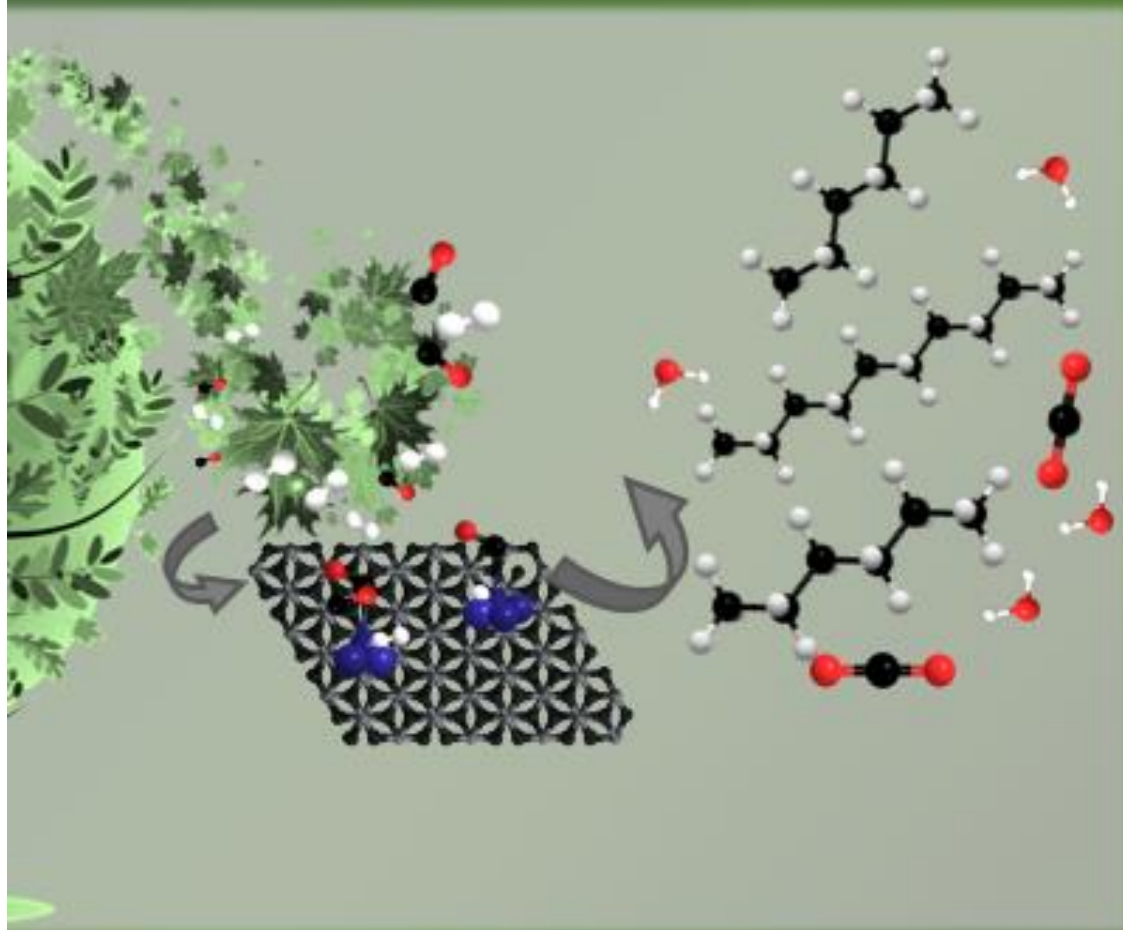


SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH CON GAS DE SÍNTESIS PROVENIENTE DE BIOMASA



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Ane Egaña Agote

Departamento de Química Aplicada
Grupo de Ingeniería Química
Facultad de Química
Donostia – San Sebastián, 2018

SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH CON GAS DE SÍNTESIS PROVENIENTE DE BIOMASA

eman ta zabal zazu



Universidad Euskal Herriko
del País Vasco Unibertsitatea

Departamento de Química Aplicada
Grupo de Ingeniería Química
Facultad de Química

Donostia - San Sebastián
Diciembre 2018

Memoria presentada para Optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas por

Ane Egaña Agote

Bajo la dirección de:

Prof. Mario Montes Ramírez y Dra. Oihane Sanz Iturralde

Agradezco sinceramente al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del soporte financiero (BES-2013-065202) para el desarrollo de este trabajo.

Índice general

Capítulo 1. Introducción general	1
1.1 Introducción	5
1.1.1 Estado energético actual	5
1.1.2 Impacto ambiental de los combustibles fósiles	7
1.1.3 Biocombustibles	8
1.1.4 Proceso Biomass to Liquid (BtL)	10
1.1.4.1 Gasificación (obtención del gas de síntesis)	11
1.1.4.2 Pretratamiento del gas de síntesis	13
1.1.4.3 Síntesis de Fischer-Tropsch	15
1.1.4.3.1 Historia de la SFT	15
1.1.4.3.2 Descripción de la SFT	17
1.1.4.3.3 Limitaciones difusionales en la SFT	23
1.1.4.3.4 Catalizadores para la SFT	25
1.1.4.3.4.1 Catalizadores de cobalto	26
1.1.4.3.4.2 Catalizadores de hierro	27
1.1.4.3.4.3 Desactivación de los catalizadores	28
1.1.5 Viabilidad de la SFT-BtL	32
1.2 Planteamiento de la tesis	35
1.2.1 Objetivo	35
1.2.2 Estructura de la memoria	36
1.3 Referencias	37
Capítulo 2. Parte experimental	43
2.1 Introducción	47
2.2 Preparación de los catalizadores	47

Síntesis de Fischer Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

2.2.1	Catalizadores SFT	47
2.2.1.1	Catalizadores de cobalto	47
2.2.1.2	Catalizadores de hierro	48
2.2.2	Catalizadores WGS	49
2.2.3	Criptomelano (OMS-2)	49
2.2.4	CuZnAl	50
2.2.5	1%Pt/CeO ₂	52
2.3	Sustratos estructurados	52
2.4	Método de recubrimiento por inmersión	55
2.4.1	Formulación de las suspensiones	55
2.4.1.1	CoRe/Al ₂ O ₃	56
2.4.1.2	FeBTC	56
2.5	Técnicas de caracterización	57
2.5.1	Adsorción física de N ₂	57
2.5.2	Porosimetría de mercurio	58
2.5.3	Adsorción química o quimisorción	60
2.5.4	Reducción a temperatura programada (TPR)	64
2.5.5	Cromatografía frontal reactiva de óxido nitroso (N ₂ O-RFC)	64
2.5.6	Potencial zeta	65
2.5.7	Distribución de tamaño de partícula	67
2.5.8	Cálculo de la porosidad de las espumas	68
2.5.9	Difracción de rayos X	69
2.5.10	Viscosidad	71
2.5.11	Análisis termogravimétrico	72
2.5.12	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	73
2.5.12.1	Reflectancia total Atenuada (ATR)	73

Índice general

2.5.12.2	Reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	74
2.5.13	Espectrometría de masas con plasma acopado inductivamente (ICP-MS)	74
2.5.14	Test de adherencia	75
2.5.15	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	75
2.6	Test de actividad	76
2.6.1	Sección de alimentación	77
2.6.2	Sección del reactor	77
2.6.2.1	Descripción del reactor	77
2.6.2.2	Condiciones de reacción	81
2.6.3	Sección de análisis de los productos	82
2.7	Referencias	84

Capítulo 3. Espumas recubiertas con catalizador

de cobalto para la SFT	87	
3.1	Introducción	93
3.2	Resultados del catalizador en polvo	97
3.2.1	Caracterización del catalizador	97
3.2.1.1	Adsorción de N ₂	98
3.2.1.2	Difracción de rayos X	99
3.2.1.3	Químisorción de H ₂	100
3.2.1.4	TPR	100
3.2.2	Actividad catalítica del catalizador en polvo	101
3.2.2.1	Efecto de la relación H ₂ /CO del gas de síntesis	101
3.2.2.2	Efecto de la velocidad espacial	103

