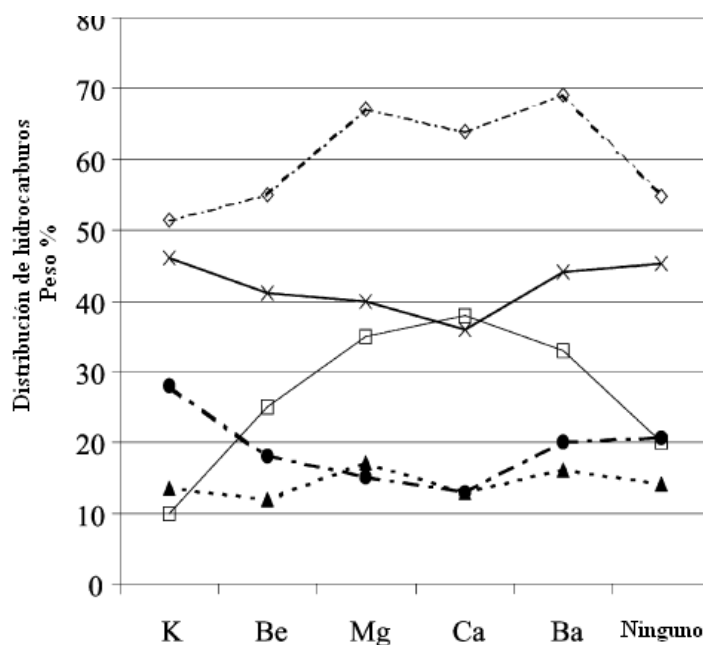
Gráfica 4. Producción de hidrocarburos con el catalizador promovido

Todos los catalizadores promovidos con el grupo II produjeron una alta producción de hidrocarburos líquidos a comparación del catalizador no promovido. Se observa la obtención en gramos/ hora por gramo de hierro de 3.2-3.7 en los promotores del grupo II, mientras que el catalizador promovido con potasio tiene un índice de 2.75 g/h*g- Fe, que es incluso más bajo que el catalizador no promovido. Éstos resultados dependen de la selectividad (M. Luo, B.H. Davis, 2003).

Se estudia de igual manera la proporción de olefinas obtenidas en cada promotor y para obtenerla se utiliza la fórmula de proporción la cual es:

$$\text{Proporción de olefina} = \frac{\text{olefina}}{\text{olefina} + \text{parafina}}$$

Y los resultados se encuentran en la siguiente gráfica:



Gráfica 5. Efecto de los promotores en la proporción de olefinas (× C1-C4; □ C5-C11; ▲ C12-C18; ◇C5+; ●C19+).

Los datos muestran que el promotor potasio produce más gas C₁-C₄, pero menos gasolina C₅-C₁₁ que los promotores del grupo II y que el catalizador no promovido y todos los promotores producen fracciones similares en los C₁₂-C₁₈. (M. Luo, B.H. Davis, 2003).

En resumen, todos los promotores del grupo II producen mayor líquido (C₅₊) pero menos fracción de gas que el catalizador no promovido. El promotor de potasio produce un poco más de fracción de gas, pero produce menos líquido total que el catalizador no promovido.

Recientemente, el catalizador de hierro con manganeso ha atraído un interés mayor debido a su alta selectividad a los alquenos de poco peso molecular. Una cantidad apropiada de manganeso mejora la actividad de FT, hace crecer la basicidad superficial y realiza la reacción del catalizador. Sin embargo, la adición excesiva de manganeso retarda la reacción del catalizador en el CO y en el gas de síntesis. De la misma manera, la adición de manganeso suprimió la formación de CH₄ y cambió la selectividad a los hidrocarburos pesados (C₁₂₊). Por tanto el catalizador de manganeso soportado en hierro demostraba una selectividad más alta de olefinas bajas (TingzhenLiet et al., 2007).

La influencia del sulfuro en los catalizadores de hierro en el proceso de Fischer-Tropsch ha sido estudiada extensamente. Se sabe que el sulfato ferroso es más barato y mucho menos corrosivo al equipo en comparación al nitrato de hierro. Una nueva gama de catalizadores de sulfuro de hierro ha sido sintetizada agregando pequeñas cantidades de Na₂S al hierro

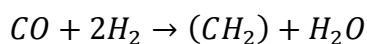
precipitado. El catalizador fue sujeto al gas de síntesis (2:1 de H₂:CO) donde se mostro que los catalizadores con concentraciones bajas de sulfuro eran hasta cuatro veces más activos en la reacción de Fischer-Tropsch que un catalizador libre de sulfuro, mientras que los catalizadores con altos cargamentos de sulfuro fueron al parecer factor de envenenamiento. Las olefinas y parafinas también fueron obtenidas en los cargamentos bajos de sulfuro (Tracy C. Bromfield, 1999).

La adición de cobre realza el índice de reducción de los catalizadores de hierro. La actividad en el catalizador promovido con cobre es más alta que el catalizador de hierro libre de cobre, ya que el catalizador promovido con cobre incluye una cantidad más grande de sitios activos y promueve la reducción a diferencia del catalizador libre de cobre (Tracy C. Bromfield, 1999). El cobre se adiciona para precipitar al hierro, facilitando la reducción del óxido de hierro a hierro metálico durante la activación con la hidrogenación(H. Storch, 1951). De tal manera es importante conocer las reacciones y los posibles intermediarios de reacción involucrados en la reacción.

1.6 Intermediarios y reacciones elementales

Como se declaró anteriormente, convirtiendo el gas de síntesis (H₂ y el CO) en un producto que consista en moléculas alifáticas de diversas longitudes de cadena obviamente debe haber diferentes intermediarios de reacción. Sin embargo, los intermediarios permanecen consolidados en la superficie del catalizador y pueden ser simplemente observados y las especies de la superficie son detectadas, pero es cuestionable porque los intermediarios pueden solo ser “espectadores”. Por supuesto los métodos experimentales y la ciencia superficial han hecho muchos progresos y especulaciones. En relación con el crecimiento de cadena de FT en una manera más general puede ser visualizado como una secuencia repetida de la reacción, en la cual los átomos de hidrógeno son adheridos al carbón y al oxígeno, el enlace carbono- oxígeno (C/O) se parte y se forma un nuevo enlace carbono-carbono (C-C)(H. Schulz , 1999).

Para un grupo CH₂ producido:



Por lo menos 9 reacciones son necesarias:

- Adsorción asociativa del CO.

- El rompimiento del enlace C-O.
- Adsorción disociativa de 2H_2 .
- Transferencia de 2H al oxígeno para producir H_2O .
- Desorción de H_2O .
- Transferencia de 2H al carbón para la formación CH_2 .
- Formación de un nuevo enlace C-O.

La pregunta crucial es el orden de estos pasos, respectivamente:

- El hidrógeno primero es adherido a la adsorción del CO, de tal modo que se forme oxígeno con contenido de intermediarios.
- O el rompimiento C-O sea primero, produciendo intermediarios de hidrocarburos (H. Schulz, 1999).

Fischer siendo consciente de la tendencia de formación de carbono y carburo en el catalizador de hierro, propuso la disociación de CO como el primer paso y respectivamente, los carburos de hierro como intermediarios (F. Fischer, H., 1926 y 1930). Ésta “teoría del carburo” fue descartada al observar que no todas las fases de carburo fueron descubiertos con cobalto y rutenio como catalizadores (H. Pichler, 1952).

Los intermediarios de reacción no serán estudiados a detalle debido a que como se mencionó previamente éstos son aún cuestionables y no demostrados, por lo que al ser analizado el catalizador de hierro con vanadio no se darán resultados sobre sus mecanismos de reacción, sólo se observará la producción de hidrocarburos.

1.7 Estudio del efecto del Vanadio en el catalizador de hierro

El estudio del vanadio no ha sido completamente desarrollado ya que no existe información y pocos experimentos se han realizado del vanadio en catalizadores para Fischer-Tropsch.

Los casos de los sistemas que contienen vanadio han dejado ver que generan menos niveles de metano en comparación con catalizadores estándares. Se han comparado catalizadores con idénticas condiciones a 350°C y se observó que los sistemas que contenían vanadio tenían mayor actividad. La actividad y la distribución del número de carbonos en el caso no modificado del catalizador Fe/ TiO_2 y la modificación con niobio y vanadio muestran que la adición de Nb a la superficie de TiO_2 incrementa la conversación de CO y la adición de vanadio la disminuye. La estabilidad del catalizador modificado es superior que el

catalizador que no fue modificado. El V y el Nb modifican el catalizador Fe/ TiO₂ ya que decrece la producción de CH₄ e incrementa la producción de C₅⁺. El V y el Nb también crean mayores cantidades de oleínas y menores cantidades de parafinas. Por tanto la adición de V y Nb alteran la interacción y la naturaleza de los productos obtenidos del catalizador Fe/ TiO₂ durante la síntesis de FT (Patente: 4608359, Israel E. Wachs).

Se han realizado experimentaciones implementando al TiO₂ con rutenio impregnado con vanadio y notaron claramente la diferencia entre cada catalizador y la prioridad del rutenio en el catalizador TiO₂. Con éste experimento se observa mejora en la conversión con el V₂O₅ y la mejoría en la obtención de los hidrocarburos líquidos (Patente 4861747, Israel E. Wachs).

2. PROGRAMACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN

2.1 Obtención de catalizadores

Los catalizadores de FT son preparados a menudo por precipitación. Se prosigue al secado, en algunos casos a la calcinación y por último a la activación del catalizador por medio de la reducción del catalizador con flujo de H₂ para generar la fase metálica. Obviamente, la interacción de la composición del catalizador y las condiciones de la preparación determinan el comportamiento de la actividad y la selectividad de los productos.

En principio, el comportamiento de un catalizador es determinado por la interacción de varios procesos físicos y químicos implicados en su formulación. Mientras que la fase de la preparación se puede subdividir en la síntesis química, en la calcinación y la activación por pasos, etc. Ciertas evidencias sugieren que la comprensión de la química y la preparación son importantes para el control de la actividad. La dispersión y el tamaño del cristal han sido tema importante (generalmente menos de 20 nanómetros), así como la importancia de la manipulación de las variables para la preparación del diseño óptimo del catalizador.

Se ha discutido la dependencia del pH para la adsorción en superficies oxidadas, de hecho, la absorción del sistema en la impregnación es determinada por el pH de la solución. Durante la sequedad, el líquido es evaporado del poro del catalizador y en el proceso, se redistribuye el metal precursor. Además, la calcinación y la reducción a una determinada temperatura, también influyen en el funcionamiento del catalizador y existe una dependencia entre ellas.

La opción de un soporte para el catalizador de FT es dictada por varias consideraciones incluyendo basicidad, efecto de la dispersión y la modificación electrónica.

El catalizador de hierro puede ser preparado de diferentes maneras. En la tabla 1 se describe la composición de los catalizadores que se evaluaron en la planta piloto.

Tabla 1. Preparación de los catalizadores

Catalizador	Fe⁺² %	Fe⁺³ %	Cu %	K %	V₂O₅ %	Co %	ThO₂ %	Kie %	FCC %
75Fe⁺²: 25Fe⁺³: 20Cu	75	25	20						
100Fe⁺²: 5Cu: 50Ki	100		5					50	
100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu	100		5						50
100Co: 18ThO₂: 100Kie						100	18	100	
100Fe⁺²: 5Cu: 1V₂O₅	100		5		1				
100Fe⁺²: 5Cu: 2.83V₂O₅	100		5		2.83				
100Fe⁺²: 5Cu: 14.4 V₂O₅	100		5		14.4				
100Fe⁺²: 5Cu: 56V₂O₅	100		5		56				
100Fe⁺²: 100V₂O₅: 5Cu	100		5		100				
100V₂O₅: 25Fe⁺²: 1.3Cu	25		1.3		100				
100V₂O₅: 5Fe⁺²: 0.2Cu	5		0.2		100				
100V₂O₅: 1Fe⁺²: 0.05Cu	1		0.1		100				
100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (Ki con 1% de V)	100		10					50	
100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (NH₄VO₃ impregnado al catalizador)	100		10					50	

Donde Kie es el reactivo usado como soporte llamado Kieselguhr

2.2 Procedimiento de Preparación de los catalizadores

Se preparan por separado dos soluciones. Los cloruros de hierro y el cobre son disueltos en suficiente agua calentando la solución hasta 70°C (no debe elevarse ésta temperatura debido a una descomposición del hierro). En un vaso de precipitado se realizará una solución cerca del 80% de carbonato de sodio respecto a la solución de hierro. La solución de carbonato de sodio debe ser puesta a ebullición antes de ser adicionado a la solución de hierro, esto con el fin de tener una efectiva precipitación de hierros y de cobre en la primera solución.

La mezcla resultante es hervida un corto tiempo y filtrada. El precipitado es lavado con agua caliente varias veces hasta que el pH sea neutro para la eliminación de carbonato de sodio, ya que el sodio residual en el catalizador puede influenciar su actividad catalítica y su selectividad. El exceso de agua es removida por una filtración. La mezcla es puesta a secado con una temperatura de 120°C. Finalmente es etiquetada.

Cuando el catalizador es soportado en kieselguhr, éste es mezclado en la solución de las sales, no en las de carbonato.

En la muestra 100Fe+2: 10Cu: 50Ki (Ki con 1% de V) se agregó 1% de V₂O₅ al kieselguhr antes de ser combinado con la sales.

En la muestra 100Fe+2: 10Cu: 50Ki (NH₄VO₃ impregnado al catalizador) se impregnó al catalizador de hierro con 1% de NH₄VO₃, el cual se realizó en un rotavapor para una mejor mezcla del catalizador y el NH₄VO₃.

2.3 Equipo experimental (Reactor Parr)

Consideraciones previas del reactor Parr 4848

Se utilizó un reactor de 300mL cuyo ajuste se realiza por el controlador Parr 4848, el cual tiene las siguientes características:

- Controlador PID (controla los errores de las variables)
- Programación de rampas
- Controlador de calentador y enfriador
- Motor de velocidad
- Opción de total o parcial calentamiento
- Protección de altas temperaturas
- Alarma de altas temperaturas y presiones
- Auto adaptación de los parámetros PID



Figura 4. Reactor Modelo Parr 4848

Carga de catalizador

Para el uso del reactor Parr, se coloca en tela de vidrio 1gr de catalizador dentro del reactor. El catalizador debe estar bien distribuido en la tela de vidrio. El reactor está conectado a un controlador el cual es programado a una temperatura de 220°C. El catalizador se deja activar por 14hrs con gas de hidrógeno, el cual va pasando a 20mL/min. Éste flujo es calibrado previamente.

Después de la activación, se disminuye la temperatura en el reactor a temperatura ambiente. A continuación se adiciona en el reactor el gas de síntesis. La presión del H₂ a la que se encuentra en su tanque es de 60psia y el del CO es 110psia. Una vez cargado el reactor con gas de síntesis a una temperatura aproximada de 30°C, se inicia el programa de calentamiento a una temperatura de 220°C tomando lectura de presión y temperatura cada 5 minutos. La reacción se hará notar cuando exista una disminución de presión, se debe estar atento a la disminución de presión para conocer la temperatura de reacción del catalizador. De no existir reacción a la temperatura límite se incrementara a no más de 260°C o 280°C.

2.3 Equipo experimental (Planta piloto)

Consideraciones previas

El tubo usado como reactor debe estar previamente lavado y seco. Las conexiones al enfriador deben ser adecuadas, con el agua a una temperatura de 5°C. La calibración de los flujos del gas de síntesis debe ser cuidada, ya que de no ser así, la reacción podría ser gravemente alterada. La temperatura debe ser programada poco a poco, ya que el controlador en la planta piloto tiende a elevar su temperatura a más de 30°C a la temperatura deseada y esto también perjudica la reacción, ya que el catalizador puede desactivarse.

Diagrama de flujo y descripción

En el reactor se coloca una cama de fibra de vidrio, en donde será colocado el catalizador. El reactor es armado y conectado al controlador de gas y al condensador.

Los gases de síntesis son operados por un controlador para cada gas, CO y H₂, tienen una entrada diferente. El gas de síntesis entra al reactor en donde ocurre la reacción. El gas reaccionado pasa a un condensador para obtener los productos líquidos y los productos gaseosos. El producto gaseoso pasa por un flujómetro que cuantifica el flujo de los gases.

El producto líquido es cuantificado y posteriormente es estudiado con cromatografía de gases. El diagrama de flujo es presentado en la figura 5.