Síntesis de Fischer Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

3.2.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	106
3.2.3 Discusión de los resultados en polvo	108
3.2.3.1 Discusión de los resultados catalíticos	109
3.2.3.1.1 Efecto de la relación H ₂ /CO del gas de síntesis	109
3.2.3.1.2 Efecto de la velocidad espacial	109
3.2.3.1.3 Efecto de la temperatura de reacción	111
3.3 Catalizadores estructurados de CoRe/Al₂O₃	112
3.3.1 Pretratamiento de los sustratos estructurados	115
3.3.1.1 Tratamiento térmico de espumas de FeCrAl	115
3.3.1.2 Tratamiento en medio básico de los monolitos de aluminio	117
3.3.1.3 Tratamiento térmico de espumas de aluminio	118
3.3.2 Recubrimiento de los catalizadores estructurados	120
3.3.2.1 Estudio de la estabilidad de la suspensión	120
3.3.2.1.1 Carga superficial de las partículas	121
3.3.2.1.2 Tamaño de partícula	121
3.3.2.1.3 Comportamiento reológico de la suspensión	122
3.3.2.2 Estimación del espesor de la capa catalítica	123
3.3.2.3 Nomenclatura de las muestras	125
3.3.2.4 Recubrimiento por inmersión	126
3.3.2.5 Test de adherencia	127
3.3.3 Caracterización de los sustratos estructurados	127
3.3.3.1 Adsorción de N ₂	127
3.3.3.2 TPR	128
3.3.3.3 Quimisorción de CO	130
3.3.3.4 Microscopía óptica	132
3.3.3.5 Actividad catalítica	134

Índice general

3.3.3.5.1	Efecto del espesor de capa	134
3.3.3.5.2	Efecto de la densidad de poro de la espuma	135
3.3.3.5.3	Efecto de la relación H ₂ /CO	137
3.3.3.5.4	Efecto de la aleación de la espuma	137
3.3.3.5.5	Efecto de la temperatura de reacción	141
3.3.4	Discusión	145
3.3.4.1	Efecto de la capa catalítica	145
3.3.4.2	Efecto de la densidad de poro de la espuma	147
3.3.4.3	Efecto de la relación H ₂ /CO	148
3.3.4.4	Efecto de la aleación de la espuma y de la calidad de recubrimiento	148
3.3.4.5	Polvo vs sistemas estructurados	149
3.4	Conclusiones	151
3.4.1	Catalizador en polvo	151
3.4.2	Catalizador estructurado	152
3.5	Referencias	152
Capítulo 4.	Incorporación del catalizador WGS en la SFT	159
4.1	Introducción	163
4.2	Incorporación del manganeso	168
4.2.1	Caracterización de los catalizadores	169
4.2.1.1	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	169
4.2.1.2	Adsorción de N ₂	170
4.2.1.3	Difracción de rayos X	173

Síntesis de Fischer Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

4.2.1.4 Químisorción de H ₂	174
4.2.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	176
4.2.1.6 Microscopía electrónica (SEM y TEM)	177
4.2.2 Actividad catalítica	178
4.2.3 Discusión de los resultados	181
4.3 Incorporación de CuZnAl	187
4.3.1 Caracterización de los catalizadores	188
4.3.1.1 Adsorción de N ₂	188
4.3.1.2 Difracción de rayos X	190
4.3.1.3 Químisorción de H ₂	192
4.3.1.4 Cromatografía frontal reactiva de N ₂ O	193
4.3.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	193
4.3.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	194
4.3.2 Actividad catalítica	195
4.3.3 Discusión de los resultados	199
4.4 Incorporación del Pt/CeO₂	203
4.4.1 Caracterización de los catalizadores	204
4.4.1.1 Adsorción de N ₂	204
4.4.1.2 Difracción de rayos X	208
4.4.1.3 Químisorción de H ₂ y CO	211
4.4.1.4 Dispersión del platino mediante DRIFTS	213
4.4.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	214
4.4.2 Actividad catalítica	218
4.4.2.1 Actividad catalítica SFT del catalizador Pt/CeO ₂ a condiciones de operación de la SFT	218
4.4.2.2 Efecto de la incorporación del catalizador Pt/CeO ₂ al	

Índice general

catalizador CoRe/Al ₂ O ₃	219
4.4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO ₂ en la actividad SFT	226
4.4.2.4 Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT	232
4.4.2.5 Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO ₂ por el método de preparación “todo en uno”	233
4.4.3 Discusión de los resultados	236
4.4.3.1 Incorporación del Pt/CeO ₂ al catalizador SFT a baja temperatura de reacción SFT (220 °C)	237
4.4.3.2 Efecto de la temperatura de calcinación del Pt/CeO ₂ en la mezcla de catalizadores	238
4.4.3.3 Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT	241
4.4.3.4 Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO ₂ en la actividad SFT	242
4.5 Conclusiones	247
4.6 Referencias	248
Capítulo 5. Catalizadores de hierro para la SFT	253
5.1 Introducción	259
5.1.1 Catalizadores de Fe para la SFT	259
5.1.2 Metal Organic Frameworks (MOFs)	260
5.1.3 Síntesis de los MOFs	261
5.1.4 Estructuración de los MOFs	262
5.2 Resultados de la síntesis del MOF FeBTC	266
5.2.1 Caracterización	267
5.2.1.1 Efecto del precursor de hierro	267

Síntesis de Fischer Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

5.2.1.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	267
5.2.1.1.2	Adsorción de N ₂	268
5.2.1.1.3	FTIR-ATR (Reflectancia Total Atenuada)	269
5.2.1.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	270
5.2.1.2	Efecto de la incorporación del NH ₄ OH como compuesto de carácter básico	271
5.2.1.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	271
5.2.1.2.2	Adsorción de N ₂	272
5.2.1.2.3	Espectroscopía infrarroja	273
5.2.1.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	274
5.2.1.3	Efecto del tiempo de envejecimiento	275
5.2.1.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	275
5.2.1.3.2	Adsorción de N ₂	276
5.2.1.4	Eliminación del exceso de Na	277
5.2.1.5	Importancia de la presencia del compuesto de carácter básico en la síntesis (NaOH)	278
5.2.1.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	279
5.2.1.5.2	Adsorción de N ₂	279
5.3	Preparación de catalizadores estructurados de MOF	280
5.3.1	Descripción de los sustratos estructurados	281
5.3.2	Caracterización de los sustratos estructurados	281
5.3.2.1	SEM	282
5.3.2.1.1	Tratamiento térmico de las espumas y monolitos de FeCrAl	282
5.3.2.1.2	Tratamiento térmico de los monolitos de AISI 304	285
5.3.2.1.3	Ataque básico de los monolitos de aluminio	287
5.3.2.1.4	Cordierita	288

Índice general

5.3.2.2	Propiedades texturales de los sustratos estructurados	288
5.3.3	Recubrimiento de los sustratos estructurados	289
5.3.3.1	Crecimiento in situ y secundario	289
5.3.3.2	Recubrimiento por inmersión	292
5.3.3.2.1	Estabilidad de la suspensión	292
5.3.3.2.1.1	Tamaño de partícula	293
5.3.3.2.1.2	Potencial zeta	293
5.3.3.2.2	Efecto del pH en las propiedades del MOF FeBTC	294
5.3.3.2.2.1	DRX	294
5.3.3.2.2.2	Adsorción de N ₂	295
5.3.3.2.3	Efecto de los aditivos en la adherencia	297
5.3.3.2.4	Comportamiento reológico	299
5.3.3.2.4.1	Experimento en oscilación (reómetro)	300
5.3.3.2.4.2	Experimento en flujo (reómetro)	302
5.3.3.2.5	Potencial zeta de la suspensión	304
5.3.3.2.6	Experimentos en oscilación	305
5.3.3.2.7	Número de inmersiones	307
5.3.4	Calidad de recubrimiento	308
5.3.5	Test de adherencia	310
5.4	Obtención del catalizador Fe@C	310
5.4.1	Caracterización del Fe@C en polvo	310
5.4.1.1	DRX	311
5.4.1.2	Adsorción de N ₂	312
5.4.1.3	ICP	315
5.4.1.4	TEM	316
5.4.1.5	TPR	317

Síntesis de Fischer Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

5.4.2	Caracterización del catalizador Fe@C estructurado	319
5.4.2.1	Porosimetría de mercurio	319
5.4.2.1.1	Cálculo del espesor de capa	319
5.4.2.1.2	Porosidad de los sustratos estructurados	320
5.4.2.2	Adsorción de N ₂	321
5.4.2.3	Difracción de rayos X	323
5.4.2.4	TPR	324
5.4.2.5	TGA	324
5.5	Actividad catalítica	325
5.5.1	Actividad catalítica del catalizador en polvo	325
5.5.1.1	Catalizador suspendido en función del tamaño de partícula	327
5.5.2	Actividad catalítica de los catalizadores estructurados	328
5.5.2.1	Efecto del espesor de la capa en los distintos sustratos estructurados	328
5.5.2.1.1	Monolitos de cordierita	328
5.5.2.1.2	Monolitos de aluminio	329
5.5.2.1.3	Espumas de FeCrAl	330
5.5.2.2	Efecto de la temperatura de reacción	331
5.5.2.3	Efecto de la geometría del monolito	333
5.6	Discusión de los resultados	336
5.6.1	Efecto del método de recubrimiento	336
5.6.2	Actividad catalítica del catalizador en polvo en función de la temperatura	340
5.6.3	Actividad catalítica de los sustratos estructurados	344
5.6.3.1	Efecto del espesor de la capa catalítica	344
5.6.3.2	Efecto del sustrato estructurado	347
5.6.3.2.1	Efecto de la conductividad térmica y de la porosidad	347
5.6.3.2.2	Efecto de la geometría del sustrato estructurado	350

Índice general

5.7 Conclusiones	350
5.8 Referencias	351
Capítulo 6. Conclusiones generales	359
Anexo	366

Capítulo 1

Introducción general

ÍNDICE

1.1	Introducción	5
1.1.1	Estado energético actual	5
1.1.2	Impacto ambiental de los combustibles fósiles	7
1.1.3	Biocombustibles	8
1.1.4	Proceso Biomass to Liquid (BtL)	10
1.1.4.1	Gasificación (obtención del gas de síntesis)	11
1.1.4.2	Pretratamiento del gas de síntesis	13
1.1.4.3	Síntesis de Fischer-Tropsch	15
1.1.4.3.1	Historia de la SFT	15
1.1.4.3.2	Descripción de la SFT	17
1.1.4.3.3	Limitaciones difusionales en la SFT	23
1.1.4.3.4	Catalizadores para la SFT	25
1.1.4.3.4.1	Catalizadores de cobalto	26
1.1.4.3.4.2	Catalizadores de hierro	27
1.1.4.3.4.3	Desactivación de los catalizadores	28
1.1.5	Viabilidad de la SFT-BtL	32
1.2	Planteamiento de la tesis	35
1.2.1	Objetivo	35
1.2.2	Estructura de la memoria	36
1.3	Referencias	37

1.1. Introducción

1.1.1. Estado energético actual

Los combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural son sustancias de alto contenido energético que se han producido y acumulado bajo tierra, debido a los procesos naturales que han tenido lugar en los últimos millones de años. En el consumo global de la energía, estos combustibles fósiles siempre han tenido la mayor contribución. Aunque en los últimos años se está reduciendo esta contribución, parece que los combustibles fósiles van a seguir liderando el consumo de energía en un futuro próximo, ya que se está explorando la utilización de combustibles fósiles no convencionales [1]. Se cree que las fuentes de combustibles fósiles no renovables se van a agotar debido al crecimiento de la población y del desarrollo industrial [1,2,3]. Sin embargo, el consumo total de los combustibles fósiles se incrementó un 51 % entre 1995 y 2015, y se estima que este consumo se incrementará en un 18 % durante 2015-2035 [1].

Si se construyen más plantas industriales es obvio que se necesitará más energía para el funcionamiento, proceso y transporte. Además, la población global está creciendo rápidamente, especialmente, en los países en desarrollo. Por otro lado, el estilo de vida de las personas ha ido evolucionando en los países desarrollados, y las naciones en desarrollo están siguiendo esta tendencia. La energía hace que la vida y el trabajo sean más eficientes y cómodos. Por lo tanto, el crecimiento de la población y la aspiración de un estilo de vida más confortable requiere más recursos energéticos.

Teniendo en cuenta el desequilibrio entre la oferta y la demanda debido al agotamiento de las fuentes de energía no renovables, esta situación podría desencadenar una crisis energética. Por consiguiente, la explotación de las fuentes de energías renovables y la mejora de la eficiencia energética es crítica para el suministro sostenible de energía. Entre 1973 y 2010 el consumo de la energía global creció un 186 % y el suministro para el uso industrial incrementó un 156 % [1,4].

Actualmente, la energía global se obtiene mediante los combustibles fósiles, energía nuclear y energías renovables. Esta última engloba la hidráulica, solar, eólica y otras fuentes renovables (Figura 1.1) [5].

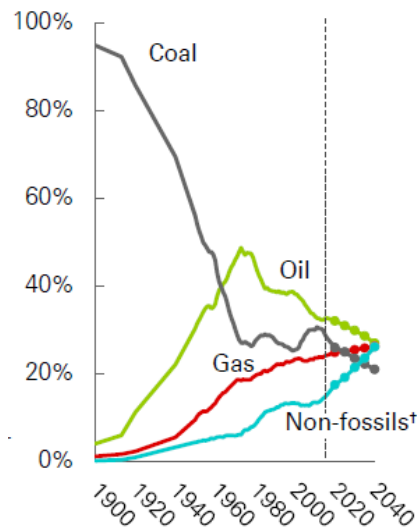


Figura 1.1. Contribución de las fuentes de energía en el consumo global de energía [5].

El Consejo Mundial de Energía (CME) y la Agencia Internacional de la Energía (AIE) han declarado que se espera que la demanda de energía global incremente entre un 50 y 80 % desde la década de 1990 [1,3]. Además, se prevé que el número aumente en un tercio más para el 2040 [5]. La demanda de energía mundial de todas las fuentes se espera que incremente, incluyendo el petróleo (13 %), carbón (17 %), gas natural (48 %), energía nuclear (66 %) y renovable (77 %) [1,4].

Respecto al transporte, el petróleo es la fuente principal de los combustibles a nivel mundial. A medida que se están agotando las fuentes de petróleo convencionales, las fuentes de combustibles no convencionales están atrayendo más atención. Las fuentes de petróleo no convencionales son aquellas donde no se utilizan los métodos tradicionales para su extracción, por ejemplo: arenas de petróleo “oil sands”, petróleo de esquistos “oil shale”,

petróleo de formaciones compactas “*tight oil*”, transformación en líquidos de carbón o gas natural (CtL o GtL), etc.

Las arenas de petróleo “*oil sands*” son rocas sedimentarias no consolidadas mayoritariamente formadas por partículas de tamaño pequeño, aglutinados por una variedad densa y extremadamente viscosa de petróleo. Se explotan mediante minería, y finalmente se extrae mediante disolventes y temperatura. El petróleo de esquistos “*oil shale*” son rocas sedimentarias de grano fino de muy baja permeabilidad que contiene una mezcla de componentes orgánicos sólidos denominada kerógeno, que todavía no se ha convertido en petróleo porque no se ha visto sometido a las condiciones mínimas de temperatura y presión. El petróleo de formaciones compactas o “*tight oil*” es el crudo ligero atrapado en rocas de baja permeabilidad y porosidad, y el que se extrae a partir de la fracturación hidráulica o el “*fracking*”. Por último, el proceso CtL o GtL es la obtención de hidrocarburos líquidos a partir del carbón o gas natural mediante diferentes procesos como la síntesis de Fischer-Tropsch, el proceso de Bergius (licuefacción directa del carbón) o el proceso de Karrick (pirolisis del carbón).

A pesar de que la demanda de transporte se ha más que duplicado, la energía necesaria para atender esa demanda crece sólo un 25%, lo que pone de manifiesto un aumento acelerado de la eficiencia de los vehículos. El sector del transporte continúa dominado por el petróleo (alrededor del 85% en 2040) a pesar de la creciente penetración de combustibles alternativos, en particular el gas natural y la electricidad [5].

1.1.2. Impacto ambiental de los combustibles fósiles

La fuente principal de la contaminación ambiental es la combustión de los combustibles fósiles como petróleo, carbón y gas natural, siendo el 87 % de las emisiones de CO₂ producidas por el ser humano. Durante el proceso de producción y combustión de los combustibles fósiles se emiten contaminantes como SO₂, NO_x, materia particulada y cantidades considerables de CO₂ que es el principal responsable del calentamiento global. Solo en Estados Unidos, más del 90 % de la emisión de los gases de efecto invernadero proviene de la combustión de los combustibles fósiles [6]. Además, esta combustión también

libera metales pesados como As, Cd, Cr, Ni, Mn y Pb que también contribuyen a la contaminación ambiental.

La Agencia Internacional de Energía (AIE) publicó en 2012 que el 36 % de las emisiones de CO₂ provienen del petróleo y el 20 % de CO₂ del gas natural [7]. Si se compara con el gas natural, el carbón produce el doble de emisiones de CO₂ para obtener la misma energía [1]. Por lo tanto, el gas natural es el combustible fósil más limpio, ya que emite menos emisiones de CO₂, SO₂, NO_x y materia particulada [8]. No obstante, cabe mencionar que en la extracción de petróleo y gas natural se utiliza agua, que se contamina en el proceso de extracción con metales pesados, ácidos orgánicos, hidrocarburos, etc. [9,10]. Además, la extracción de los combustibles fósiles por métodos no convencionales requiere mayor cantidad de agua [9], lo que conduce a una mayor contaminación del agua. En el caso del carbón, además de contaminar el agua, se libera CH₄ en el proceso, que es un gas de efecto invernadero con un potencial del calentamiento global 22 veces mayor que el CO₂.