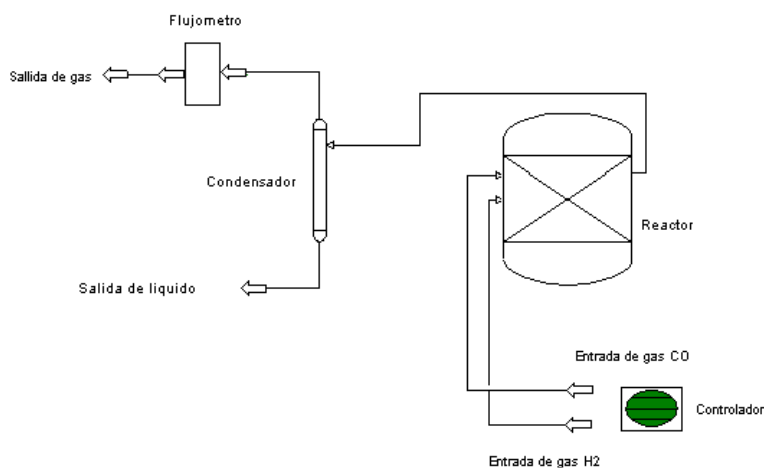


Figura 5. Diagrama de flujo del reactor batch

A continuación se muestra la representación del reactor en la figura 6:

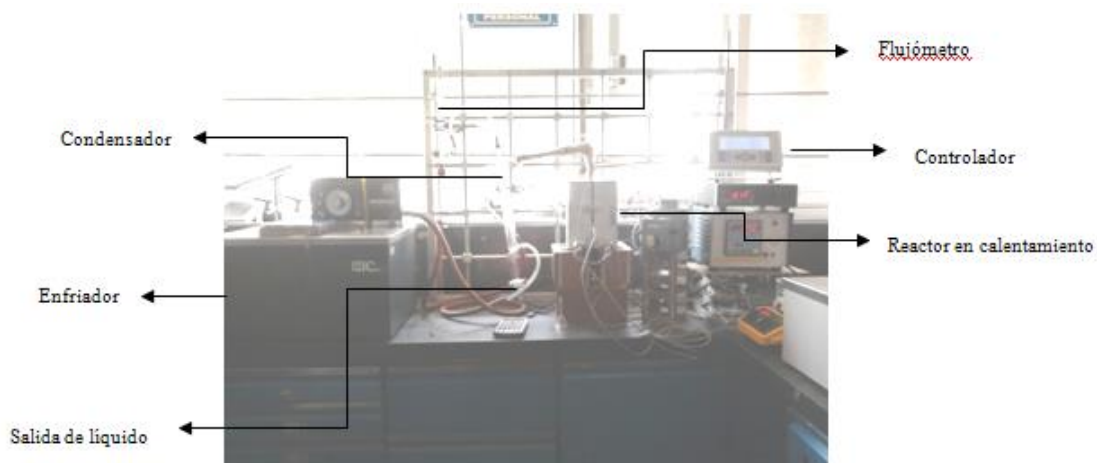


Figura 6. Representación del Reactor Batch puesta en marcha

Carga del catalizador

En la carga del catalizador, según la medición del tubo (reactor) se realizará mediciones para que el catalizador quede dentro de la zona de calentamiento y quede en medio de una cama de lana de vidrio. El rango en gramos de catalizador depende de la densidad del catalizador, ya que un catalizador que contenga Kieselguhr, se agregaran 5gr de catalizador, mientras un catalizador sin Kieselguhr, se agregan 10gr.

Ajuste de flujos de H₂ y CO

Para controlar los flujos de los gases de hidrógeno y monóxido de carbono se hacen pasar por un controlador de flujo. Se programan diferentes porcentajes de apertura del controlador y se mide el flujo de gas, de esta manera se realiza una curva de calibración. Posteriormente se ajusta cada gas al flujo deseado. Al tener estos flujos se programan los porcentajes adecuados en el controlador para comenzar a dar inicio a la temperatura de 220°C y se deja así por 14hrs. Pasando este tiempo se observa el producto líquido, se mide y se analiza en un sistema de cromatografía de gases para obtener la composición de los hidrocarburos.

Ajuste de la temperatura

Para la temperatura se debe tener cuidado, ya que el controlador de temperatura se eleva a más de 30°C después de la temperatura programada, por tanto la temperatura debe de irse elevando poco a poco. Primero a una temperatura de 75°C hasta que se equilibre, posteriormente 120°C y dejarlo así por una hora. Después se sigue elevando cada 35°C hasta la temperatura deseada de 220°C. En caso de no obtener producto líquido, se eleva la temperatura y se deja por 14hrs más y así sucesivamente.

Toma de muestras

En la toma de muestras se evaluará el producto líquido y gaseoso obtenido de la planta piloto por cromatografía de gases, el catalizador puesto a reaccionar y el catalizador sin reaccionar en el sistema se analizó por técnicas de rayos X respectivamente.

Parada de la planta

Para apagar el equipo se debe programar una temperatura ambiente y dejar enfriar. Apagar el enfriador y desinstalar el equipo para que éste sea debidamente lavado con una mezcla de etanol e isopropanol, secado con aire.

2.4 Técnicas analíticas

Análisis cromatográfico de la distribución de hidrocarburos

Los productos de reacción, gas y líquido, se caracterizaron por cromatografía de gases.

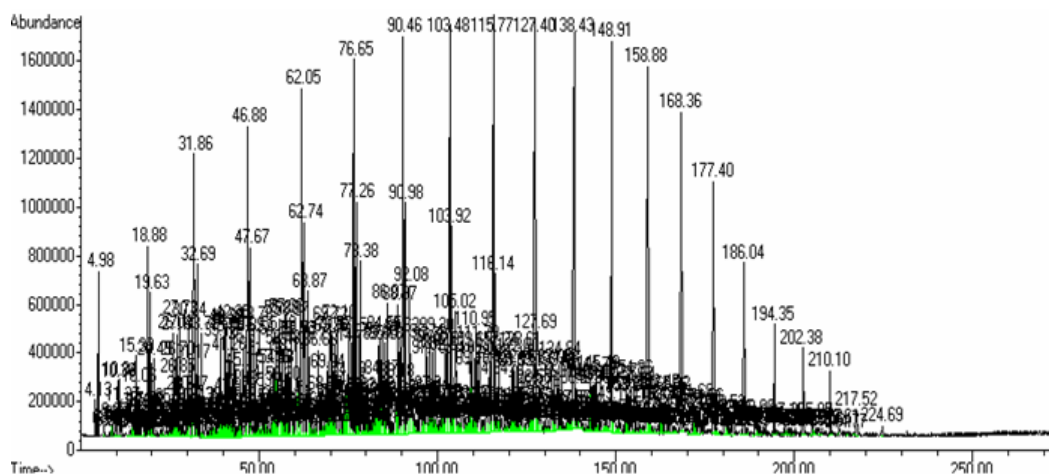
El gas fue analizado usando tres equipos debido a la complejidad de la muestra.

La cuantificación del H₂ se realizó en un equipo Angilent Technologies 6890 con detector de TCD con una columna empacada de malla molecular de 1/8 de pulgada y 2 metros de largo de acero inoxidable. El análisis fue isotérmico a 180°C. La cuantificación de CO se realizó en un equipo Angilent Technologies 6890 con detector de TCD con columna HP-Molsive, 30m x 0.53mm x 50um de manera isotérmica a una temperatura de 200°C.

Los hidrocarburos gaseosos fueron analizados en un equipo Varian CP-3800, bajo el método ASTM D1945. Se usó un equipo Angilent Technologies 6890 acoplado a un espectrómetro de masas Angilent.

Se realizan análisis por separado para poder cuantificar el H₂ y CO, ya que no hay una columna que pueda separar todos los compuestos, por lo que se realiza curvas de calibración para tener mayor certidumbre en el análisis y se normaliza con los datos obtenidos en la cuantificación con los hidrocarburos.

Los hidrocarburos líquidos fueron analizados en el cromatógrafo, donde se obtuvieron lecturas similares en todos los catalizadores, dando por ende lecturas similares, como se muestra en la gráfica 6:



Gráfica 6. Resultados obtenidos de la cromatografía de gases

Se puede apreciar que se obtienen lecturas de más de 400 compuestos, los cuales tienen que ser identificados pico por pico para determinar el tipo de hidrocarburo líquido que se trate. Las lecturas se realizaron para cada catalizador, obteniendo gráficas las cuales especifican las porciones exactas de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftas y aromáticos obtenidos en los catalizadores respectivos. Las muestras donde se encuentra el hierro en base al vanadio, es decir el vanadio en un 100%, no existen datos debido a que no se obtuvieron hidrocarburos líquidos.

2.5 Caracterización del Área Superficial (ASTM D-3663.03)

La caracterización del área superficial se llevo a cabo en un equipo Analizador de Área Superficial ASAP-2405, marca Micromeritics, modelo SHARP AR-M257, con temperatura de nitrógeno líquido de 77K y una temperatura de desgasificación de 573K. Calibrado y verificado con estándares vigentes.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Resultados de la prueba del área superficial

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
75Fe ⁺² : 25Fe ⁺³ : 20Cu	92.7370	0.218507	94.2482
100Fe ⁺² : 5Cu: 50Ki	77.2629	0.212302	109.9117
100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu	118.1916	0.244267	82.6680
100Co: 18ThO ₂ : 100Kie	71.6801	0.308075	171.9166
100Fe ⁺² : 5Cu: 1V ₂ O ₅	106.6056	0.373046	139.9725
100Fe ⁺² : 5Cu: 2.83V ₂ O ₅	108.4062	0.350174	129.2082
100Fe ⁺² : 5Cu: 14.4 V ₂ O ₅	122.0796	0.374794	122.8032
100Fe ⁺² : 5Cu: 56V ₂ O ₅	63.0165	0.187554	119.0506
100Fe ⁺² : 100V ₂ O ₅ : 5Cu	87.3672	0.195021	89.2881
100V ₂ O ₅ : 25Fe ⁺² : 1.3Cu	124.1975	0.382380	123.1521
100V ₂ O ₅ : 5Fe ⁺² : 0.2Cu	12.1363	0.028701	94.5456
100V ₂ O ₅ : 1Fe ⁺² : 0.05Cu	4.5740	0.010477	91.6181
100Fe ⁺² : 10Cu: 50Ki (Ki con 1% de V)	91.5968	0.265957	116.1425
100Fe ⁺² : 10Cu: 50Ki (NH ₄ VO ₃ impregnado al catalizador)	89.3516	0.187035	83.7298

Donde S/R significa que el catalizador fue caracterizado cuando aun no reaccionaba con el gas de síntesis ni puesto en pre tratamiento con el H₂, (sin reaccionar).

Se sabe que al aumentar el área superficial de una sustancia, aumenta la reacción química en el catalizador. Como se mencionó anteriormente, el volumen del poro y su diámetro son importantes ya que entre más poroso sea el catalizador mayor será la reacción química en éste, así como ocurre con el área superficial. El diámetro de poro es la vía de entrada al carbón activado, por lo que más poroso, más actividad existirá.

De igual manera se realizó el análisis de área superficial a los reactivos usados en la experimentación, (FeCl_2 , FeCl_3 y FeCl_2 combinado con FeCl_3), obteniendo los resultados presentados en la tabla 3:

Tabla 3. Resultados de los análisis de área superficial en las muestras de hierro

Muestras	Área superficial (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (Å)
FeCl_2	41.97	0.1631	138.88
FeCl_3	168.09	0.222	52.87
$\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$	102.58	0.37	144.62

2.6 Análisis de fluorescencia

El análisis de fluorescencia se realizó en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X S2 Ranger en el laboratorio de “Determinación combinatoria elemental”, desde Mg (NA12) hasta U (NA92) con capacidad para 28 muestras. El análisis se le realizó al soporte FCC fresco y en equilibrio.

2.7 Análisis de Difracción de Rayos X

La medición de los patrones de rayos X se realizó para la identificación sobre el cambio de oxidación que presenta el hierro, antes y después de la reacción, bajo las siguientes condiciones:

Equipo

Diffractometro Siemens D-500

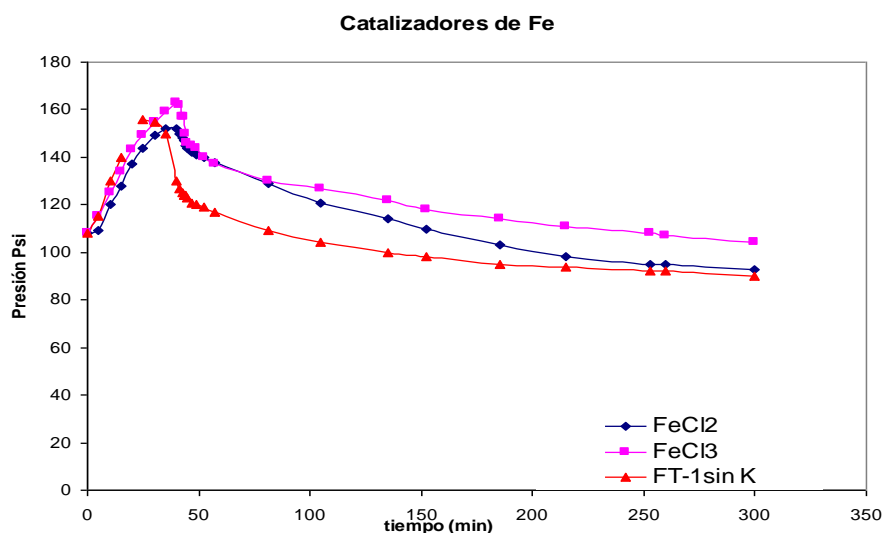
Preparación de la muestra

Polvo en porta muestra de vidrio con cavidad de 2.5cm de diámetro y 0.5mm de profundidad.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Catalizadores de hierro

Los catalizadores de Fe fueron estudiados mediante el reactor Parr, obteniendo los resultados presentados en la gráfica 7. La evaluación de los catalizadores de hierro, como fueron FeCl_2 , FeCl_3 y la combinación de ambos hierros el cual lo denominaremos como FT-1 sin promotor alguno.

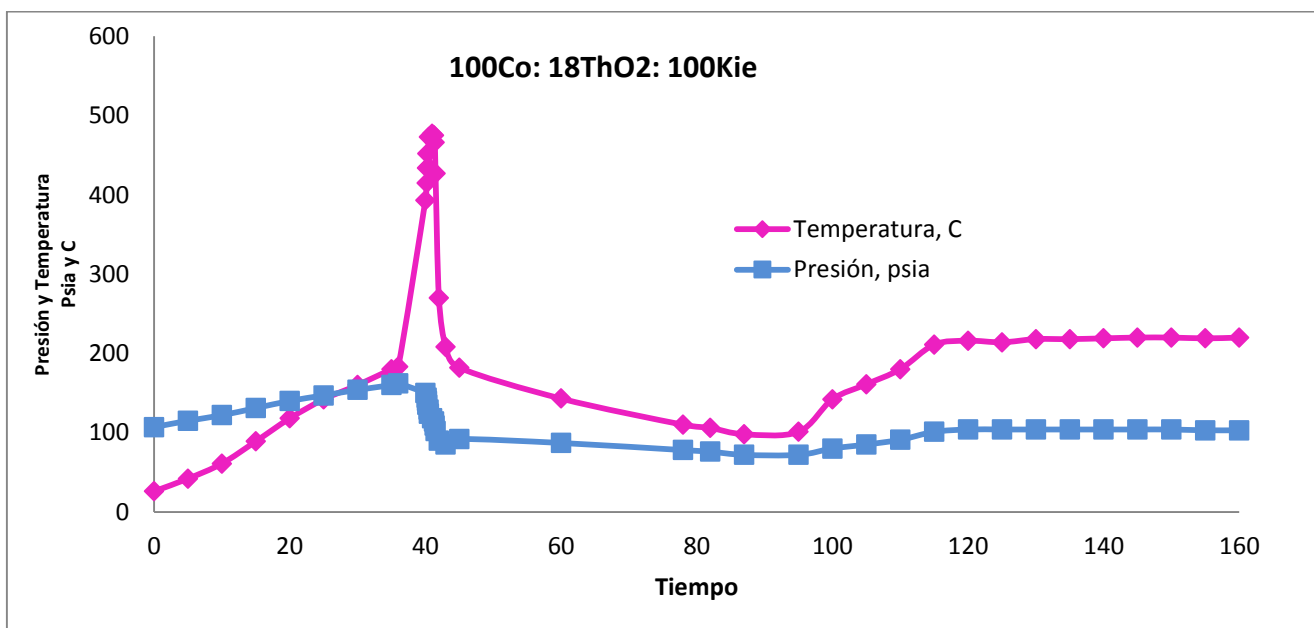


Gráfica 7. Resultados de FeCl_2 , FeCl_3 y la combinación de ambos, analizados en reactor Parr

El catalizador FT-1 ($\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$) presenta una reacción a una presión de 156psia. El FeCl_2 comienza a reaccionar a una presión de 152psia y el FeCl_3 a una presión de 163psia, lo que indica que a menor presión hay una mayor conversión en los reactantes (refiriéndose a la conversión de H_2 y CO), pero al observar los resultados obtenidos en las áreas superficiales aplicados a $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, FeCl_2 y FeCl_3 se observa claramente que el FeCl_3 tiene una mayor área superficial ($168.09 \text{ m}^2/\text{g}$), teniendo por tanto mayor sitios activos pero también con una mayor obstrucción de poros, ya que como se observa en éste caso es el que tiene menor diámetro de poro promedio obtenido (52.87 \AA). El siguiente es el FeCl_2 teniendo un área superficial de $41.97 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 138.88 \AA . El reactivo $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ muestra un área superficial de $102.58 \text{ m}^2/\text{g}$, menor que el FeCl_3 , pero con un diámetro de poro grande (144.62 \AA), lo que nos indica dos fenómenos, primero que la nueva especie

Fe_3O_4 es más reactiva y segundo que la reacción se lleva mejor en los diámetros de poros grande (ver Tabla 3). Esto lo explica Pichler que en la mezcla de los dos estados de oxidación del hierro, se forma una el óxido Fe_3O_4 , lo cual produce una mejor producción de sitios activos. (Pichler H., 1946).