1.1.3. Biocombustibles

Es necesario desarrollar fuentes de energía alternativas para abastecer las necesidades energéticas de los seres humanos sin contribuir al calentamiento global. Una alternativa prometedora es la utilización de biocombustibles como fuente de energía. Este hecho disminuiría la dependencia del petróleo y reduciría las emisiones de CO₂, puesto que se obtiene a partir de la biomasa, y el CO₂ que se genera en su combustión equivale a la consumida por la planta en los procesos de fotosíntesis durante su crecimiento [11].

Las fuentes de biomasa se pueden dividir en tres grupos: primera, segunda y tercera generación [12]. Esta distinción se basa, principalmente, en el origen y el tipo de biomasa utilizado para producir el biocombustible.

La biomasa de primera generación es aquella basada en los alimentos tales como, aceites vegetales, azúcar, almidón, maíz, etc. La biomasa de segunda generación se refiere a la biomasa que no sirve para alimentación, como residuos, celulosa y hemicelulosa. La biomasa de tercera generación se obtiene principalmente de algas y cianobacterias. Toda

esta biomasa se puede convertir en alcoholes, biogás, bioaceite, biodiesel y bioproductos que se obtienen a partir de procesos bioquímicos, termoquímicos o hidrotérmicos.

La obtención de biocombustibles a partir de la biomasa de primera generación muestra beneficios en cuanto a la reducción de emisiones de efecto invernadero y obtención de energía, ya que permite producir biocombustibles a través de técnicas relativamente baratas y sencillas. No obstante, en los últimos años, la utilización de biocombustibles, principalmente, de primera generación ha provocado controversia debido a los problemas asociados con la competencia con los alimentos [13,14], puesto que al competir con los alimentos, podría contribuir al incremento del precio de éstos [15].

La biomasa de segunda generación al obtenerse de los residuos forestales y agrícolas y a partir de materia prima de cultivos no alimentarios no presenta este problema. Los residuos forestales, residuos de procesamiento de madera y la materia orgánica de los residuos municipales se pueden utilizar como fuente de lignocelulosa. En los lugares donde este material está disponible, no habría la necesidad de utilizar tierras para la obtención de biocombustible [15].

La biomasa de tercera generación es la obtenida de las algas. Ciertas especies de micro-algas pueden tener alto contenido en aceite que es el punto de partida para la síntesis de combustible [16]. Las micro-algas muestran una tasa de crecimiento rápida y una alta capacidad de producción de lípidos. Por otro lado, tampoco compiten con la producción de alimentos, ya que pueden cultivarse en tierras no cultivables o en agua salina. Estas ventajas, representan la tercera generación de biocombustibles como una forma complementaria de producción de energía a la segunda generación, en lugar de una tecnología competitiva [17].

1.1.4. Proceso Biomass to Liquid (BtL)

El proceso “*biomass to liquid*” o BtL, es un proceso que consta de varios pasos, donde la biomasa se convierte en combustible líquido mediante procesos termoquímicos. Se puede llevar a cabo por licuefacción directa, pirólisis, gasificación + Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT), etc.

La pirólisis es un proceso donde la biomasa se trata en ausencia de oxígeno a 450-500 °C. Aunque el rendimiento de los combustibles líquidos es alto, existen algunos problemas de eficiencia energética y escalado de plantas comerciales. Una de las mayores desventajas es el alto contenido en oxígeno que tienen los combustibles. Esto hecho los convierte en combustibles de baja calidad [46,18,19].

Mediante la licuefacción directa la biomasa se convierte en combustible líquido bajo presión y ante la presencia de catalizadores e hidrógeno. Las presiones que se utilizan son elevadas (150 - 200 bares), además es necesario trabajar con una alta relación agua/biomasa. El proceso es complejo debido a la cantidad de oxígeno que se debe eliminar para obtener un combustible que cumpla con los estándares establecidos. Además, existe el problema de separar el sólido del líquido [46,20,21].

En cambio, la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso bien establecido. Se puede utilizar biomasa de segunda generación y residuos para la obtención de biocombustibles mediante la gasificación seguida de la Síntesis de Fischer-Tropsch. Mediante este proceso se obtienen hidrocarburos de muy alta calidad, y su combustión prácticamente no genera contaminantes como NO_x, SO_x y reduce mucho la emisión de partículas, hidrocarburos y CO en comparación con los combustibles fósiles [22,23]. En el proceso SFT, además de combustibles líquidos (gasolinas, diésel, keroseno), se obtienen otros compuestos que se pueden utilizar para producir productos de alto valor añadido como los lubricantes y ceras.

En este proceso, primero, se gasifica la biomasa para obtener el gas de síntesis, y luego, el gas se transforma en combustibles líquidos mediante la Síntesis de Fischer Tropsch. En la Figura 1.2 se muestra el esquema del proceso BtL de “*Choren Carbo-V ® Process*”

[24]. Como se puede observar en la Figura 1.2 el proceso consta de 3 pasos principales, la gasificación, pretratamiento del gas de síntesis y Síntesis de Fischer-Tropsch.

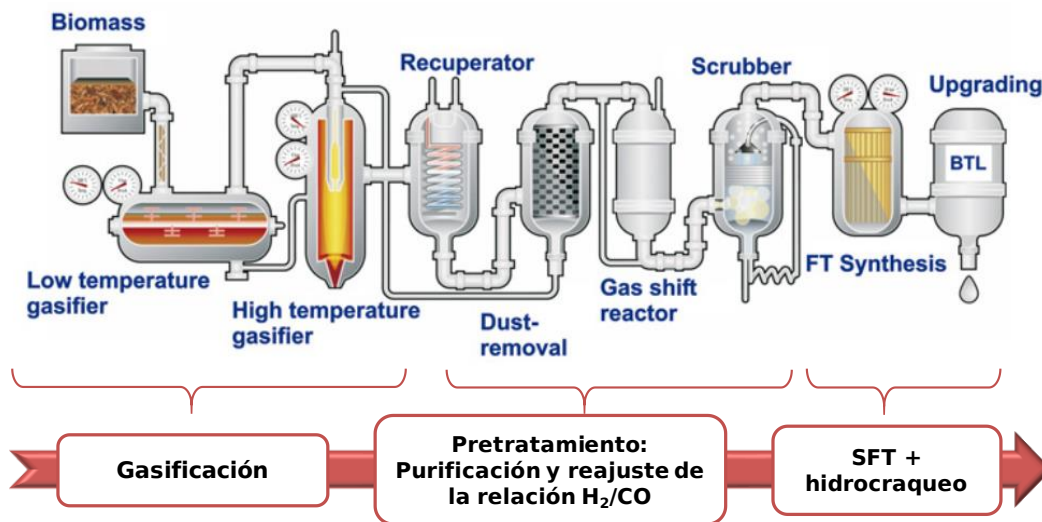


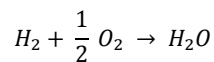
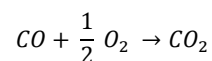
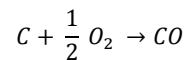
Figura 1.2. Esquema BtL de "Choren Carbo-V ® Process" [24].

1.1.4.1. Gasificación (obtención del gas de síntesis)

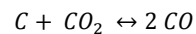
La tecnología utilizada para producir el gas de síntesis se puede separar en dos categorías: gasificación y reformado. Normalmente, el término gasificación se utiliza cuando el sólido o los hidrocarburos pesados se transforman en gas de síntesis, mientras que el reformado se utiliza para describir la transformación de los productos gaseosos o hidrocarburos ligeros en gas de síntesis [25]. Recientemente, se está estudiando la utilización de otros métodos para la obtención del gas de síntesis. Por ejemplo, utilizando métodos electroquímicos y termoquímicos se podría reducir la cantidad de CO₂ en la atmósfera, y simultáneamente producir gas de síntesis, convirtiendo CO₂ y H₂O en H₂ y CO. Además, este proceso ofrece la oportunidad de ajustar la relación H₂/CO a 2, que es la estequiométrica [26,27].