Posteriormente se pusieron a prueba los 13 catalizadores en el reactor Parr con el propósito de obtener la temperatura de inicio de reacción y tener un patrón que será usado en la puesta en marcha de la planta piloto. Este es un método de evaluación rápida de selección de catalizadores, ya que nos brinda información de la conversión de los reactantes en un periodo de tiempo corto. Como se sabe por literatura los catalizadores de cobalto presentan mayor conversión que los de hierro (F. Fischer, H. 1926), de tal manera que se evaluó un catalizador de cobalto, 100Co: 18ThO₂: 100Kieselguhr, usando el kieselguhr como soporte, en el reactor Parr; obteniendo como se muestra en la gráfica 8 el comportamiento con respecto a la presión y temperatura contra el tiempo:

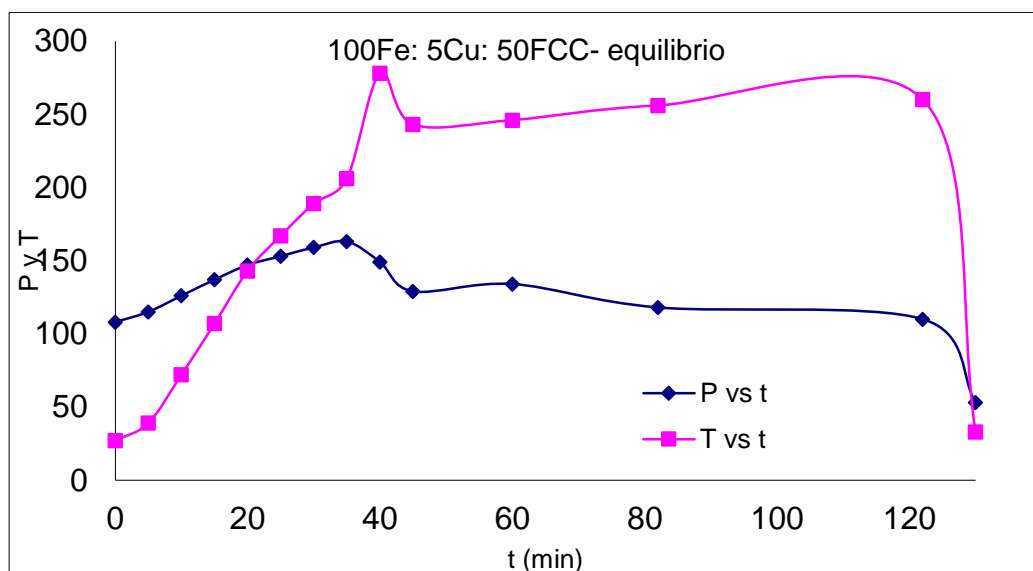


Gráfica 8. Resultado de la evaluación en reactor Parr con cobalto

Se observa claramente un efecto de cambio de temperatura al tiempo de 35min, que nos muestra claramente el inicio de reacción exotérmica que no se observa en los catalizadores de Fe a la temperatura en que comienza la reacción en el catalizador de cobalto. Esta temperatura es de 180°C. Si bien hasta ahora el Fe presenta menor temperatura de reacción en este sistema, el cobalto presenta mayor conversión.

En una prueba con el catalizador de 100Fe: 5Cu: 50FCC- equilibrio, utilizando el FCC como soporte el cual es obtenido cuando los catalizadores reaccionados son desechados y se da una recuperación del soporte. En éste catalizador se agregó el soporte FCC en las sales de hierro y cobre hasta una temperatura de 70°C, posteriormente se agregó el carbonato de sodio para precipitar el hierro.

Se puede observar que el catalizador de hierro tiene un comportamiento muy similar al del 100Co: 18ThO₂: 100Kieselguhr con respecto al cambio de temperatura dada en el reactor Parr, como se muestra en la gráfica 9:



Gráfica 9. Resultado de la evaluación del catalizador de hierro con Kieselguhr en reactor parr

Se puede apreciar que la temperatura en que se inicia un cambio drástico de presión es de 189°C en un tiempo de 30min. Es por ésta razón que se realizan análisis de fluorescencia a éste soporte, con el fin de conocer el reactivo que de éste fenómeno similar al de cobalto, donde muestra una temperatura de inicio de reacción de 180°C. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 4:

Tabla 4. Resultados de fluorescencia realizados a FCC

Compuestos	Catalizador FCC-Equilibrio (%)	Catalizador FCC-Fresco (%)
Al ₂ O ₃	36.3	34.45
SiO ₂	57.53	58.92
P ₂ O ₅	0.55	0.11
SO ₃	0.15	0.87
TiO ₂	0.93	0.84
Fe ₂ O ₃	0.76	0.8
ZnO	0.01	0.01
Ga ₂ O ₃	0.01	0.01
SrO	0.01	0.01
ZrO ₂	0.02	0.02
SnO ₂	0.02	0.02
La ₂ O ₃	2.71	3.27
CeO ₂	0.14	0.18
Pr ₆ O ₁₁	0.13	0.07
Nd ₂ O ₃	0.19	0.18
PbO	0.01	0.01
Bi ₂ O ₃	0.01	0.01
CuO	0.01	-
V₂O₅	0.4	-
CoO	0.01	-
NiO	0.08	-
Nb₂O₅	0.01	-
MoO₃	0.01	-
Cl	-	0.11
Y ₂ O ₃	-	0.01

Según los resultados obtenidos, de los reactivos presentes y ausentes en el FCC fresco en comparación al de equilibrio, el que se encuentra en mayor cantidad es el V₂O₅. Según Wachs con la adición de vanadio se observó que los sistemas tenían mayor actividad (Patente: 4608359, Israel E. Wachs). Por ésta razón se comienza un estudio del V₂O₅ aplicado en pequeñas cantidades en los catalizadores de hierro, ya que con estos catalizadores se pretende observar una mejora en la conversión y en la obtención de hidrocarburos líquidos como lo menciona Wachs.

3.2 Planta piloto

En base en la revisión realizada en el reactor parr, las condiciones experimentales para la planta piloto se pudieron realizar de manera correcta como se menciona en la parte experimental (planta piloto) anteriormente escrito.

En la planta piloto se comenzaron a realizar experimentaciones usando diferentes gramos de catalizador con las mismas condiciones de temperatura (250°C y 20mL CO y 40mL H₂O). Se comenzó usando 1gr de catalizador sin obtener resultados de hidrocarburos líquidos, posteriormente se usaron 5gr de catalizador, observando una producción de hidrocarburos líquidos de 0.05mL. Al incrementar a 10gr se observó un incremento en la obtención de hidrocarburos líquidos de 0.6mL, usando por tal motivo la cantidad de 10gr en todas las posteriores experimentaciones. Éstos resultados son presentados en la tabla 5:

Tabla 5. Resultados en la utilización de diferentes masas de catalizadores

Catalizador	gr Cat.	tiem hr	T °C	HC ml	H ₂ O ml
75Fe⁺²:25Fe⁺³:20Cu	5	17	250	0.1	0.2
75Fe⁺²:25Fe⁺³:20Cu Pretratamiento 60 ml/min de H ₂ por 12hrs a 220°C.	10	17	240	0.6	0.6

3.3 Balance de materia

Para el estudio del balance de masa se ejemplificará con el experimento 100Fe⁺²: 5Cu: 50Ki. Los gases en el proceso de Fischer- Tropsch son CO y H₂, estos gases fueron agregados en una relación 2:1, es decir 40mL/min de H₂ y 20mL/min de CO. La ecuación estequiométrica que se lleva a cabo es la siguiente:



Para conocer exactamente la cantidad de materia que se introdujo en el reactor se tiene que considerar que el CO e H₂ se comportan como gases ideales. De tal manera que la cantidad en gramos de CO introducidos en el reactor, tomando en cuenta 17hrs de reacción, se introdujo 20 mL/min:

$$\left(\frac{20\text{mL}}{\text{min}}\right) * (17\text{hrs}) * \left(\frac{60\text{min}}{1\text{hr}}\right) * \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 20.4\text{L de gas en las 17 hrs de reacción}$$

Mientras que para el caso de H₂ se han agregado 40mL/min, es decir:

$$\left(\frac{40\text{mL}}{\text{min}}\right) * (17\text{hrs}) * \left(\frac{60\text{min}}{1\text{hr}}\right) * \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 40.8\text{L de gas en las 17 hrs de reacción}$$

En total se agregaron teóricamente 60mL/min de CO+ H₂:

$$\left(\frac{60\text{mL}}{\text{min}}\right) * (17\text{hrs}) * \left(\frac{60\text{min}}{1\text{hr}}\right) * \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 61.2\text{L de gas de entrada en las 17hrs de reacción}$$

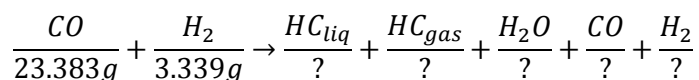
Usando la ley de los gases ideales, PV=nRT, se pueden calcular los gramos de CO, teniendo en cuenta que el CO tiene un peso molecular de 28.01gr/mol:

$$n = \left(\frac{1\text{atm} * 20.4\text{L}}{0.082 \left(\frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{°K} * \text{mol}}\right) (298\text{°K})}\right) \left(28.01 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) = 23.383\text{gr de CO}$$

De igual manera para los gramos de H₂, teniendo en cuenta que el H₂ tiene un peso molecular de 2gr/mol:

$$n = \left(\frac{1\text{atm} * 40.8\text{L}}{0.082 \left(\frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{°K} * \text{mol}}\right) (298\text{°K})}\right) \left(2 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) = 3.339\text{gr de H}_2$$

Por tanto en el caso de CO se agregaron 23.458g y en el caso del H₂ es 3.339g, siendo 26.722g totales de materia prima introducidos en el reactor. Por lo que parte del gas de síntesis, la ecuación estequiometrica queda:



En el caso de los productos, tanto los HC_{liq} y H₂O son fácilmente cuantificados, ya que ellos son capturados y medidos in situ en el condensador. Se obtuvo en esta reacción 0.25 ml de HC_{liq} y 0.5 ml de H₂O. Para transformar los ml en gramos es necesario usar la densidad de los líquidos, consideramos que el hidrocarburo obtenido tiene las características similares a las del diesel, se tomó la densidad de este siendo 0.82 gr/ml, y para el caso del agua de 1gr/ml, por tanto:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = (0.82\text{gr/mL})(0.25\text{mL}) = 0.205\text{gr de HC}_{liq}$$

Y:

$$m = (1\text{gr/mL})(0.5\text{mL}) = 0.5\text{gr de H}_2\text{O}$$

Se conoce que se deben obtener como productos 26.722gr, guiándonos en la ecuación química de la reacción del gas de síntesis, por lo que al restar los HC_{liq} y el H₂O, se tiene un faltante de 26.085gr. Estos mismos gramos se pueden calcular también de la siguiente manera. Una vez que los gases de reacción pasan por el condensador estos atraviesan por un flujómetro donde se puede determinar los ml/min, en este caso 47.62ml/min y calculando se obtiene:

$$\left(\frac{47.62\text{mL}}{\text{min}}\right) * (17\text{hrs}) * \left(\frac{60\text{min}}{1\text{hr}}\right) * \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 48.6\text{L de gas producto en las 17hrs de reacción}$$

Para saber la composición de los HC_{gas}, éstos se caracterizaron por cromatografía de gases. En un equipo específico se cuantifico solamente el % de H₂ por medio de una curva de calibración. En otro solamente se cuantifico el CO al igual que el H₂ por medio de una curva de calibración, en ambos casos se usó un detector de TCD (Detector de conductividad térmica). Para el caso de los 48.6L de HC_{gas}, el 7.83% le corresponde el CO, y el 64.44% al H₂, en litros tendríamos:

$$\frac{48.6\text{L HC}_{gas}}{x = 3.803\text{L CO}} = \frac{100\%}{7.83\%}$$

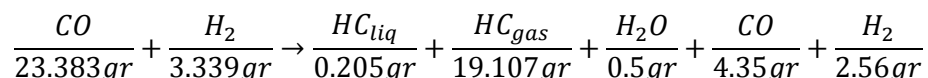
$$\frac{48.6\text{L HC}_{gas}}{x = 31.3\text{L CO}} = \frac{100\%}{64.44\%}$$

Obtenidos los litros y utilizando la ley de los gases se tiene:

$$n = \left(\frac{1\text{atm} * 3.8\text{L}}{0.082 \left(\frac{\text{atm} * \text{L}}{^{\circ}\text{K} * \text{mol}}\right) (298^{\circ}\text{K})}\right) \left(28.01 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) = 4.35\text{gr de CO}$$

$$n = \left(\frac{1\text{atm} * 31.3\text{L}}{0.082 \left(\frac{\text{atm} * \text{L}}{^{\circ}\text{K} * \text{mol}}\right) (298^{\circ}\text{K})}\right) \left(2 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) = 2.56\text{gr de H}_2$$

Por lo que la reacción queda de la siguiente forma:



Por último, la cantidad de HC_{gas} es 19.107gr que es la cantidad necesaria para obtener 26.722gr de materia para realizar el balance de masa.

La caracterización de los HC_{gas} se realizó por cromatografía de gases bajo el método ASTM D1945 y un acople CG-EM. En la Gráfica 10 se muestra el cromatograma obtenido por esta última técnica donde se identifican perfectamente las n-parafinas, y el pico de mayor abundancia es el dióxido de carbono seguido de etano y metano. Podemos observar una mayor concentración de CO_2 , que es un producto no deseado ya que nuestro interés es la formación de hidrocarburos. En la Tabla 6 se encuentran los porcentos áreas y volumen, de estos datos partimos para el cálculo para la cuantificación por gramo de cada compuesto.

Para obtener la $\sum \%vol$, como se conocía de los 48.6L de HC_{gas} el 7.83% le corresponde el CO, y el 64.44% el H_2 , por lo que:

$$\sum \%vol = 100 - (7.83 + 64.44) = 27.73\%vol$$

Para la $\sum Litros$, de los 48.6L de HC_{gas} , 3.803L le corresponde el CO, y 31.3L al H_2 , por lo que los litros totales, restando los HC_{gas} de CO y H_2 , se tiene:

$$48.6litros - (3.803 + 31.3)litros = 13.47litros \text{ restantes de } HC_{gas}$$

Para obtener los litros de cada componente de hidrocarburos gaseosos, se obtiene como sigue:

$$Litros_{c/c} = \frac{\sum litros}{\sum \%volumen} (\%volumen_{c/c})$$

Siendo $(\%volumen_{c/c})$, el porcentaje volumen de cada componente. Y para el cálculo del volumen de cada elemento:

$$\%volumen_{c/c} = \frac{\sum \%vol_{c/c}}{\sum \%área} (\%área_{c/c})$$

De la fórmula de la densidad podemos obtener los gramos de cada elemento:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$m = v * \rho$$

La densidad de cada elemento está dada en g/cm^3 y, se sabe que 1L equivale a $1000cm^3$:

$$g_{c/c} = \rho \left(\frac{1000 \text{cm}^3}{1 \text{L}} \right)$$

Es decir:

$$g_{c/c} = \left(\frac{g}{\text{cm}^3} \right) \left(\frac{1000 \text{cm}^3}{1 \text{L}} \right) (\text{Litros}_{c/c})$$

Usando la ley de los gases ideales, obtenemos los moles de cada elemento:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Pero se necesitan los gramos de cada compuesto, por lo tanto se toma el peso molecular de cada uno de éstos, quedando como sigue:

$$g = \frac{PV}{RT} (PM)$$

Para el cálculo de la pérdida de CO₂, primero se debe conocer los gramos obtenidos de los 3.803L del CO y los 31.3L del H₂:

$$g = \frac{PV}{RT} (PM)$$

$$g_{CO} = \frac{(1 \text{atm}) PM_{CO} (3.803 \text{L})}{\left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (298^\circ \text{K})} = 4.359 \text{gr}$$

$$g_{H_2} = \frac{(1 \text{atm}) PM_{H_2} (31.3 \text{L})}{\left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (298^\circ \text{K})} = 2.562 \text{gr}$$