Al gasificar la biomasa, la relación H₂/CO del gas de síntesis obtenida puede variar entre 0,4 y 1,6 [26,28,29,30,31,32,33,34]. Según Rafati et al. [34] es posible incrementar la relación H₂/CO del gas de síntesis en la gasificación incrementando la proporción de agua. Este hecho favorecería la reacción de desplazamiento de agua o water gas shift (WGS), lo que incrementaría la proporción de H₂. No obstante, afirman que no conviene incrementar mucho la proporción de agua, ya que el incremento del agua disminuiría la eficiencia térmica. En la Figura 1.3 se muestran las reacciones involucradas en el proceso de gasificación.

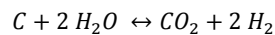
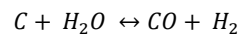
Reacciones de combustión:



Reacción de Boudouard:



Reacción WGS:



Reacción de metanación:

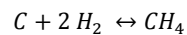


Figura 1.3. Reacciones que involucra el proceso de gasificación.

Como muestra la Tabla 1.1, la relación H₂/CO varía en función del método de gasificación (temperatura, agente gasificante, relación agente gasificante/biomasa, etc.) y de la biomasa utilizada. Los productos obtenidos en la gasificación suelen ser CO, CO₂, H₂, CH₄, hidrocarburos ligeros (C₂-C₄) y H₂O. Además de estos componentes, el gas de síntesis puede contener sulfuros, compuestos nitrogenados, cloruros, ceniza, alquitrán, etc. Estos componentes se eliminan al realizar el pretratamiento del gas.

Tabla 1.1. Relación H₂/CO del gas de síntesis.

Biomasa	Agente gasificante	Relación H ₂ /CO	Referencia
Leña	Vapor de agua	1,5	[28]
Leña	Aire	0,4	[29]
Leña	Pirólisis	1	[30]
Biomasa	Aire-O ₂ -vapor de aire	0,75-1-1	[31]
Cascara de café	Aire + CO ₂	0,69-0,76	[32]
Residuos forestales	Aire + CO ₂	0,36-0,37	[32]
Residuos municipales (MSW)	Aire + CO ₂	0,67-0,72	[32]
Residuos municipales (MSW)	Aire	0,4-1,5	[33]
Biomasa	Vapor de agua	0,89-1,43	[34]

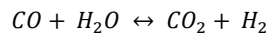
1.1.4.2. Pretratamiento del gas de síntesis

El pretratamiento es el paso previo que se realiza antes de incorporar el gas de síntesis en el reactor SFT. En el proceso de gasificación se pueden formar contaminantes tales como alquitrán, compuestos alcalinos, H₂S, sulfuro de carbonilo (COS), HCN, NH₃, HCl que su concentración dependerá de la fuente de biomasa y de las condiciones de operación utilizadas en la gasificación [34]. En este paso se eliminan estos contaminantes, que se pueden depositar en los equipos y provocar serios problemas de corrosión o que pueden envenenar los catalizadores SFT [34,35,36]. En el proceso del pretratamiento, además de eliminar estos contaminantes se reajusta la relación H₂/CO del gas de síntesis si es necesario.

Para limpiar el gas de síntesis hay dos métodos: limpieza del gas húmedo en frío que es el método convencional y limpieza del gas seco en caliente. La limpieza del gas húmedo es un método que está probado industrialmente. Sin embargo, tiene unas desventajas como la producción de lodos que son difíciles de eliminar y pérdida de la eficiencia térmica, ya que el gas obtenido se enfría, se filtra a baja temperatura y se depura mediante la utilización de

disolventes [13,37]. En cambio, la limpieza de gas en seco se realiza en caliente, por lo que no sería necesario enfriar el gas de síntesis, lo que puede ser una ventaja en cuanto a la eficiencia térmica [34]. No obstante, si la gasificación se realiza a baja presión los beneficios son menores, ya que el gas de síntesis se debe enfriar antes de comprimirlo [37].

El reajuste de la relación H₂/CO del gas de síntesis es un parámetro importante, ya que puede afectar al proceso SFT. Los valores óptimos de H₂/CO para SFT es 2 para el cobalto a baja temperatura, 1,7 para el hierro a baja temperatura y 1,0 para el hierro a alta temperatura [38]. Esta relación se puede ajustar con la reacción de desplazamiento de agua o water gas shift (WGS), donde el agua reacciona con el CO para producir H₂ y CO₂.



La relación de H₂/CO consumida para cada catalizador es diferente debido a la actividad WGS que presenta cada catalizador. En el caso del cobalto, la reacción predominante es la SFT, es por eso que la relación óptima es 2. En cambio, el hierro tiene capacidad de realizar WGS, lo que afecta a la relación H₂/CO consumida, siendo su contribución diferente dependiendo de la temperatura utilizada [38].

El gas de síntesis obtenido en la gasificación contiene grandes cantidades de CO₂, que incrementará aún más después de la reacción WGS. Los catalizadores de cobalto y hierro se comportan de distinta manera ante la presencia de CO₂. En el caso de cobalto el CO₂ no es un reactivo, pero grandes cantidades de CO₂ afectan negativamente a la actividad y la selectividad a C₅₊ [34,39,40], incrementando la selectividad a CH₄ al aumentar la proporción de CO₂ en el gas de síntesis a partir del 20 % [41]. En el caso del hierro, la presencia de CO₂ no afecta a la selectividad, y se podría convertir en hidrocarburos debido a la reacción WGS, ya que el CO₂ se puede convertir en CO mediante la WGS inversa y luego en hidrocarburos mediante la SFT [41]. Sin embargo, la presencia de CO₂ también se elimina del gas de síntesis mediante un paso previo. Después de este paso, el gas de síntesis purificado está listo para incorporarlo en el reactor SFT donde se va a transformar en hidrocarburos.

1.1.4.3. Síntesis de Fischer Tropsch (SFT)

1.1.4.3.1. Historia de la SFT

Antes del siglo XX, Alemania obtenía energía a partir de sus reservas de carbón, y no tenía dependencia alguna con los combustibles líquidos. No obstante, a principios de la década del siglo XX, con la aparición de los automóviles, camiones, y luego los aviones, y la utilización de diésel en vez de carbón en los barcos hizo incrementar considerablemente la dependencia que tenía Alemania de los combustibles líquidos. Además, la industrialización y la urbanización condujo a la sustitución del carbón por los combustibles líquidos, ya que poseía mayor contenido energético y eran más limpios y más prácticos para manipular. Puesto que el petróleo era el combustible del futuro, los científicos alemanes empezaron a investigar diferentes métodos para sintetizar el petróleo, con el objetivo de garantizar que Alemania no quedara sin combustible, ya que no disponía de reservas de petróleo [42].

En los años 1910-1925 Friedrich Bergius encontró una manera para obtener combustible líquido a partir del carbón, mediante la licuefacción directa, donde el carbón reacciona con el H_2 a 200 bares y 400 °C, obteniendo un líquido similar al petróleo. Una década más tarde, Franz Fischer y Hans Tropsch inventaron un segundo proceso para obtener combustible líquido a partir del carbón. En este caso, el carbón reacciona con el agua para obtener CO e H_2 y luego, se convierte en combustible a baja presión (1-10 bar) y temperatura (180-200 °C).

Al principio, el objetivo de Fischer era obtener electricidad a partir del carbón. Sin embargo, el comienzo de la Primera Guerra Mundial y la falta de petróleo de Alemania hizo cambiar el programa de Fischer, para investigar la obtención del petróleo a partir del carbón. Al principio se centró en la descomposición del carbón para obtener alquitrán. Luego, su interés cambió, puesto que BASF en 1913 patentó la hidrogenación catalítica del CO para dar hidrocarburos como metano, alcoholes, etc. [43]. Tomando esta patente como referente, Fischer empezó a estudiar la reducción catalítica del CO a diferentes condiciones. En 1925-1926 Fischer y Tropsch consiguieron obtener hidrocarburos utilizando un catalizador de cobalto y hierro a 250-300 °C y 1 bar [44].

La búsqueda de la independencia del petróleo llevó a Alemania a la construcción de las plantas de licuefacción directa y plantas SFT. En el año 1927, Alemania tenía una planta de licuefacción directa, y pasó a tener 12 plantas de licuefacción directa y 9 plantas SFT en el año 1942. A pesar del imprevisto y desafortunado entorno social y político en el que surgió la industria alemana del combustible sintético, este país seguía siendo la única nación que desarrolló una industria de combustible sintético.

Aunque la tecnología SFT se desarrolló en Alemania por primera vez, era ineficaz y cara. Por lo tanto, no podía competir con el crudo, que era barato y abundante en esa época. Para que el proceso pudiera llegar a ser eficaz, se vio la necesidad de optimizar tanto el reactor como el catalizador. La primera planta comercial SFT se consolidó en 1935. Se trataba de un reactor de lecho fijo, que consistía en una caja dividida con placas metálicas verticales y tubos refrigerantes que atravesaban las placas, y el catalizador se colocaba entre las placas y los tubos [45]. Este fue uno de los primeros sistemas utilizados para mejorar la transferencia de calor. El gas de síntesis se obtenía a partir de carbón y se operaba con catalizador de cobalto a baja temperatura (180-200 °C) [46].

La tecnología de Fischer-Tropsch se reactivó una década después en la República Sudafricana, que disponía de amplia reservas de carbón, constituyéndose para ello la empresa estatal Sasol. La primera planta de Sasol se construyó en Sasolburg en 1955. Se utilizaban reactores multitubulares tipo ARGE para la producción de ceras utilizando catalizadores de hierro a baja temperatura (230 °C) y reactores de lecho fluidizado con recirculación para operar a alta temperatura con catalizadores de hierro (340 °C). Después de haber realizado algunas mejoras en el proceso y en el catalizador, concluyeron que los reactores fluidizados eran muy adecuados. Por lo que 25 años después, construyeron dos plantas más en Secunda, utilizando esos mismos reactores con algunas mejoras (reactores Synthol). Al cabo de un tiempo esos reactores fueron reemplazados por reactores SAS (Sasol Advanced Synthol Reactors) [47].

En 1992, se construyó una planta GtL en Mossel Bay, también en Sudáfrica, que para algunos es la primera planta comercial GtL del mundo. Esta planta se consolidó con el nombre de MossGas [48]. En 2002, MossGas y otras dos entidades se fusionaron y fundaron la empresa PetroSA (The Petroleum, Oil and Gas Corporation of South Africa). Actualmente,

esta planta pertenece a esta empresa. Años más tarde de la construcción de esta planta, Sasol construyó dos plantas GtL más: la primera en colaboración con Qatar Petroleum en Qatar y la segunda con Chevron Nigeria Limited, en Nigeria.

En 1993, Shell junto con otros tres accionistas construyó una planta GtL en Bintulu. Esta planta estuvo parada más de dos años debido al incendio que sufrió en 1997. En 2003 restableció su producción con algunas mejoras. Luego, en 2011 Shell y Qatar Petroleum construyeron la planta Pearl GtL, que tiene una capacidad de producción de 140.000 bpd. En la Tabla 1.2 se recopilan las plantas SFT establecidas comercialmente.

Tabla 1.2. Plantas SFT establecidas comercialmente [46].

Empresa	Ubicación	Capacidad (bpd)	Materia prima	Año
Sasol	Sasolburg (Sudáfrica)	2.500	Carbón	1955
Sasol	Secunda (Sudáfrica)	85.000	Carbón	1980
Sasol	Secunda (Sudáfrica)	85.000	Carbón	1982
MossGas (PetroSA)	Mossel Bay (Sudáfrica)	30.000	Gas Natural	1992
Shell	Bintulu (Malasia)	12.500	Gas Natural	1993
Sasol/Qatar Petroleum	Qatar	34.000	Gas Natural	2007
SasolChevron	Escravos (Nigeria)	34.000	Gas Natural	2013
Shell	Qatar	140.000	Gas Natural	2011

1.1.4.3.2. Descripción de la SFT

La síntesis de Fischer-Tropsch es una reacción de polimerización exotérmica que convierte CO e H₂, principalmente, en agua e hidrocarburos lineales.



Normalmente, los hidrocarburos producidos suelen ser parafinas y olefinas. Sin embargo, también se producen hidrocarburos oxigenados en menor medida (alcoholes, cetonas, ácidos, etc.). En la Tabla 1.3 se presentan las reacciones principales que tienen lugar en la SFT:

Tabla 1.3. Reacciones principales en la SFT [49].

Reacciones principales	
Parafinas	$(2n + 1) H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Olefinas	$2n H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Metanación	$3 H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$
Reacción WGS	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reacciones secundarias	
Alcoholes	$2n H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$
Reacción de boudouard	$2 CO \rightarrow C + CO_2$

La SFT es un proceso complicado, y todavía no existe un acuerdo claro sobre el mecanismo exacto de la reacción [50,51,52,53]. Aunque se han propuesto varios mecanismos, al ser una reacción de polimerización todas ellas constan de los siguientes pasos:

- 1) Iniciación de la cadena: se forma el monómero a partir de los reactivos adsorbidos.
- 2) Propagación de la cadena: es la adición de estos monómeros para formar hidrocarburos de cadena larga.
- 3) Terminación de la cadena: es la desorción del hidrocarburo mediante hidrogenación (parafinas) o deshidrogenación (olefinas).
- 4) Readsorción y reacción adicional

Para formar los hidrocarburos de cadena larga se deben incorporar carbonos a los enlaces C-C, estos carbonos provienen del CO. La mayor controversia acerca del mecanismo está en cómo se produce la ruptura del enlace CO. Se pueden diferenciar dos mecanismos principales: el mecanismo del carburo o de la inserción del CO. En el mecanismo del carburo, la reacción se inicia con la disociación del CO, mientras que en el mecanismo de la inserción del CO, la ruptura del enlace CO ocurre una vez que el CO se inserta en el hidrocarburo. Hay muchas posibilidades y se han propuesto numerosas variaciones en base a estos dos mecanismos propuestos [53].

Actualmente, el escenario más aceptado respecto a la formación de los hidrocarburos de cadena larga se describe en la Figura 1.4. Primero, el CO y el H₂ se disocian para formar especies atómicas en la superficie. El O absorbido se elimina con el H en forma de agua, mientras que el C se combina con el H para formar especies intermedias CH_x. La formación del CH_x también puede provenir de especies de la disociación de CO asistida por el H, formando la especie intermedia HCO, seguida de la disociación del enlace CO [54]. Los estudios teóricos indican que la superficie de Co y Ru pueden ayudar a la disociación directa del CO [54], mientras que los estudios cinéticos realizados a condiciones de reacción y los modelados sugieren que la ruta principal en la formación de los intermedios CH_x en la superficie de Co y Fe se realiza mediante la disociación del CO asistida por el H [55].

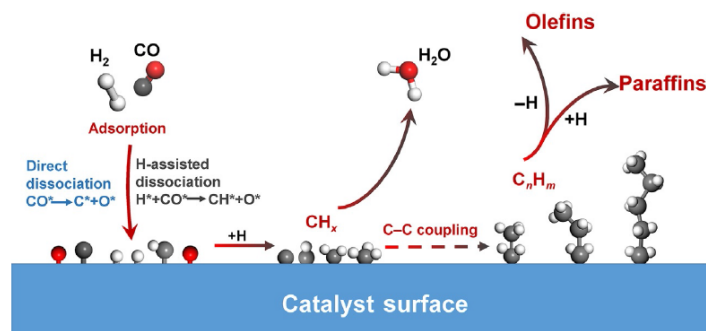


Figura 1.4. Mecanismo de reacción simplificada [56].

La SFT es una reacción de polimerización y su selectividad se puede explicar con la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF) [56,57]. El CO se disocia mediante la disociación directa o por la disociación asistida por el H, luego se forma el monómero CH_x, y finalmente, el acoplamiento de diferentes monómeros conduce a la formación de hidrocarburos de cadena larga. El modelo ASF es un modelo ideal que explica la distribución de los productos, suponiendo que no hay reacciones secundarias (Ecuación 1.1).

$$W_n/n = \alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde W_n es la fracción en peso de cada hidrocarburo con *n* carbonos, *n* es el número de carbono de cada hidrocarburo y el parámetro α es la probabilidad de crecimiento de cadena, que se define como la velocidad de propagación de la cadena (*r_p*) entre la velocidad global (suma de la anterior y de la terminación de la cadena (*r_t*)) (Ecuación 1.2).

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Conociendo el valor de α se puede obtener la distribución de los productos obtenidos en la SFT. En la Figura 1.5 se muestra la distribución de los productos en función del parámetro α , que se denomina la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

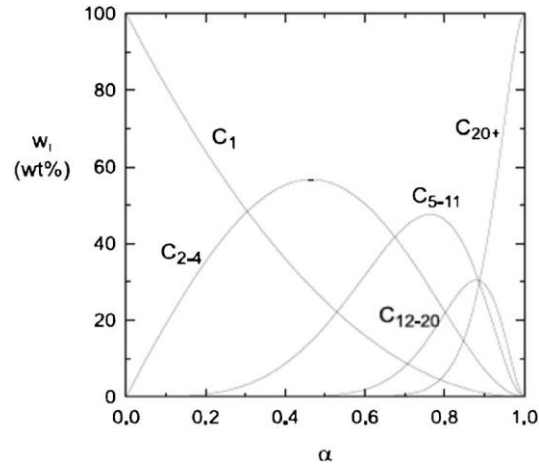


Figura 1.5. Distribución de los productos en peso en función del parámetro α [58].