PM_{CO} : 28.01 g/mol

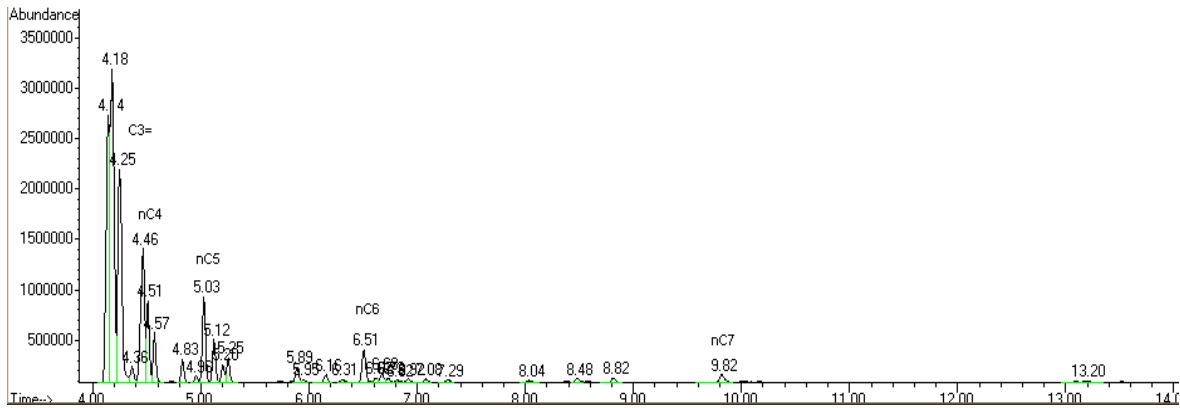
PM_{H_2} : 2 g/mol

Por tanto el cálculo del CO₂ será, tomando en cuenta los 0.25mL de HCl_{liq} y los 0.5mL, es decir 0.205g de HCl_{liq} y 0.5gr de H₂O:

$$CO_2 = (g_{CO} + g_{H_2})_{react} - \left[(g_{CO} + g_{H_2})_{prod} (HCl_{liq} + H_2O) + g_{nC_1} + g_{nC_2} + g_{nC_3} + g_{nC_4} + g_{nC_5} + g_{nC_6} \right]$$

$$CO_2 = 26.722 \text{g} - \left[4.359 \text{g} + 2.562 \text{g} + 0.205_{HCl_{liq}} + 0.5_{H_2O} + g_{nC_1} + g_{nC_2} + g_{nC_3} + g_{nC_4} + g_{nC_5} + g_{nC_6} \right]$$

$$CO_2 = 17.19 \text{gr}$$



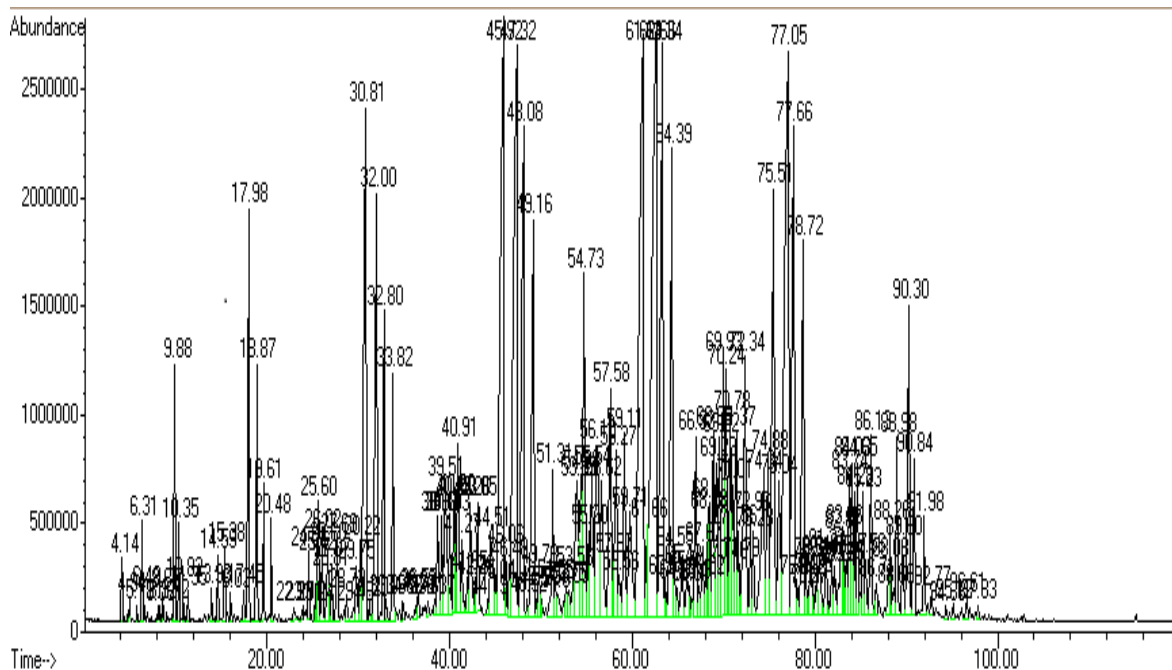
Gráfica 10. Hidrocarburos gas producto Cat 100Fe+2: 5Cu: 50Ki

Tabla 6. Calculo para la cuantificación de los gramos por componente

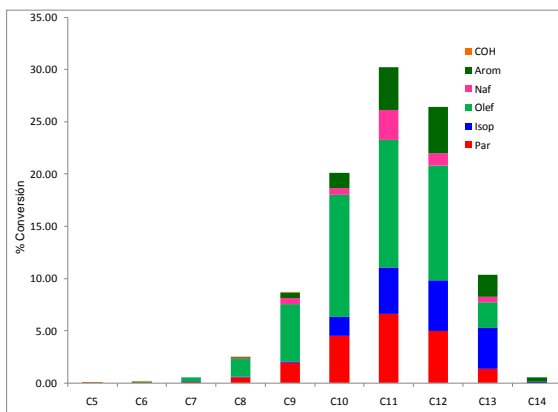
		PM	ρ g/cm ³	% Area _{c/c}	% Vol _{c/c}	Litros _{c/c}	Kg	gr _{c/c}	PV=nRT gr
	CO2	44	0.0016	7.8	24.58	11.94	0.01910	19.10	17.19
CH4	nC1	16.04	0.000717	0.44	1.39	0.67	0.00048	0.48	0.44
C2H6	nC2	30.07	0.001282	0.19	0.60	0.29	0.00037	0.37	0.36
C3H8	nC3	44	0.008	0.32	1.01	0.49	0.00392	3.92	0.88
C4H10	nC4	58.08	0.00252	0.02	0.06	0.03	0.00008	0.08	0.07
C5H12	nC5	72	0.626	0.01	0.03	0.02	0.00958	9.58	0.05
C6H12	nC6	86.3	0.659	0.02	0.06	0.03	0.02017	20.17	0.11
		Σ		8.80	27.73	13.47		53.71	19.10

Coincidiendo por tanto los gramos de HC_{ges} obtenidos en el balance de materia con la ecuación estequiométrica de 19.107gr.

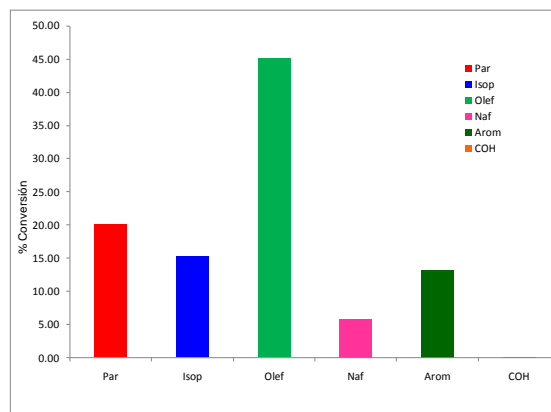
Para los HC_{liq} el cromatograma se identifica perfectamente las parafinas (Gráfica 12) y las olefinas. Bajo estas condiciones se obtiene como combustible una gasolina un poco pesada, ya que la abundancia se encuentra entre C10 y C13, lo malo que predomina las olefinas y en similares conversiones la parafina, isoparafina y aromáticos. Los HC_{liq} contienen también nafténicos y trazas de alcoholes como se observa en la gráfica 11 una vez identificados los picos. Al comparar estos hidrocarburos con una Gasolina Magna esta ultima su mayor contenido se encuentra en isoparafinas>aromaticos>parafinas (58.62, 25.46 y 7.46% peso respectivamente). Mientras que HCl_{liq} su mayor contenido es Olefina>Parafina>isoparafina>Aromaticos (43.21, 18.64, 11.27 y 10.69% área respectivamente). Es claro que esta gasolina es pesada y de bajo octanaje (ver Tabla 7).



Gráfica 11. Hidrocarburos líquidos producto Cat 100Fe+2: 5Cu: 50Ki



a



b

Gráfica 12. a) Distribución de hidrocarburos b) % Conversión por grupo funcional (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftas, aromáticos)

Tabla 7. Comparación entre Gasolina Magna y HCl_{liq} 100Fe⁺²: 5Cu: 50Ki

	Gasolina Magna		HCl _{liq} 100Fe ⁺² : 5Cu: 50Ki
	% Pesos	% Volumen liq.	% Área
Parafinas	7.46	8.51	18.64
Isoparafinas	58.62	61.92	11.27
Olefinas	3.76	4.00	43.21
Naftas	4.35	4.10	5.28
Aromáticos	25.46	21.14	10.69
Pesados	0.17	0.15	10.87
No Identificados	0.19	0.18	.04
Total	100.0	100.00	100.00

La importancia de la experimentación como se comento desde principio, es la obtención de hidrocarburos líquidos, no los gaseosos. Por lo que en futuros resultados solamente se presentarán la distribución de los hidrocarburos y su porcentaje de conversión de los grupos funcionales, así como el porcentaje de conversión de HCl_{liq}.

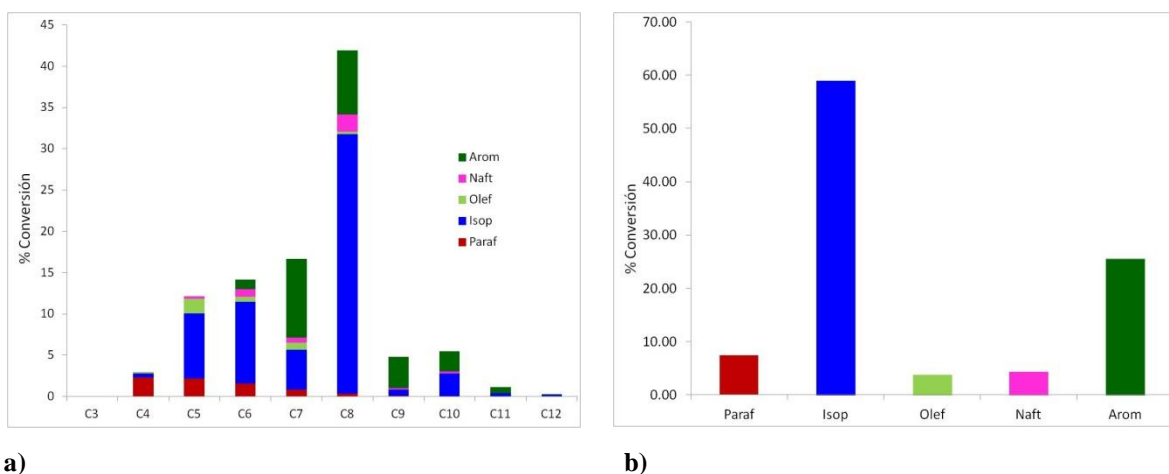
3.4 Estudio en los catalizadores comerciales

Antes de entrar a detalle sobre los resultados obtenidos en nuestra experimentación debemos tener presente los componentes típicos de una gasolina comercial. Los resultados cromatográficos obtenidos de la gasolina Premium están mostrados en la tabla 8:

Tabla 8. Resultados cromatográficos obtenidos de una gasolina comercial

	Parafinas		Isoparafinas		Olefinas		Naftenos		Aromáticos	
	%Peso	% Vol. Liq.	%Peso	% Vol. Liq.	%Peso	% Vol. Liq.	%Peso	% Vol. Liq.	%Peso	% Vol. Liq.
C1	0	0								
C2	0	0								
C3	0.03	0.05	0	0	0	0				
C4	2.28	2.81	0.53	0.68	0.2	0.24				
C5	2.19	2.5	7.86	9.07	1.8	1.96	0.27	0.26		
C6	1.58	1.72	9.89	10.81	0.6	0.64	0.92	0.87	1.19	0.97
C7	0.86	0.91	4.82	5.06	0.84	0.86	0.62	0.58	9.53	7.88
C8	0.35	0.36	31.39	32.23	0.31	0.31	2.1	2	7.77	6.42
C9	0.1	0.1	0.73	0.73	0	0	0.19	0.17	3.78	3.13
C10	0.03	0.03	2.78	2.74	0	0	0.25	0.22	2.43	2.1
C11	0.02	0.02	0.39	0.37	0	0	0	0	0.76	0.62
C12	0.01	0.01	0.24	0.23	0	0	0	0	0.01	0.01
Total	7.45	8.51	58.63	61.92	3.75	4.01	4.35	4.1	25.47	21.13

Podemos observar claramente que la mayor proporción obtenida son las isoparafinas, seguida de los aromáticos, parafinas, olefinas y naftas (Gráfica 13). Por tanto, en el análisis siguiente de los catalizadores utilizados, también se observará la distribución de la obtención de los hidrocarburos líquidos en cuanto a los PIONA.



Gráfica 13. Gasolina Premium a) Distribución de hidrocarburos b) % Conversión por grupo funcional

A continuación se hablará de los resultados de los catalizadores comerciales de hierro. Los resultados en la obtención de los hidrocarburos líquidos en los catalizadores comerciales de hierro y cobalto, son presentados a continuación en la tabla 9:

Tabla 9. Catalizadores comerciales

Catalizador	gr cat	t hr	T °C	HC mL	Distribución de HC	Grupo funcional %
75Fe⁺²: 25Fe⁺³: 20Cu	10	19	235	0.2		
100Fe⁺²: 5Cu: 50Ki	5.58	17	265	0.25		
100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu	10	21	235	0.35		
100Co: 18ThO2: 100Ki	3.5	24	235	1.25		

En la tabla 9 se puede observar que los resultados obtenidos en los porcentajes de PIONA, son diferentes en cada catalizador. Para su estudio más detallado en cada catalizador también se observarán los resultados en los análisis de rayos X. El catalizador que mayor producción de hidrocarburos líquidos se obtiene por gramo de catalizador es el de 100Co: 18ThO₂: 100Kie (0.36 ml HC/gr de cat.), confirmando que el Co (cobalto) es más activo que el Fe (hierro). Pichler y Meyer (Pichler H. y Merkel H., 1950) habían observado que la combinación de hierros como el catalizador 75Fe⁺²: 25Fe⁺³: 20Cu se hace una mejor

producción de hidrocarburos, éste catalizador se prepara de la combinación de sales férricas y ferrosas, observándose en nuestros resultados una mejor producción de olefinas, seguida por las parafinas, isoparafinas, naftas y aromáticos (0.02 ml de HC/gr de cat.). En los resultados de la medición del área superficial (tabla 2) de éste catalizador se observa que se tiene $92.73\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.21\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 94.24Å de diámetro de poro, por lo que también estos datos explican la poca producción de hidrocarburos líquidos, es decir de 0.2mL , en comparación con los catalizadores siguientes.

En nuestras experimentaciones se observaron mejores resultados en los catalizadores de $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 50\text{Ki}$ y $100\text{Fe}:50\text{ FccEq } 500^\circ\text{C Sal}: 5\text{Cu}$ (0.04 ml de HC/gr de cat.) donde no hay combinación de sales férricas, siendo el catalizador $100\text{Fe}:50\text{ FccEq } 500^\circ\text{C Sal}: 5\text{Cu}$ una innovación de este estudio. También observamos que no hay un claro efecto de la conversión de CO en función del área superficial del catalizador, tal como se observa en la Tabla 2.

En el catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 50\text{Ki}$ se observa una producción de 0.25mL de hidrocarburos y relacionando esto con el área superficial encontrada en la tabla 2, se observa que se tiene $77.26\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.21\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 109.91Å de diámetro de poro, por lo que en comparación del catalizador anterior ($75\text{Fe}^{+2}: 25\text{Fe}^{+3}: 20\text{Cu}$), el diámetro de poro incrementa en el catalizador de $100\text{Fe}:50\text{ FccEq } 500^\circ\text{C Sal}: 5\text{Cu}$, obteniendo mejor producción de hidrocarburos líquidos (0.25mL). Se comprueba también que con catalizadores que contienen cobre, mejores resultados son obtenidos por el pre tratamiento con el gas de síntesis a presión atmosférica (Pichler H. y Merkel H., 1950). Se obtuvieron basándose en la gráfica de PIONA una mejor producción de oleina, seguida por la parafina, isoparafina, aromáticos y naftas.

En la tabla de distribución de PIONA podemos ver que para el catalizador $100\text{Fe}:50\text{ FccEq } 500^\circ\text{C Sal}: 5\text{Cu}$ hay una disminución de producción de parafinas y aumento en la producción de aromáticos en comparación del catalizador donde se usaron la combinación de hierros, es decir que el catalizador $100\text{Fe}:50\text{ FccEq } 500^\circ\text{C Sal}: 5\text{Cu}$ da productos semejantes a la composición de la gasolina Premium, donde los principales productos son las isoparafinas y los aromáticos, en nuestro catalizador nuestro principales productos son las isoparafinas seguido de parafinas y aromáticos, esto es consecuencia principalmente del catalizador residual $\text{FccEq } 500^\circ\text{C}$, el cual se usó como soporte y fue calcinado a 500°C por

4 horas, mientras que los demás catalizadores de hierro que mantienen las mismas características de la composición, los catalizadores $75\text{Fe}^{+2}: 25\text{Fe}^{+3}: 20\text{Cu}$ y $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 50\text{Ki}$ su principal compuesto son las olefinas seguida de parafinas e isoparafinas, esto es perjudicial debido a que las olefinas son generadores de gomas en las gasolinas. Con éste catalizador se obtuvo 0.35mL de hidrocarburos líquidos, más que los catalizadores de hierro comerciales estudiados con anterioridad. En la tabla 2 podemos observar que tiene $118.19\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.24\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y de diámetro de poro de 82.66Å , incrementándose como se observa el área superficial, comprobando que el soporte tiene efecto en la dispersión, incrementando también la producción de hidrocarburos líquidos a 0.35mL.