Como muestra la Figura 1.5, cada fracción de hidrocarburos presenta un máximo, lo que indica que se obtendrá una mezcla de las distintas fracciones. La proporción de cada fracción dependerá del parámetro α , que a su vez está relacionada con la velocidad de propagación y velocidad global de la reacción. Por lo tanto, si se quieren obtener gasolinas, el valor de α tendrá que estar comprendida entre 0,7-0,8. En cambio, si se quiere maximizar la producción de diésel el valor de α tiene que ser mayor que 0,8.

Para determinar el valor de α a partir de los datos reales, se utiliza la forma lineal de la Ecuación 1.1, que da lugar a la Ecuación 1.3.

$$\ln\left(\frac{W_n/n}{n}\right) = n \ln \alpha + \ln\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right) \quad (\text{Ec. 1.3})$$

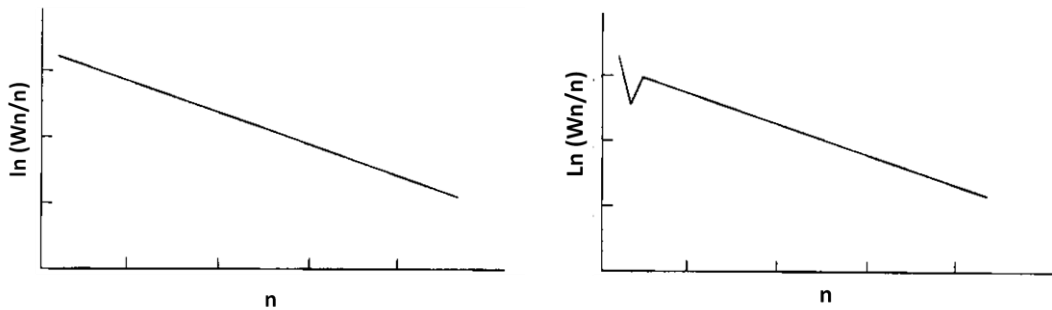


Figura 1.6. Distribución ASF clásica de todos los productos (izquierda) Distribución clásica ASF con anomalías en C_1 y C_2 [49].

En bibliografía se han publicado numerosas distribuciones ASF con algunas desviaciones. Algunas se atribuyen a las dificultades analíticas a la hora de analizar los compuestos [59] o a que el sistema de reacción no estuviera estable [60,61]. Sin embargo, las presencias de algunas anomalías se podrían explicar con ciertos fenómenos que ocurren en la reacción:

- *Incremento del rendimiento de metano:* algunos autores sugieren que el incremento de metano se debe a la presencia de otros centros activos que son activos para llevar a cabo la reacción de metanación [49,61] (Figura 1.6).
- *Disminución de etano y eteno:* normalmente, la disminución de estos productos se asocia con la presencia de reacciones secundarias. Por lo tanto, el eteno se podría adsorber para transformarse en etano o que funcionara como intermediario para la producción de hidrocarburos más largos (Figura 1.6).

Las dos desviaciones arriba indicadas son las desviaciones típicas. Sin embargo, en algunos casos se observa una desviación a partir del hidrocarburo C_{10} . Debido a esta desviación se podrían obtener dos valores de α a partir de la curva ASF. Kuipers et al. [62] afirman que este hecho está relacionado con la presencia de reacciones secundarias.

Las reacciones secundarias se conocen como las posibles reacciones adicionales que puede sufrir una olefina por su readsorción en el centro activo. Una vez que la olefina se readsorbe puede sufrir diferentes reacciones tales como hidrogenación, crecimiento adicional, isomerización y craqueo, lo que puede influenciar la selectividad [49]. Generalmente, el grado de las reacciones secundarias aumenta en este orden: Fe < Ru < Co [49,63]. El hierro es el metal que presenta menos reacciones secundarias, es por eso que con el hierro se obtienen grandes cantidades de olefinas [49].

Estas reacciones secundarias pueden influir en la selectividad de los productos SFT. Iglesia et al. [63] observaron que al incrementar el tiempo de residencia, la selectividad a C₅₊ incrementa y disminuye la selectividad a CH₄ en los catalizadores de cobalto y rutenio, observando una disminución en la relación olefina/parafina (O/P). Ellos sugieren que el aumento de la selectividad a C₅₊ puede ser debido a la readsorción de las α -olefinas para obtener hidrocarburos más largos. Además, es posible que las α -olefinas compitan con los intermediarios CH_x por el centro activo, que la mejora de la readsorción de estas provoque una disminución de los intermedios, y esto cause la disminución de la selectividad a CH₄ [64]. Por otro lado, también se ha observado que presiones elevadas de CO y H₂O inhiben la hidrogenación y el craqueo en comparación con la readsorción de las olefinas [49].

1.1.4.3.3. Limitaciones difusionales en la SFT

La Síntesis de Fischer-Tropsch es una hidrogenación catalítica del CO que se lleva a cabo en los metales activos situados en los soportes porosos, que normalmente suelen estar llenos de productos líquidos en las condiciones de reacción. Frecuentemente, la velocidad de reacción de los centros activos, está controlada por la baja velocidad de llegada de los reactivos y eliminación de los productos. La difusión de las moléculas en la fase líquida es más lenta que en la fase gas. Por lo tanto, los reactivos penetran dentro de la partícula lentamente y no pueden satisfacer la velocidad de reacción química intrínseca. Este hecho, disminuye la efectividad del catalizador y cambia la selectividad. En la SFT se diferencian dos tipos de problemas difusionales: eliminación lenta de los productos del catalizador y la llegada lenta de los reactivos al centro activo.

La eliminación lenta de los productos, incrementa el tiempo de residencia de las α -olefinas, puesto que la difusión de estas será más lenta a través de las ceras líquidas. Como se ha comentado anteriormente, el incremento del tiempo de residencia favorece la readsorción de las α -olefinas, lo que puede generar hidrocarburos más pesados debido a la reinserción y crecimiento de la olefina, o mayor cantidad de parafinas por la hidrogenación de estas.

Por otro lado, la llegada lenta de los reactivos normalmente genera un descenso de la velocidad de reacción, y a su vez puede influenciar la selectividad. La SFT involucra dos reactivos diferentes, el CO y el H₂. En consecuencia, las diferentes velocidades que presentan estos reactivos a través de las ceras líquidas afectaran a la selectividad. La difusividad del H₂ es mayor que la del CO en las ceras líquidas [65], lo que implica un aumento de la relación H₂/CO alrededor de los centros activos, lo que resultará en un aumento de los hidrocarburos ligeros, principalmente metano.

Teniendo en cuenta estos dos problemas difusionales, Iglesia [66,67,63] definió un parámetro estructural (χ) que tiene en cuenta el tamaño de partícula, porosidad, tamaño de poro y densidad superficial de átomos de Co, para obtener la máxima productividad a C₅₊. Este parámetro estructural se define de acuerdo a la Ecuación 1.4.

$$\chi = \frac{R_p^2 \cdot \varepsilon \cdot \theta_{Co}}{r_p} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Donde χ es el parámetro estructural (m⁻¹), R_p es radio de partícula de catalizador (m), ε es la porosidad de la partícula de catalizador, θ_{Co} es la densidad superficial de átomos de Co (at./m²), r_p es el radio de poro (m).

La Figura 1.7 muestra como varía la selectividad a C₅₊ y la selectividad a CH₄ en función del parámetro estructural. Cuando el parámetro estructural es menor que 100, la selectividad a C₅₊ disminuye e incrementa la selectividad a CH₄ al disminuir su valor. Cuando el parámetro estructural es mayor que 100, la selectividad a C₅₊ disminuye e incrementa la selectividad a CH₄ al incrementar su valor.