Por último con el catalizador $100\text{Co}: 18\text{ThO}_2: 100\text{Kie}$ se observa una mejor producción de parafinas, seguida de las olefinas, isoparafinas y una mínima cantidad de naftas, comprobando la teoría de Fischer (F. Fischer, H. 1926), donde nos dice que el cobalto da una mejor producción de hidrocarburos alifáticos en comparación con el hierro.

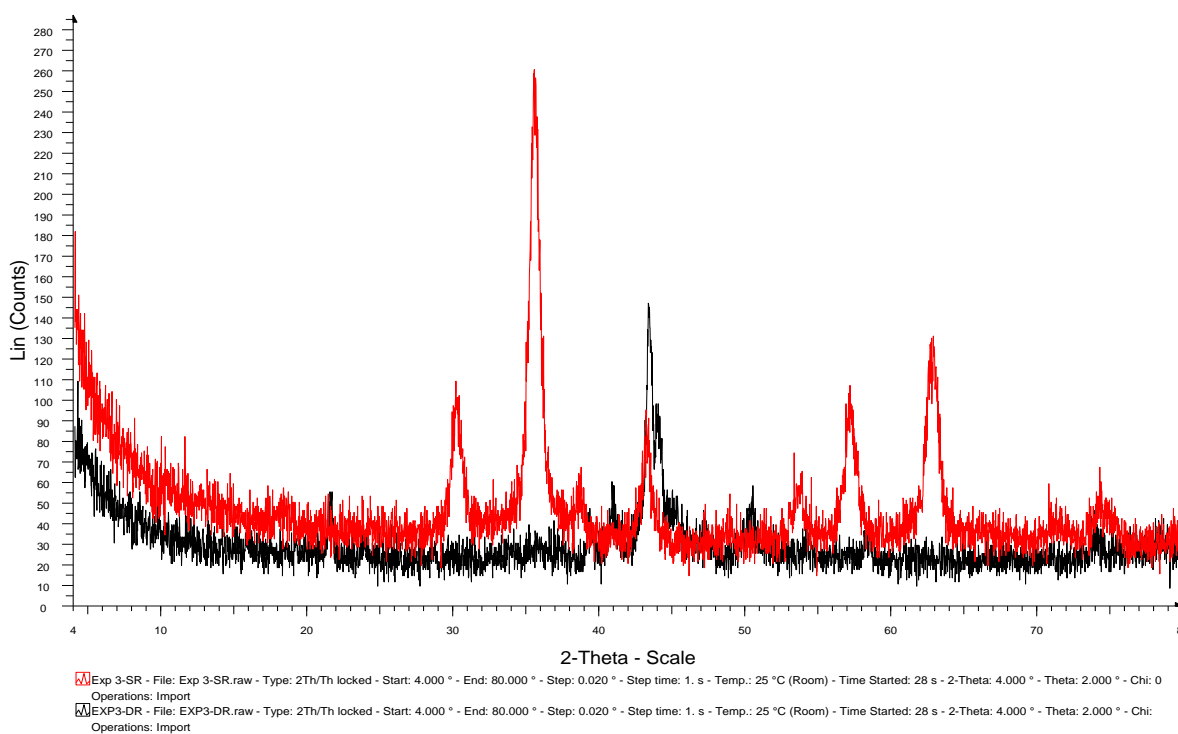
En la tabla 7 también se observa que los gramos usados en la reacción de hierro, hierro-kieselguhr y cobalto-kieselguhr son diferentes. Esto se puede explicar con la simple razón de que el kieselguhr tiende a ser más poroso, por lo cual ocupa más volumen y por tanto se ocupan menos gramos aplicados en el reactor de planta piloto. En este catalizador se observa una excelente producción de hidrocarburos de 1.25mL y en la gráfica de área superficial se observa que se tiene $71.68\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.308\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 171.91Å de diámetro de poro. Al incrementar el diámetro de poro en éste catalizador, incrementa el espacio de reacción, explicando la mejora de producción de hidrocarburos.

Comparando éstos resultados obtenidos se observa que en comparación con el catalizador de hierro y cobalto, es mejor el catalizador de hierro en cuanto a hidrocarburos obtenidos, ya que el hierro tiene mayor producción de isoparafinas. Como se mencionó antes, estudios previos se realizan al catalizador para analizar la composición de catalizador antes y después de reaccionar, en nuestro caso se usó Rayos X.

3.5 Rayos X

Se conoce que el hierro al ser usado como catalizador, se transforma en una mezcla compleja de óxidos de hierro y carburos de hierro, así como cambios de fase y cambios morfológicos ocasionados por la activación y reacción del catalizador lo que afecta al catalizador en su actividad catalítica (G.B. Raupp, 1979; J.A. Amelese, 1978; C.N. Satterfield, R.T, 1986; J.W. Niemantsverdriet, 1981). Para conocer las fases por las que pasa el catalizador de hierro se realizaron pruebas de rayos X a los catalizadores antes y después de reaccionar, con lo que nos daremos una idea del comportamiento y cambios que tiene el catalizador durante su proceso de reacción.

Los resultados obtenidos por medio de los rayos X en estos catalizadores son mostrados en la gráfica 14:

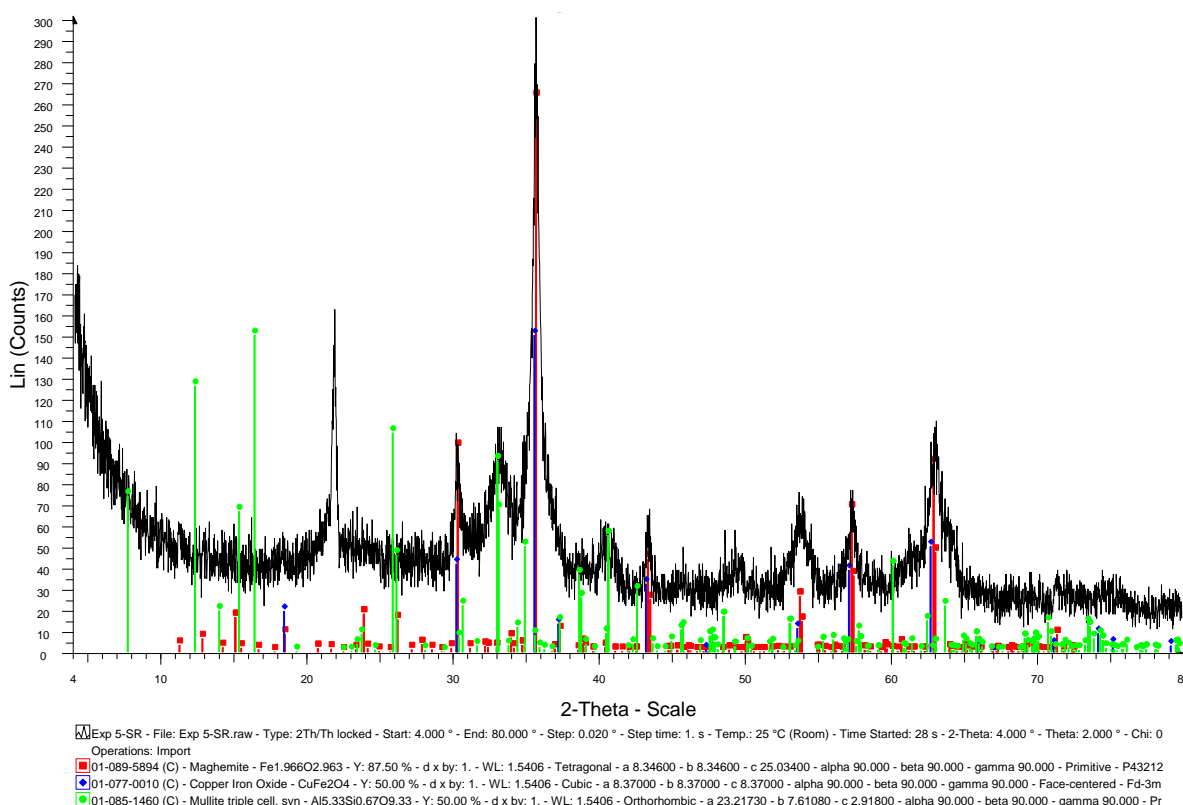


Gráfica 14. Resultados de rayos X del catalizador 75Fe+2: 25Fe+3: 20Cu

Se observa claramente el cambio de distribución en color rojo cuando el catalizador aún no es puesto a reaccionar, mientras que el del color negro es el comportamiento del catalizador cuando ya fue puesto en reacción. Los elementos encontrados antes de reaccionar son

magnetita ($\text{Fe}_{1.966} \text{O}_{2.963}$) y óxido de hierro (Fe_3O_4) y óxido de hierro cobre CuFe_2O_4 . En el catalizador después de reaccionar tiene un cambio de estructura formándose Cu metálico, trazas de carburo de hierro Fe_7C_3 , vainita Fe_3C y permanece la magnetita.

En el caso de 100Fe^{+2} : 5Cu : 50Ki como era de esperarse, tiene los mismos compuestos que el anterior catalizador, pero con bandas adicionales producto del soporte kieselguhr. Los resultados se muestran en la gráfica 15:

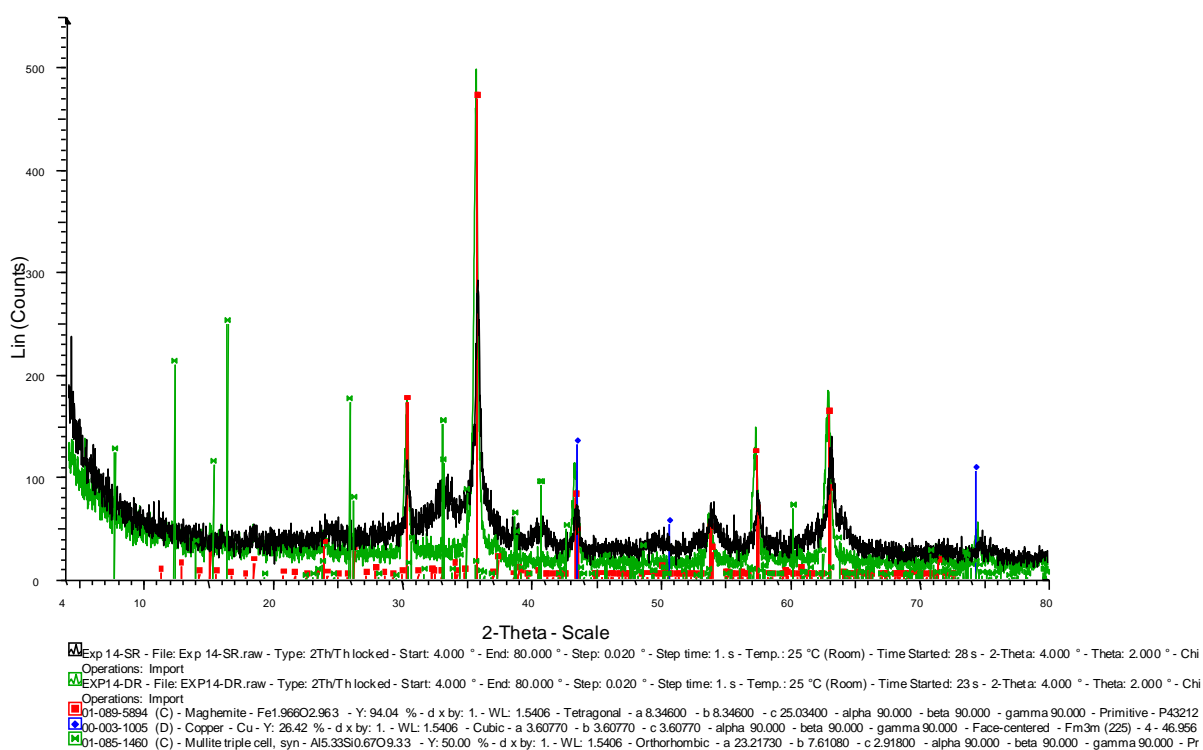


Gráfica 15. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe^{+2} : 5Cu : 50Ki

100Fe^{+2} : 5Cu : 50Ki

Se comprueba que el catalizador al momento de reaccionar con el gas de síntesis existe una buena producción de hidrocarburos aun cuando el contenido de hierro disminuye por la adición de Kieselgurhy se mantiene la producción de hidrocarburos al igual que el catalizador 75Fe^{+2} : 25Fe^{+3} : 20Cu , lo que demuestra que el soporte contribuye a la dispersión metálica y favorece la reacción (J. P. Reymond, 1982).

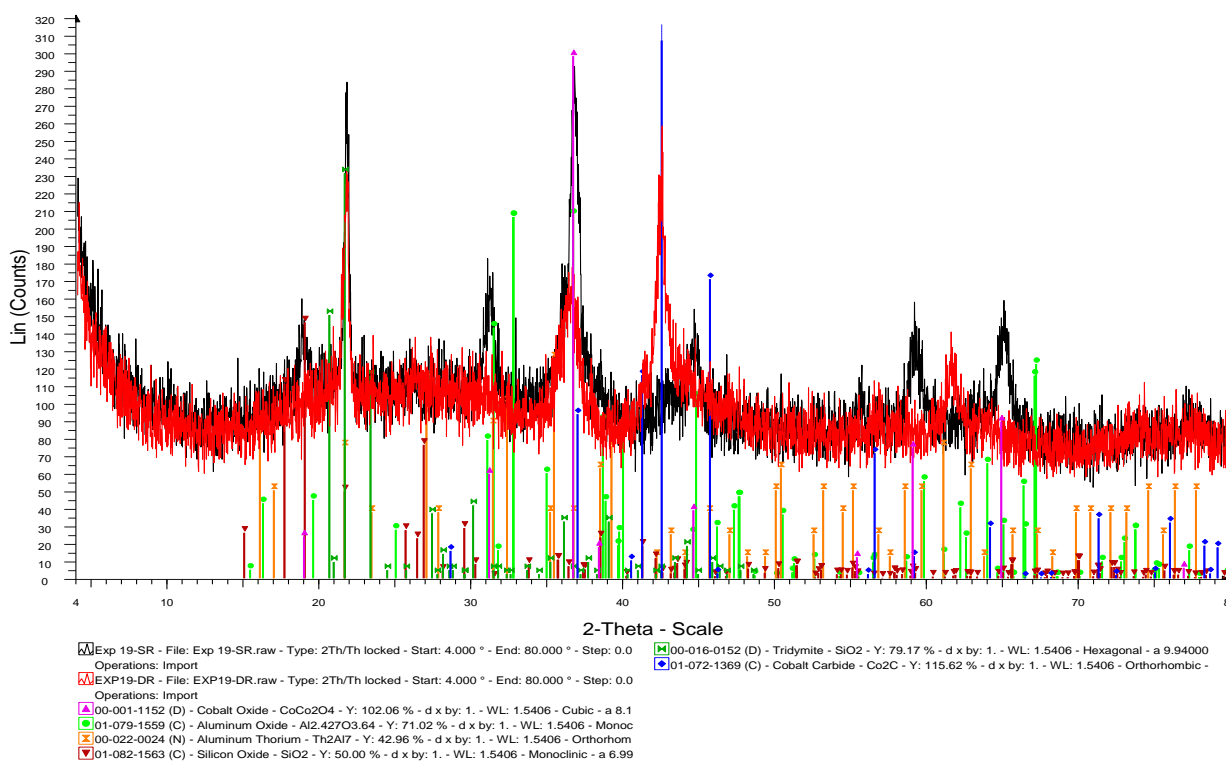
El catalizador 100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu presenta mayor formación de hidrocarburos que los catalizadores anteriores, la explicación es que la adición de FCC Eq 500°C es un catalizador gastado de una Planta Catalítica de una refinería, estos catalizadores tienen una composición, Tabla 4, donde la mayor composición es SiO₂, Al₂O₃ y La₂O₃, estos por revisión bibliográfica no presentan actividad catalítica, pero es de notarse la presencia de vanadio, el cual si tiene un efecto de promotor. El estudio de rayos X muestra lo siguiente en la gráfica 16:



Gráfica 16. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu

Se observa en negro el catalizador sin reaccionar y en verde el catalizador después de ser puesto a reaccionar. Observamos los puntos rojos que nos identifican la magnetita dentro del catalizador sin reaccionar, así como también se identifica el cobre en azul y bandas relacionadas con el kieselguhr de Al₂O₃ y SiO₂. Se observa que no existe cambios estructurales después de reaccionar, simplemente se agudizan bandas en el espectro después de reaccionar.

El catalizador 100Co: 18ThO₂: 100Ki, como era de esperarse es el que mayor conversión de hidrocarburos se obtuvo con 0.35mL/gr de cat. El espectro de rayos X muestra de color negro el catalizador sin reaccionar y en rojo el catalizador después de ser puesto a reaccionar. Se observa en tono lila el óxido de cobalto, Co₂O₄ en el catalizador sin reaccionar en verde claro el óxido de aluminio Al_{2,427}O_{3,64}, aluminio de torio Th₂Al₇ en color naranja y el óxido de silicio SiO₂. En el catalizador después de reaccionar se encuentra el carburo de cobalto Co₂C, la tridimita SiO₂, aluminio de torio Th₂Al₇, se mantiene el óxido de cobalto y desaparece el óxido de aluminio. Con este catalizador de cobalto- kieselguhr podemos observar que el kieselguhr al igual que en el caso de hierro ayuda a dispersar al cobalto por lo que da una buena producción de hidrocarburos a pesar de llevar a cabo la reacción con menos catalizador. El espectro es mostrado a continuación en la gráfica 17:



Gráfica 17. Resultados de rayos X del catalizador 100Co: 18ThO₂: 100Kie

100Co: 18ThO₂: 100Kie

Con los datos obtenidos con anterioridad se puede comprobar la teoría que con los catalizadores de cobalto se puede obtener una mejor producción de hidrocarburos líquidos,

denotando que la formación de carburos durante la reacción, tanto de hierro como de cobalto, es necesaria para una mejor producción de hidrocarburos. El soporte utilizado, kieselguhr, ayuda a una mejor dispersión de metal en los catalizadores. Por otra parte con el soporte utilizado, FCC, se obtienen productos más cercanos a una gasolina comercial, es decir isoparafinas seguido de parafinas y aromáticos, mientras que los demás catalizadores de hierro como 75Fe⁺²: 25Fe⁺³: 20Cu y 100Fe⁺²: 5Cu: 50Ki su principal compuesto son las olefinas seguida de parafinas e isoparafinas, generando como se mencionó con anterioridad gomas en las gasolinas.

Como se observó en la experimentación usando el FCC como soporte en los catalizadores de hierro se obtiene una buena producción de hidrocarburos líquidos, es por ésta razón que se realizó un análisis de fluorescencia presentado en la tabla 4, denotando que el plus para una mejor producción de hidrocarburos líquidos es el vanadio. Éste descubrimiento se puso a prueba, por lo que se realizaron experimentos con pequeñas cantidades de vanadio puestas en reacción con el hierro. Estos estudios son mencionados a continuación.

3.6 Catalizadores promovidos con vanadio

Debido a la excelente producción de hidrocarburos líquidos presentados en el catalizador 100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu usando como soporte el catalizador gastado de FCC, el cual se observó que el vanadio funciona como promotor, se realizaron estudios para lograr un nuevo catalizador en base a los catalizadores comerciales de hierro, pero ésta vez agregando cantidades de vanadio. Los resultados y proporciones agregadas al catalizador de hierro son presentados en la tabla 10.

Tabla 10. Catalizadores afectados con vanadio

Catalizador	gr cat	t hr	T °C	HC mL	Distribución de HC	Grupo funcional %
100Fe ⁺² : 5Cu: 1V ₂ O ₅	10	21	235	1.0		
100Fe ⁺² : 5Cu: 2.83V ₂ O ₅	10	24	235	0.25		
100Fe ⁺² : 5Cu: 14.4 V ₂ O ₅	10	24	235	0.1		
100Fe ⁺² : 5Cu: 56V ₂ O ₅	10	24	270	0.6		
100Fe ⁺² : 100V ₂ O ₅ : 5Cu	10	24	230	0.4		
100V ₂ O ₅ : 25Fe ⁺² : 5Cu:	10	21	200	0		
100V ₂ O ₅ : 5Fe ⁺² : 5Cu:	10	24	250	0		
100V ₂ O ₅ : 1Fe ⁺² : 5Cu:	10	24	220	0		

La distribución de PIONA en el catalizador de 100Fe^{+2} : 5Cu : $1\text{V}_2\text{O}_5$ tiene un mayor porcentaje de parafinas, seguidas por las isoparafinas, oleínas, naftas y aromáticos. Observamos que la producción de hidrocarburos líquidos es de 1mL con resultados de área superficial de $106.60\text{m}^2/\text{g}$, $0.37\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 139.97Å de diámetro de poro. En comparación a los catalizadores posteriores de vanadio, es el que tiene mayor diámetro de poro, teniendo mejor reacción en el catalizador.

En el catalizador de 100Fe^{+2} : 5Cu : $2.83\text{V}_2\text{O}_5$ se observa una menor producción de hidrocarburos líquidos y un comportamiento similar en el porcentaje de PIONA en comparación con el catalizador anterior de 100Fe^{+2} : 5Cu : $1\text{V}_2\text{O}_5$. Los resultados de área superficial nos muestran $108.40\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.35\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 129.20Å de diámetro de poro teniendo una producción de 0.25mL de hidrocarburos líquidos. Esto se explica al haber una disminución del diámetro de poro en comparación con el de 1 por ciento de vanadio que tuvo mayor producción de hidrocarburos líquidos.

La producción de hidrocarburos líquidos en el catalizador 100Fe^{+2} : 5Cu : $14.4\text{V}_2\text{O}_5$ disminuye aún más al catalizador anterior de 100Fe^{+2} : 5Cu : $2.83\text{V}_2\text{O}_5$. La gráfica PIONA se muestra totalmente diferente a los catalizadores de vanadio anteriores. Encontramos una mejor producción de isoparafinas, seguida por los aromáticos, parafinas y naftas. En los resultados de área superficial se muestra una obtención de $122.07\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $0.37\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 122.80Å de diámetro de poro. Se observa de igual manera una disminución en el diámetro de poro, por lo que se obtiene de igual manera menos hidrocarburos líquidos (0.1mL). Pero a pesar de esto es el catalizador que muestra una mejor comparación de hidrocarburos obtenidos a los de la gasolina comercial, es decir de mas isoparafinas y aromáticos.

El catalizador 100Fe^{+2} : 5Cu : $56\text{V}_2\text{O}_5$ tiene una producción excelente de hidrocarburos líquidos y la distribución de PIONA presenta una buena producción de isoparafinas, parafinas y naftas. El área superficial muestra $63.01\text{m}^2/\text{g}$, $0.18\text{cc}/\text{g}$ de volumen de poro y 119.05Å de diámetro de poro. La producción de hidrocarburos mostro 0.6mL de producto. También observamos que para obtener una reacción la temperatura se tuvo que elevar a 270°C . A pesar de tener menor área superficial, menor volumen de poro y menor diámetro de poro, la estructura de la molécula es más estable, lo cual se observa posteriormente en los resultados de rayos X antes y después de reaccionar por lo que se obtienen mejores

resultados, también tomando en cuenta que se comporta más como una gasolina comercial Premium por su buena generación de isoparafinas.

A concentraciones bajas de hierro y altas de V_2O_5 , no se obtuvo la producción de hidrocarburos líquidos, a pesar de un aumento de temperatura, esto es probable a que ocurre una disminución del contenido metálico de hierro, que es el causante de la conversión de síntesis.

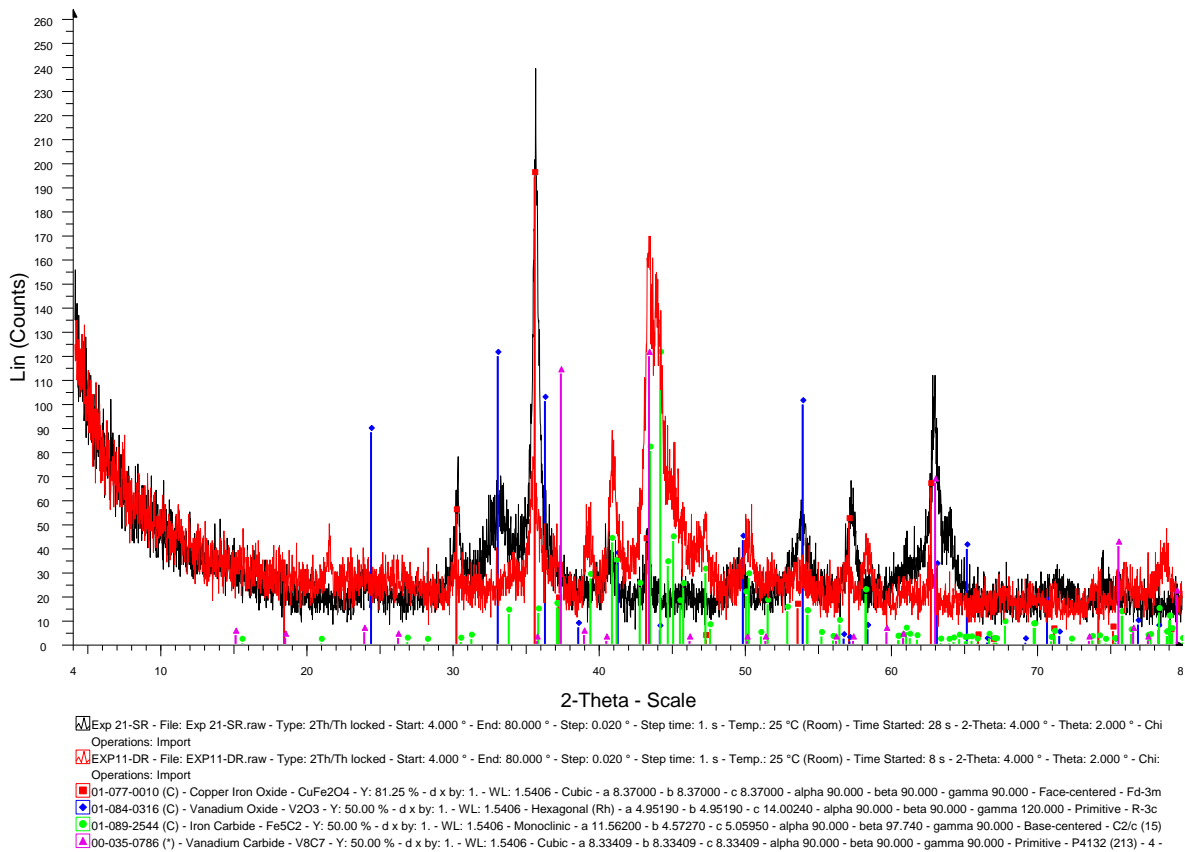
En general podemos observar que la mayor conversión de hidrocarburos se da en catalizadores con contenido metálico con 1% de V_2O_5 , es decir con contenido de 1ml/gr de catalizador, por otra parte la distribución de hidrocarburos con concentración de 1% a 2.8% de V_2O_5 se da aproximadamente de C_6 a C_{29} , obteniéndose concentraciones en parafinas, isoparafinas, olefinas y trazas de nafténicos.

En el caso del catalizador con 14.4% baja la distribución de hidrocarburos de C_7 a C_{25} , es decir a 0.1ml/gr catalizador y los grupos funcionales cambian aumentando la concentración de isoparafinas, aromáticos, parafinas y olefinas. Conforme aumenta el contenido metálico de V_2O_5 ($100Fe^{+2}$: $100V_2O_5$: $5Cu$) se mantiene la distribución de hidrocarburos de C_7 a C_{27} , pero cambian los grupos funcionales, reforzando el análisis de que las concentraciones bajas de V_2O_5 da mayores concentraciones de isoparafinas y parafinas con concentraciones bajas de olefinas, las cuales son formadores de gomas.

Para comprender mejor el comportamiento de la estructura de los catalizadores antes y después de reaccionar se realizaron estudios de Rayos X, mostrando los resultados de cada catalizador a continuación.

3.7 Rayos X usando Vanadio

En el catalizador $100Fe^{+2}$: $5Cu$: $1V_2O_5$ observamos que antes de reaccionar el catalizador, ubicado de color negro, se encuentran presentes el óxido de vanadio, V_2O_5 , y el $CuFe_2O_4$. Cuando ocurre la reacción, los productos encontrados son, en la parte roja de la gráfica 18, el carburo de hierro Fe_5C_2 y el carburo de vanadio, V_8C_7 .

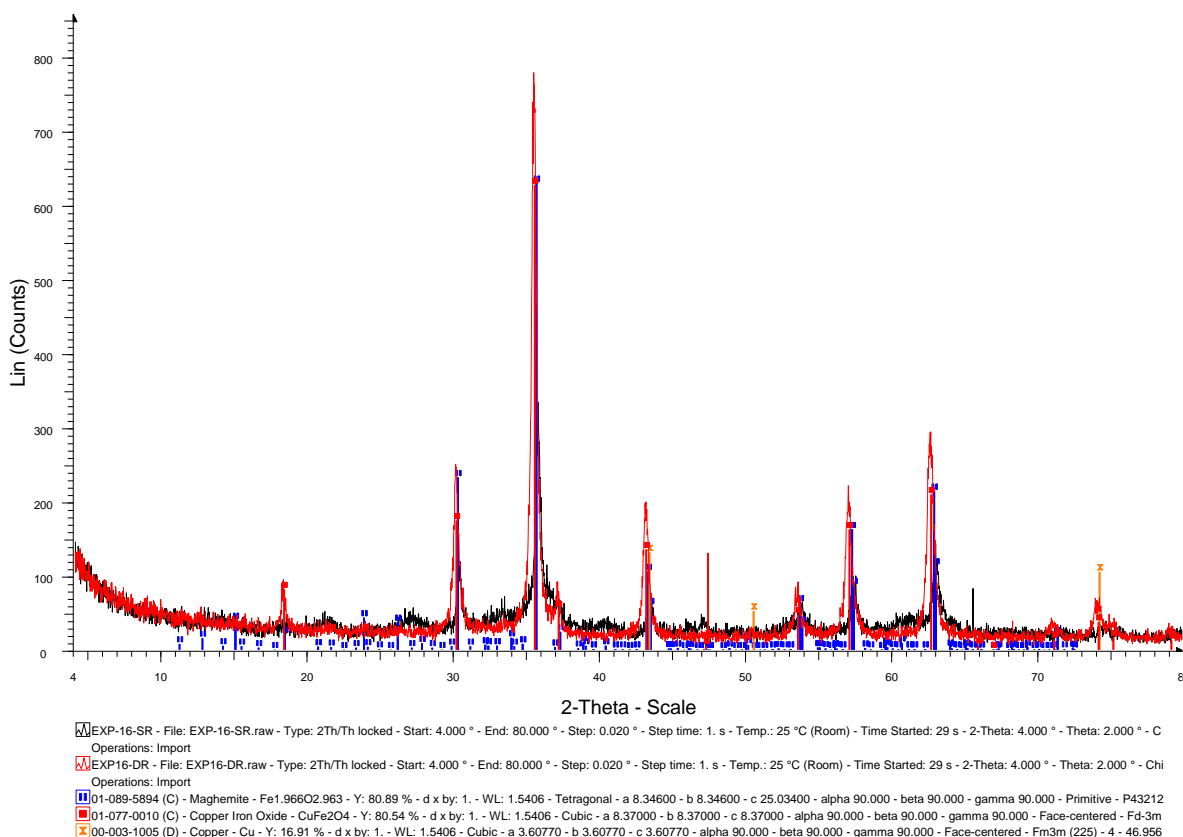


Gráfica 18. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe+2: 5Cu: 1V2O5

100Fe+2: 5Cu: 1V2O5

La producción de hidrocarburos se incrementa en éste catalizador, comprobando que sí existe una mejoría en la obtención de hidrocarburos líquidos con el V₂O₅(Patente 4861747, Israel E. Wachs) a comparación de los catalizadores comerciales, también gracias a la generación de carburos de hierro y vanadio.

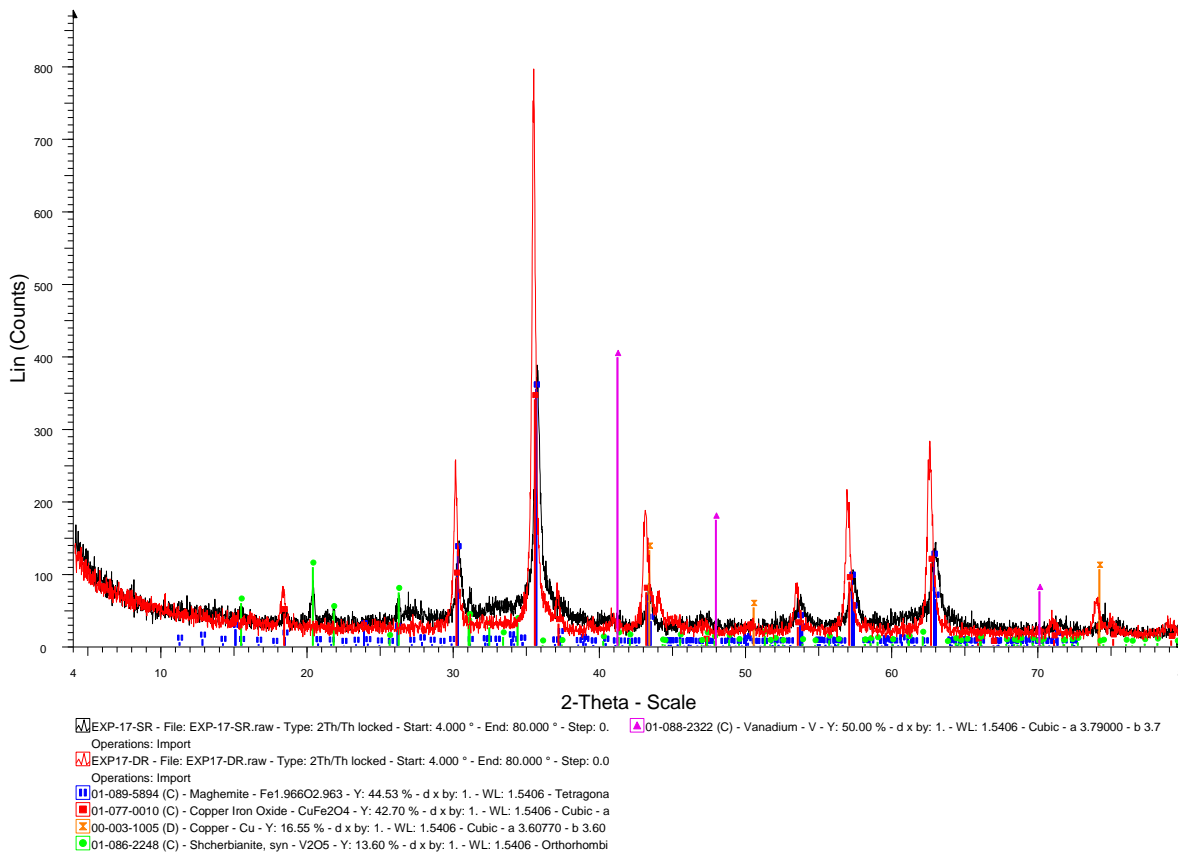
En los resultados de rayos X del catalizador 100Fe^{+2} : 5Cu : $2.83\text{V}_2\text{O}_5$ se observa el catalizador sin reaccionar en color negro y el catalizador después de reaccionar en color rojo mostrados en la gráfica 19:



Gráfica 19. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe^{+2} : 5Cu : $2.83\text{V}_2\text{O}_5$

Los compuestos encontrados antes de reaccionar son la hematita ($\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$), el CuFe_2O_4 , el óxido de vanadio, V_2O_5 y cobre. Después de la reacción encontramos a las mismas especies sin el V_2O_5 . Podemos observar en la gráfica que el catalizador no tiene un gran cambio, solo el consumo del óxido de vanadio, y se encuentra más estable a los catalizadores comerciales, ya que como se observa en la sobreposición de ambos resultados del catalizador sin reaccionar y después de reaccionar no cambian notablemente su estructura, más bien permanece.

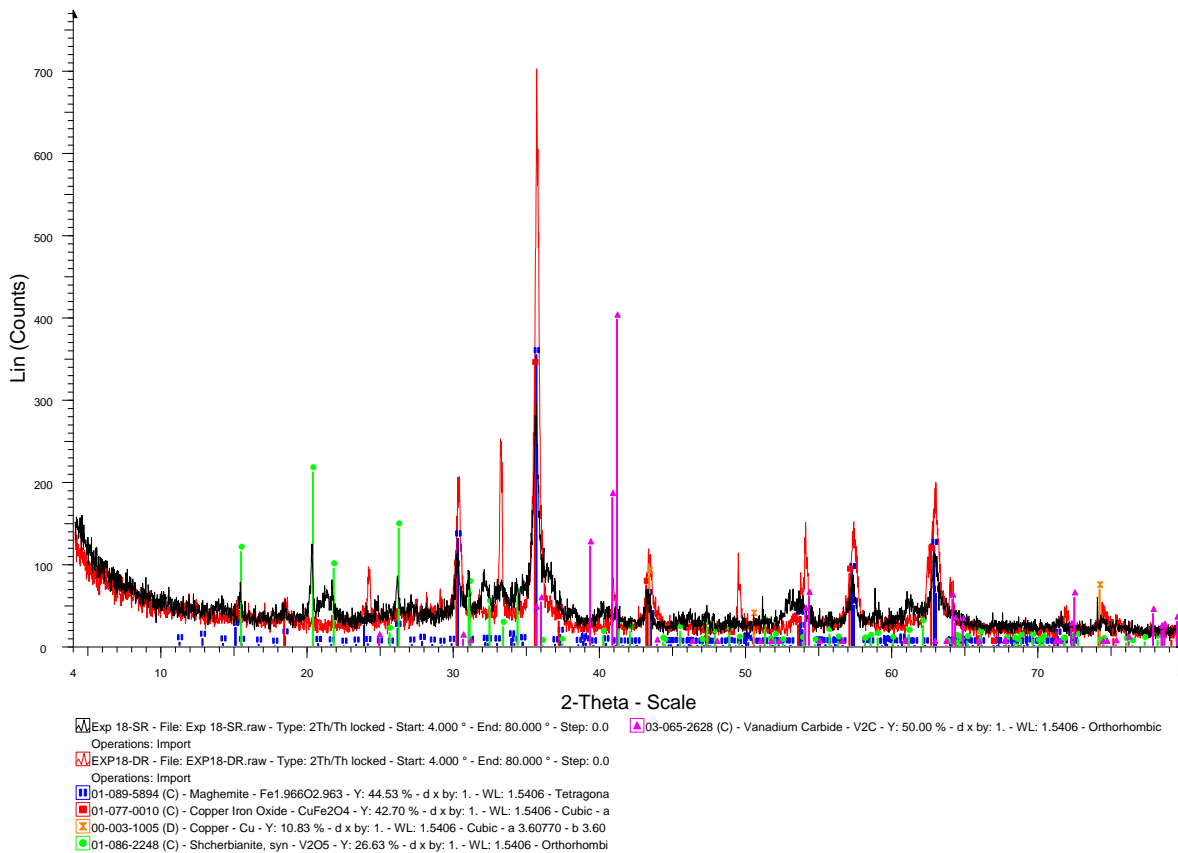
En el catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 14.4 \text{V}_2\text{O}_5$ se observa que al sobreponer el catalizador antes de reaccionar y después de reaccionar es muy similar el comportamiento de las bandas, por lo que es más estable. Esto es mostrado en la gráfica 20:



Gráfica 20. Resultados de rayos X del catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 14.4 \text{V}_2\text{O}_5$

Los reactivos encontrados antes de reaccionar son la hematita ($\text{Fe}_{1.966} \text{O}_{2.963}$), el CuFe_2O_4 , el óxido de vanadio, V_2O_5 y cobre. Después de reaccionar tenemos a las mismas especies sin el V_2O_5 .

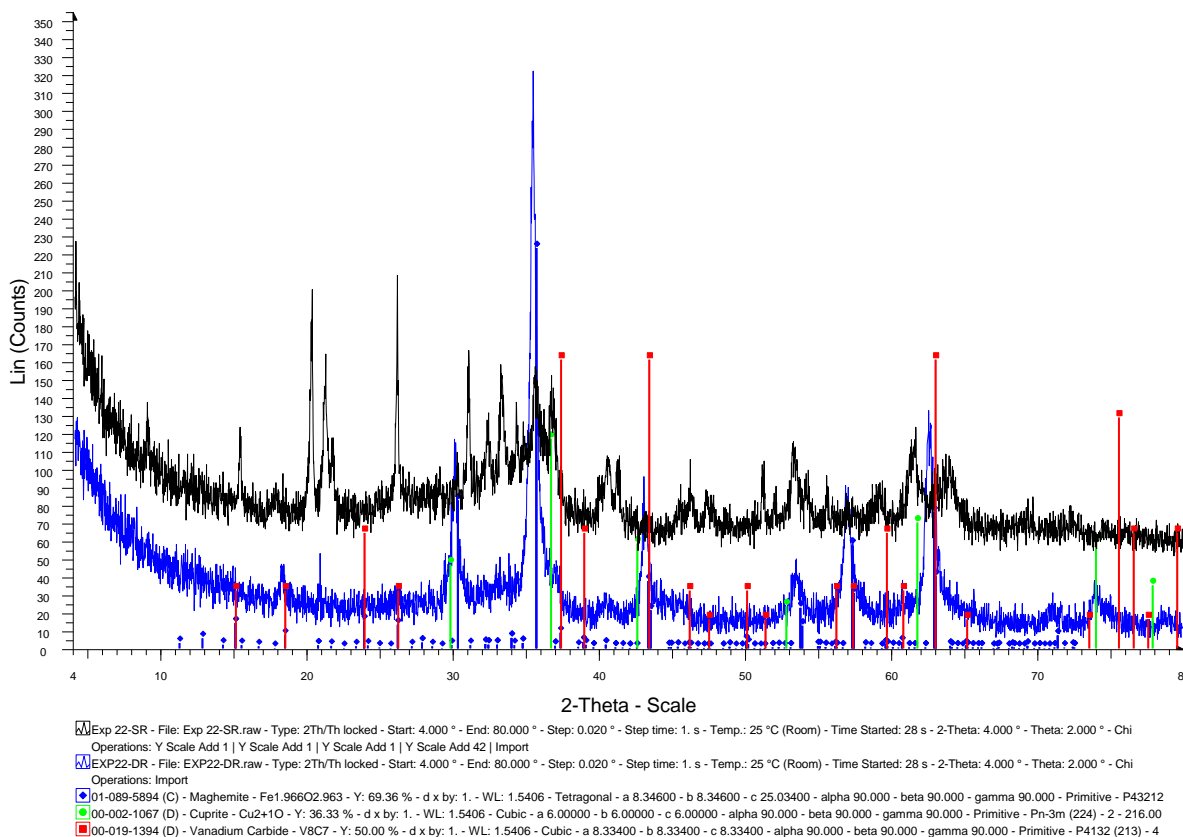
En el catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 56\text{V}_2\text{O}_5$ se observa en la gráfica 21 y se nota que antes de reaccionar encontramos a la hematita ($\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$), el CuFe_2O_4 , el óxido de vanadio, V_2O_5 y al cobre. Después de reaccionar tenemos el carburo de vanadio V_2C .



Gráfica 21. Resultados de rayos X del catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 56\text{V}_2\text{O}_5$

Se comprueba así que la adición de vanadio altera la interacción y la naturaleza de los productos obtenidos del catalizador de hierro durante la síntesis de FT (Patente: 4608359, Israel E. Wachs).

En el catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 100\text{V}_2\text{O}_5: 5\text{Cu}$ observamos en la gráfica 22 que el catalizador sin reaccionar se muestra de color negro y de azul el catalizador después de reaccionar. Antes de reaccionar encontramos a la hematita ($\text{Fe}_{1.966} \text{O}_{2.963}$) y cuprita Cu_2O . Después de reaccionar tenemos el carburo de vanadio V_8C_7 . En este catalizador observamos que el cambio en su comportamiento es muy notorio a comparación de los catalizadores anteriores con menos proporción de vanadio.



Gráfica 22. Resultados de rayos X del catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 100\text{V}_2\text{O}_5: 5\text{Cu}$

$100\text{Fe}^{+2}: 100\text{V}_2\text{O}_5: 5\text{Cu}$

En este catalizador la temperatura también fue de 270°C . La producción de hidrocarburos fue relativamente buena, 0.4mL. Se obtuvo una cantidad importante de isoparafinas, seguida por las parafinas y las naftas.

Los catalizadores realizados con el 100% de vanadio, no se obtuvieron hidrocarburos líquidos, por lo tanto no se realizó el estudio de rayos X. En éstos catalizadores ($100\text{V}_2\text{O}_5$:

25Fe⁺²: 1.3Cu, 100V₂O₅: 5Fe⁺²: 0.2Cu, 100V₂O₅: 1Fe⁺²: 0.05Cu), tampoco existió producción de agua.

En la terminación de ésta experimentación de catalizadores con vanadio se comprobó una vez más que para la buena producción de hidrocarburos es necesaria la formación de carburos, en éste caso tenemos presente el carburo de vanadio.

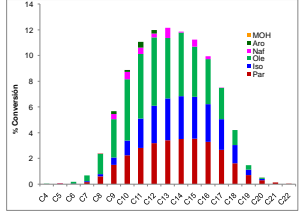
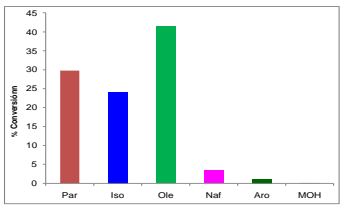
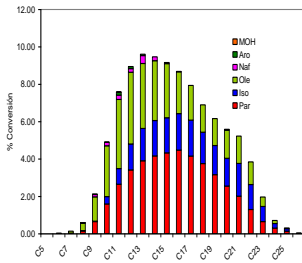
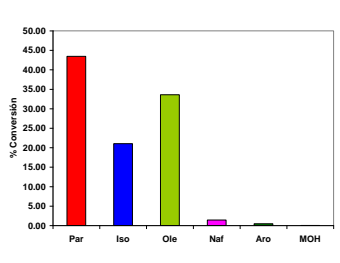
Durante el proceso de la experimentación se propuso la impregnación del vanadio en las sales férricas antes de ser precipitadas, por lo que se desarrollaron nuevos catalizadores los cuales no han sido comercializados.

3.8 Catalizadores innovados

La innovación de nuevos catalizadores se realizó en base a los comportamientos observados en los catalizadores de hierro impregnados con vanadio, sobre todo guiándonos en los catalizadores que produjeron mayor proporción de hidrocarburos líquidos y mayores isoparafinas.

En el primer catalizador se le impregnó uno por ciento de V_2O_5 al kieselguhr para saber el comportamiento de agregarle vanadio al soporte. En el segundo catalizador se le impregnó al catalizador de hierro NH_4VO_3 . Los resultados se presentan en la tabla 11:

Tabla 11. Distribución de HC y gráfica PIONA en los catalizadores impregnados con vanadio antes de ser precipitadas las sales

Catalizador	gr cat	t hr	T °C	HC mL	Distribución de HC	Grupo funcional %
100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (Ki con 1% de V)	5	24	235	1.4		
100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (NH₄VO₃ impregnado al catalizador)	5	24	235	0.9		

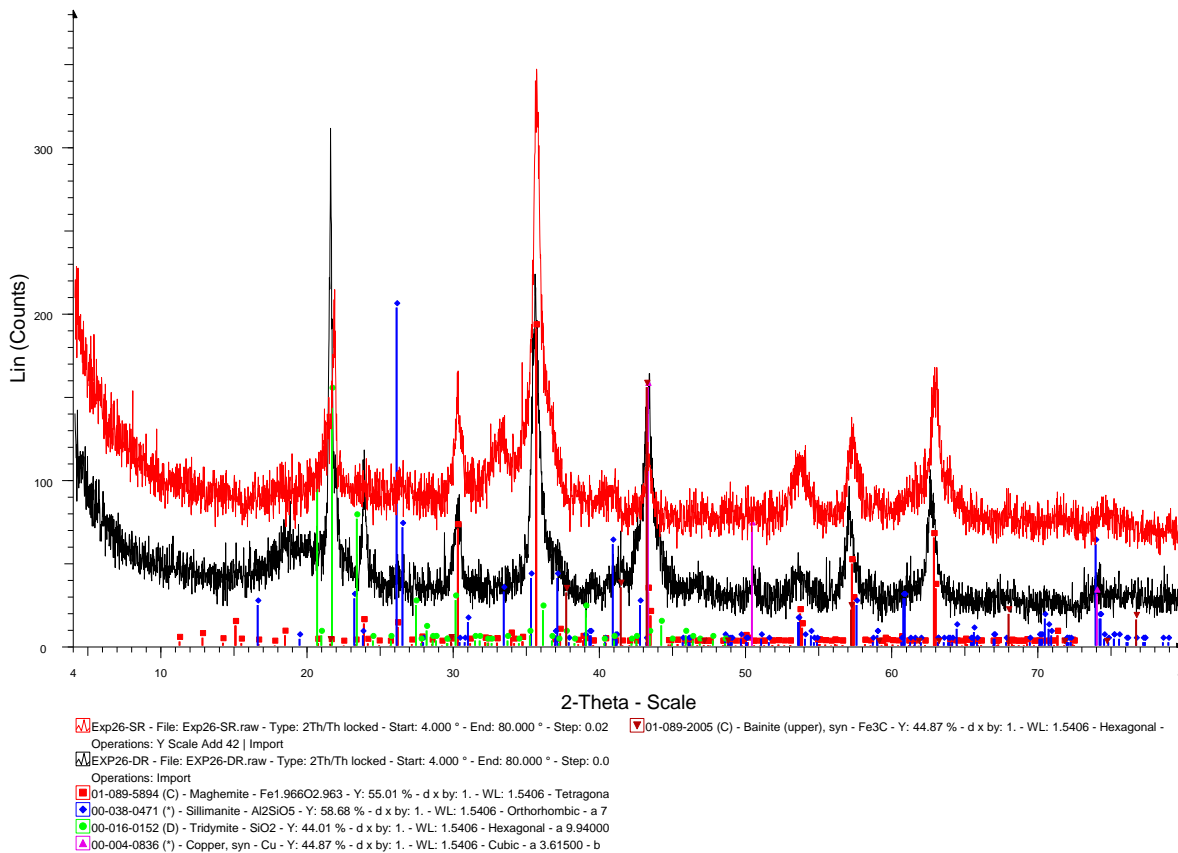
El catalizador compuesto de 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (Ki con 1% de V) tuvo una producción de hidrocarburos muy buena, 1.4mL, obteniendo en mayor proporción oleínas, seguida por las parafinas, isoparafinas, naftas y aromáticos. El área superficial mostró 91.59m²/g, 0.26cc/g de volumen de poro y 116.1425 de diámetro de poro. A pesar de tener poca área superficial, tiene un diámetro de poro elevado, produciendo una buena cantidad de hidrocarburos líquidos, incluso mayor al de cobalto (1.25mL). Con esto se comprueba que los sistemas con vanadio tienen mayor actividad, mejor estabilidad, incrementa la producción de C₅⁺ y crea mayores cantidades de oleínas y menores cantidades de parafinas, comprobándolo con la gráfica de PIONA (Patente: 4608359, Israel E. Wachs).

En el catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki (NH₄VO₃ impregnado al catalizador) la producción de hidrocarburos es buena, se obtiene 0.9mL de producto. Se observa en la gráfica de PIONA una producción mayor de parafinas, seguida por oleínas, isoparafinas, naftas y aromáticos. Los resultados de área superficial muestran 89.35m²/g, 0.18cc/g de volumen de poro y 83.72Å de diámetro de poro con una producción de 0.9mL de hidrocarburos líquidos. En éste catalizador disminuyo la producción de hidrocarburos líquidos por la disminución del área superficial, pero a pesar de eso, la producción de hidrocarburos líquidos sigue siendo muy buena.

De la misma forma que para los catalizadores anteriores, estos catalizadores fueron analizados con rayos X para ver la formación de compuestos antes y después de reaccionar.

3.9 Rayos X a catalizadores innovados

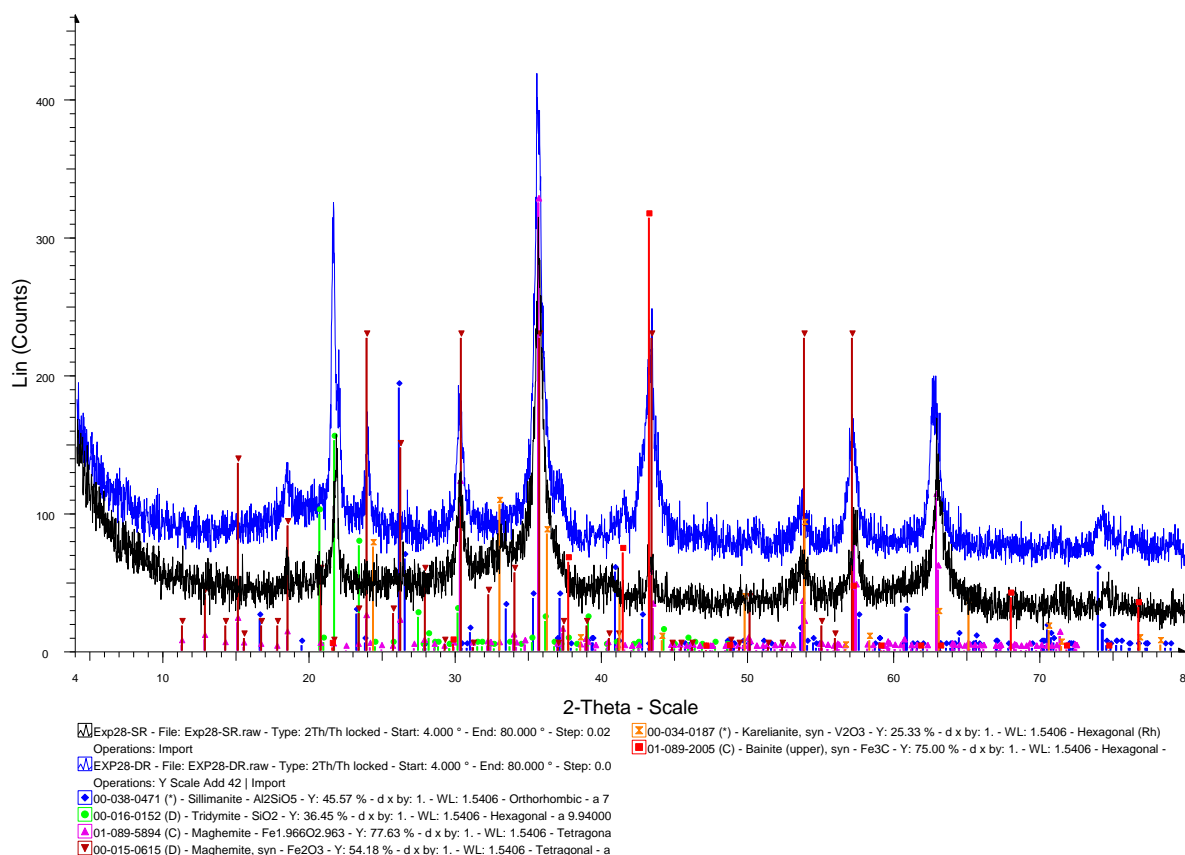
El catalizador de 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki, donde el kieselguhr fue impregnado con el 1% de vanadio, tuvo el siguiente comportamiento mostrado en la gráfica 23:



Gráfica 23. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki

Se muestra el catalizador sin reaccionar de color rojo el catalizador sin reaccionar y de color azul el catalizador puesto en reacción. Antes de reaccionar se encuentra la hematita(Fe_{1.966} O_{2.963}) y sillimanita Al₂SiO₅. Después de reaccionar se encuentran la tridimita SiO₂ y cobre.

El comportamiento del catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki se muestra en la gráfica 24, en donde se impregnó NH₄VO₃ a éste catalizador mostrando el siguiente comportamiento:



Gráfica 24. Resultados de rayos X del catalizador 100Fe⁺²: 10Cu: 50Ki

Se observa de color azul el catalizador después de reaccionar y de negro el catalizador que no ha sido puesto a reaccionar. Se observa que antes de reaccionar se encuentran la sillimanita Al₂SiO₅, la hematita(Fe_{1.966} O_{2.963}) y el V₂O₃. Después de reaccionar se encuentran la sillimanita Al₂SiO₅, la tridimita SiO₂, el V₂O₃ y el Fe₃C.

Éstos catalizadores innovados a pesar de tener una buena producción de hidrocarburos líquidos, su comportamiento en comparación con las de una gasolina comercial Premium es diferente, ya que gracias al vanadio se eleva la producción de oleínas, mas no el de las isoparafinas y aromáticos, observando que sigue prevaleciendo la formación de carburos. Pero también se observa un incremento en la obtención de hidrocarburos líquidos muy elevada a comparación a los catalizadores promovidos con vanadio. Mucho más elevada a los catalizadores de cobalto siendo un descubrimiento benefactor para la industria.

CONCLUSIONES

La presente tesis permite constatar el efecto de la agregación del vanadio en los catalizadores de hierro, ya que al realizar experimentaciones con catalizadores de hierro sin el componente de vanadio se obtuvieron hidrocarburos líquidos en menor proporción y con más cantidad de olefinas, productoras de gomas.

Además con los catalizadores de hierro:

- Se obtuvo la masa adecuada para poder hacer reaccionar al catalizador de hierro siendo de 10gr
- Se obtuvo un agente promotor gracias al soporte Kieselghur, logrando la identificación del componente generador de mejor selectividad (Vanadio) y mejor obtención de parafinas, olefinas, isoparafinas, naftas y aromáticos gracias a los análisis de fluorescencia.
- Se pudo observar que a pesar de que los catalizadores tienen un área superficial alto, no existe suficiente producción de hidrocarburos líquidos debido a que su volumen y diámetro de poro no son amplios para que se lleve a cabo una buena reacción química, por lo que se debe tomar en cuenta éstos tres puntos (área superficial, volumen y diámetro de poro)
- Se pudieron conocer los componentes presentes en una gasolina Premium comercial debido a estudios cromatográficos y, la mayor cantidad generada son las isoparafinas, seguida de los aromáticos, parafinas, olefinas y naftas logrando compararla con los catalizadores de hierro y vanadio puestos a reaccionar.
- Debido a que la mayor proporción de una gasolina comercial son las isoparafinas, se pudo ver que el catalizador con mayor producción de hidrocarburos líquidos e isoparafinas fue el catalizador 100Fe:50 FccEq 500°C Sal: 5Cu, que gracias a los estudios de absorbancia se pudo obtener el mayor componente en el soporte FccEq (vanadio), siendo una innovación. Comprobando también que el soporte contribuye a la dispersión metálica y favorece a la reacción.
- Los estudios comparados con cobalto concluye que el cobalto es más activo que el hierro, pero también se denotó que el hierro es mejor debido a que tiene mayor producción de isoparafinas que el cobalto.

- Comprobamos que poniendo a reaccionar sales férricas Fe^{+2} y Fe^{+3} , y las sales con cobre Fe^{+2} y Cu , éstas últimas dan mejores resultados en la obtención de hidrocarburos líquidos debido al cobre.
- Gracias al uso de los rayos X se pudo conocer la mezcla compleja real de óxidos de hierro y carburos de hierro, así como los cambios de fase debidos a la activación y reacción del catalizador antes y después de ser puestos a reaccionar.

En cuanto a los catalizadores de hierro promovidos con vanadio:

- Pudimos observar que con grandes cantidades de vanadio en comparación al hierro, no se da la obtención de hidrocarburos líquidos, sin embargo con porcentajes mayores de hierro en comparación con el vanadio se obtienen mayores proporciones de hidrocarburos líquidos.
- Se pudo observar que con el vanadio se tienen mayores diámetros de poro, conllevando a una mejor activación en el catalizador y una mejor obtención, en cuanto a proporción, de hidrocarburos líquidos.
- Se pudo ver que el catalizador $100\text{Fe}^{+2}: 5\text{Cu}: 1\text{V}_2\text{O}_5$, es decir con poco contenido de vanadio, da 1mL de HC, con un porcentaje elevado de isoparafinas, excelente en comparación con las gasolinas Premium.
- Gracias a la impregnación de pequeñas cantidades de vanadio en el catalizador y a los estudios de rayos X, se pudo comprobar que su mejor obtención de HC líquidos fue debido a que se tuvo una mejor producción de carburos, tanto de vanadio como de hierro.
- Los rayos X demostraron que los catalizadores con vanadio son más estables en comparación a los catalizadores de hierro sin vanadio.
- En los catalizadores innovados, Kieselghur con 1% de Vanadio y NH_4VO_3 impregnado al catalizador de hierro, se tuvo una excelente producción de HC líquidos, con una mayor producción de oleínas y menores parafinas, una mejor estabilidad y mayor activación en el catalizador. Siendo éstos últimos catalizadores innovados una nueva opción en la industria.

BIBLIOGRAFÍA

- F. Fischer, *Proc 1st. Intern. Conf. Bituminous Coal*, pp 238-246, 1926 ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* 7 (1926) 97. ‘AppliedCatalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* 11 (1930) 489. ‘AppliedCatalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- Fischer F. y Tropsch H., *Ber* 59, 830, 832, 923 (1926) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Fischer F. y Tropsch H., *Brennstoff- Chem* 8,165 (1927) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Fischer F. y Meyer K., *Brennstoff- Chem* 12-225 (1931) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Fischer F. y Koch H., *Brennstoff- Chem* 13-61 (1932) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Fischer F. y Pichler, H., *Brennstoff- Chem* 17- 24 (1936) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- C.L. Render, Z. Denga, Lecture Sasol a-olefins AICHEM, 1994, Frankfurt/M ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 109–119’
- B. Schliebs, J. Gaube, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 68 ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 109–119’
- F. Fischer, K. Meyer, *Brennstoff-Chem.* 12 (1931) 225. H. Pichler, H. Buffleb, *Brennstoff-Chem.* 21 (1940) 273 ‘AppliedCatalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- J.C.a. Hoogendorn, J.M. Salomon, *Brit. Chem. Eng.* (1957) 308, 368, 418. ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- M.E. Dry, in: J.R. y Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis Science and Technology* M., Springer, Berlin, 1981, p. 159 ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 41 ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- H. Schulz, J.H. Cronjé, Fischer–Tropsch-Synthese, in: *UllmannsEnzyklopädie der technischenChemie*, 4th ed., vol. 14, VerlagChemie, Weinheim, 1977, p. 329 ‘Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- B. Eisenberg, R.A. Fiato, C.H. Mauldin, G.R. Say, R.L. Soled, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 943, E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes, *Topics in Catalysis* 2 (1995) 17. ‘AppliedCatalysis A: General 186 (1999) 3–12’
- Pichler H., *Hydrocarbon Research Inc.*, Trenton, N. J., 1946

- Martin F, *IndChem*, 13, 320 (1937) ; *Oel u. Khole*, 13, 693 (1937) ; *ChemFabrik*. 12, 233 (1939) ; Paul, H. y Tramm, H., *Erdol u. Khole* 2, 229 (1949) ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today* 23 (1995) 17
- H. Kolbel y M. Ralek, ‘The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase’, *Catalyst Reviews - Science and Engineering*, 21 (2) (1980). 225-274 ‘Applied Catalysis A: General 138 (1996) 319-344’
- R.L. Espinoza et al. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 13–26
- I. Wender. *Synthesis Gas Reactions*, Electric Power Research Institute, (EPRI), Report (1995).
- F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* 16, 2 (1935)
- Fischer F. y Meyer K, sin publicar.
- Meyer , K. y Bahr Th., sin publicación de experimentos por el Instituto de Kaiser Wilhelm en Mülheim ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Patente Alemana ST56470, Julio 30, 1937 ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- TOMM Reel 101, Doc. Pg 21559 NID; Pg 21574NID. ‘Helmut Pichler, 25 años de síntesis de gasolina por conversión catalítica de monóxido de carbono’
- Troitskii, K. V., Patente Rusa 54392, (1939). ‘Helmut Pichler’
- Pichler H. y Merkel H. *U. S. Bureau Mines Special Rept.* 1947, *U. S. Bureau Mines Tech Paper* 718, 1949 *Brennstoff-Chem* 31, 1, 33 (1950). ‘Helmut Pichler’
- G.B. Raupp y W.N. Delgass, *J. Catal.*, 58 (1979) 348.
- D.B. Bukur, *Applied Catalysis A: General* 126 (1995) 85- 113. ‘Catalysis Communications 8 (2007) 1820–1824’
- R.B. Anderson, in P.H. Emmett (Editor), *Catalysis, Vol. 4*, Van Nostrand-Reinhold, New York. (1956), p.29. ‘Applied Catalysis A: General 126 (1995) 85-I 13’
- R. Dictor y A.T. Bell, *J. Catal.*, 97 (1986) 121. ‘Applied Catalysis A: General 126 (1995) 85-I 13’
- H. Arakawa y A.T. Bell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (1983) 97. ‘Applied Catalysis A: General 126 (1995) 85-I 13’
- K. Herzog and J. Gaube, *J. Catal.*, 115 (1989) 337. ‘Applied Catalysis A: General 126 (1995) 85-I 13’
- H. Schulz and H. Gokcebay, in J.R. Kosak (Editor), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 153. ‘Applied Catalysis A: General 126 (1995) 85-I 13’
- D.B. Bukur, C. Sivaraj, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 201. ‘Catalysis Communications 8 (2007) 1820–1824’
- T.C. Bromfield, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 297. ‘Catalysis Communications 8 (2007) 1820–1824’
- AjoyRaje, Juan R. Inga y Burtron H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron-based catalysts*, (1996) ‘Fuel 1997 Volume 76 Number 3’

- J.A. Amelese, J.B. Butt and L.H. Schwartz, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 558. ‘Applied Catalysis A: General 133 (1995) 335-350’
- C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z. Zou and G.C. Papaefthymiou, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 401. ‘AppliedCatalysis A: General 133 (1995) 335-350’
- J.W. Niemantsverdriet and A.M. van der Kraan, *J. Catal.*, 72 (1981) 385. ‘AppliedCatalysis A: General 133 (1995) 335-350’
- E.I. Ko, M. Hupp, K. Fogger, *J. Catal.* 86 (1984) 315. ‘M.V. Cagnoli et al. / Applied Catalysis A: General 326 (2007) 113–119’
- M. Luo, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 171–181
- TingzhenLiet al., *Fuel* 86 (2007) 921–928
- Tracy C. Bromfield, Neil J. Coville, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 297–307
- H. Storch, N. Golubic y R.B. Anderson, *Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, NY, (1951).
- H. Schulz , *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 3–12
- H. Pichler, in: W. Frankenburg, E. Rideal, V. Komarewsky (Eds.), *Advances in Catalysis*, vol. IV, AcademicPress, New York, (1952), p. 271
- R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Academic Press, Orlando, FL, 1984. ‘*Applied Catalysis A: General* 126 (1995) 85-113’
- H. Kölbel, in *Actes du DeuxiemeCongres International de Catalyse*, Vol. 2, Technip, Paris, 1960, p. 2075.
- H. Kölbel y H. Giehring, *Brennstoff-Chem.*, 44 (1963) 343.
- H. Jung and W.J. Thompson, *J. Catal.*, 134 (1992) 654.
- H. Jung and W.J. Thompson, *J. Catal.*, 139 (1993) 375.
- J. P. Reymond P. Merideau y S. J. Teichener, *J. Catal.*, 75 (1982)
- Carbuero de hierro modificado con óxido de vanadio, U.S. Autor: Israel E. Wachs, Patente asignado: Exxon Research and Engineering, Florhan Park N. J., Información de Patente: 4608359, Información de aplicación: 759669, Información prioritaria: Division of Ser No. 626068, 19842906 Pat. No. 4559365
- Catalizador comprimido con rutenio en titanio modificado con óxido de vanadio, U.S. Autor: Israel E. Wachs, Patente asignado: Exxon Research and Engineering, Company Park N. J., Información de Patente: 4861747, Información de aplicación: 34492, Información prioritaria: Continuation of Ser No. 808008, 19851112 Pat. No. 4711871, que es una continuación de Ser. No. 626457, 19842906