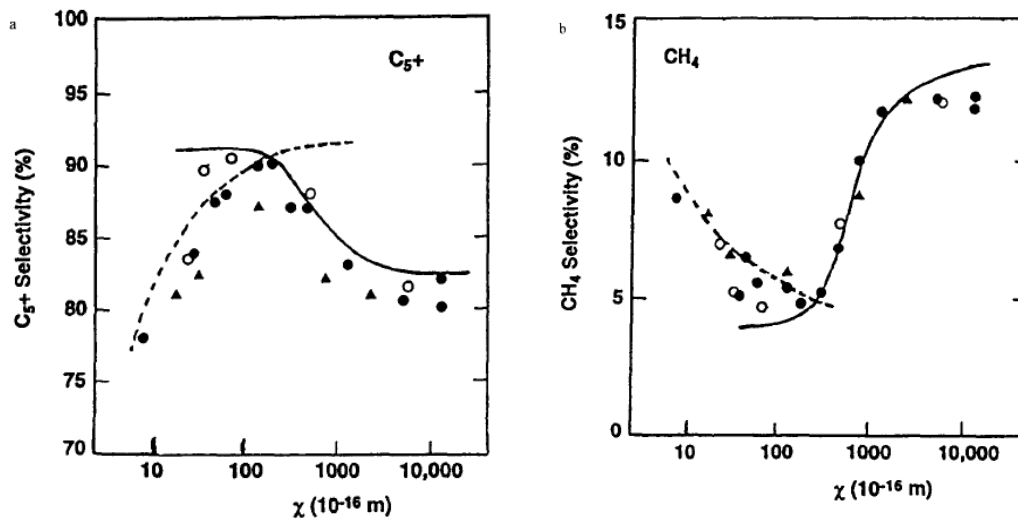


Figura 1.7. Selectividad a C_{5+} y selectividad a CH_4 en función del parámetro estructural [66].

Este estudio está realizado con catalizadores de cobalto. En el caso del hierro se cree que la readsorción de las α -olefinas no es tan importante [49]. Sin embargo, G.P. van der Lann et al. [68] observaron que teniendo en cuenta la readsorción de las olefinas con los catalizadores de hierro, se predice con más precisión la selectividad de los productos.

1.1.4.3.4. Catalizadores para la SFT

Los metales activos para la SFT tienen que tener la capacidad para adsorber CO disociativamente e H_2 . Fe, Co, Ni, Ru y Os son los mejores metales para la SFT. Sin embargo, solo Ru, Co, Fe y Ni tienen actividad suficiente para fines comerciales [13,56].

Ru es uno de los metales más activos para operar en la SFT a baja temperatura y producir hidrocarburos de cadena larga. Sin embargo, es muy caro y no se considera viable industrialmente. Otro catalizador activo en la SFT pero que no se utiliza industrialmente es el níquel, debido a su alta actividad para hidrogenar, que produce principalmente un producto indeseado, el metano. Por lo tanto, para aplicaciones industriales solo se consideran catalizadores adecuados el Co y el Fe. La selectividad a metano disminuye siguiendo esta

secuencia Ni>Rh>Co>Fe, mientras que la producción de olefinas es más importante en el Fe (Fe>Co>Ni) [13,69].

El Fe es más barato que el cobalto, pero la selectividad obtenida con los dos metales es muy diferente [56]. Con el Fe se obtienen menos parafinas y más productos oxigenados, mientras que con el cobalto ocurre justo lo contrario. Por lo tanto, dependiendo del producto deseado se escoge un catalizador u otro. Otra diferencia importante entre los dos metales es la actividad WGS: el Fe presenta alta actividad WGS en comparación con el Co [109]. Por esta razón, el Fe se utiliza cuando la relación H₂/CO del gas de síntesis es menor de 2, en procesos BtL y CtL [13,70,71], mientras que el cobalto se utiliza cuando la relación H₂/CO es 2, por ejemplo en el proceso GtL.

El proceso SFT normalmente se clasifica en función de la temperatura de operación: SFT de alta temperatura (300-350 °C) y de baja temperatura (200-250 °C) [109,13]. En el proceso de alta temperatura se utilizan catalizadores de hierro para obtener hidrocarburos de cadena corta (C₁-C₁₅) como gasolina y olefinas. Estos últimos se suelen utilizar para producir otros productos de alto valor añadido. Al operar a alta temperatura la actividad WGS del hierro es mayor. Por esta razón, la relación H₂/CO empleada en estos casos suele ser en torno a 1.

En el proceso de baja temperatura se puede utilizar tanto el cobalto como el hierro, para producir hidrocarburos de cadena más larga. No obstante, a baja temperatura de reacción la actividad que presenta el cobalto es superior al del hierro, y además, la selectividad a hidrocarburos de cadena larga que ofrece también es mayor [13].

1.1.4.3.4.1. Catalizadores de cobalto

El cobalto se dispersa sobre diferentes soportes con el objetivo de obtener alta superficie metálica. Los soportes tradicionales para dispersar el cobalto han sido TiO₂, SiO₂ y Al₂O₃, aunque recientemente también se ha estudiado la utilización de otros soportes como los basados en carbono. La interacción que se forma entre el metal y el soporte, y la superficie específica que presenta el soporte son parámetros importantes [13]. Los soportes que ofrecen mayor superficie específica ofrecen la oportunidad de dispersar mejor el metal

activo, lo que es conveniente para conseguir la mayor superficie metálica posible. Por otro lado, la interacción que se forma entre el soporte y la fase activa es otro parámetro importante. Si esta interacción es muy fuerte, puede llevar a la formación de óxidos pocos reducibles que no presentaran actividad en reacción, ya que generalmente está aceptado que la especie activa en la SFT es el cobalto metálico [56,109]. Por otro lado, la formación de enlaces muy débiles puede llevar a la formación de tamaños de partícula grande, que afectará a la actividad, ya que la actividad es proporcional a la superficie metálica expuesta.

Por otro lado, con los catalizadores de cobalto se utilizan promotores tales como Re, Pt, Pd y Ru para mejorar la reducibilidad del óxido de cobalto [13,56,109]. Este promotor ayuda a disminuir la temperatura de reducción e incrementar la reducibilidad del Co_3O_4 . Los promotores como óxidos de Pt, Pd y Ru, son óxidos que se reducen a baja temperatura, por debajo de la temperatura de reducción del Co_3O_4 . En cambio, el óxido de renio se reduce por encima de la primera etapa de reducción del Co_3O_4 , por tanto, este promotor ayuda a la segunda etapa de reducción del cobalto (la reducción de CoO a Co) [13].

1.1.4.3.4.2. Catalizadores de hierro

En el caso de los catalizadores de hierro se cree que la especie activa en la hidrogenación de CO son los carburos de hierro. Para obtener la fase activa, el hierro se reduce y luego se forma el carburo ante la presencia del gas de síntesis. Una vez que se forma el hierro metálico, en presencia del gas de síntesis se forman diferentes carburos (ϵ - Fe_2C , ϵ' - $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, Fe_7C_3 , χ - Fe_5C_2 , y θ - Fe_3C) [56]. Las especies de carburo de hierro que se forman dependen de las condiciones utilizadas en el pretratamiento. Al utilizar altas temperaturas para formar el carburo normalmente se forma χ - Fe_5C_2 , que es la fase activa en la SFT [72,73,74]. Sin embargo, recientemente Xu et al. [75] observaron que ϵ - Fe_2C es muy activo al operar a baja temperatura de reacción. Este carburo se forma al utilizar baja temperatura en el pretratamiento, ya que es estable solo a baja temperatura.

El hierro al igual que el cobalto se suele dispersar sobre soportes de Al_2O_3 o SiO_2 , pero la fuerte interacción metal-soporte que se forma puede llegar a inhibir el catalizador. Por lo tanto, últimamente se está estudiando la utilización de soportes que interaccionan débilmente con el metal como son los materiales carbonosos o alúmina con poca superficie

[76]. También se les añade cantidades de Ru y Cu para mejorar la reducibilidad, y metales alcalinos (K, Na, C, Rb) para mejorar la selectividad del catalizador. Por ejemplo, algunos estudios sugieren que el K promueve la quimisorción de CO, e inhibe la quimisorción de H₂, lo que permite incrementar la selectividad a hidrocarburos de cadena larga [77,78].

1.1.4.3.5. Desactivación de los catalizadores

Las cuatro causas principales de la desactivación de un catalizador suelen ser: oxidación de la fase activa, sinterizado de la fase activa, formación de carbón y el envenenamiento.

Desactivación por oxidación

En la SFT con catalizadores de cobalto se asume que el O del CO se elimina en forma de agua. Por lo tanto, la presencia de agua será importante al operar altas conversiones. Se comenta en bibliografía que una de las posibles causas de la desactivación del cobalto es la presencia de agua, ya que su presencia podría oxidar la fase activa. Asimismo, aunque el diagrama de fase muestra que no es posible que el cobalto “bulk” se oxide a las condiciones SFT, los cálculos termodinámicos realizados por van Steen et al. [79] demostraron que es posible que las partículas de cobalto esféricas que sean menores de 4,4 nm se oxiden si la conversión de CO es alta.

Aun así, hay mucha controversia sobre cómo afecta el agua al cobalto. Algunos autores observan que las partículas grandes de cobalto se oxidan mientras que las pequeñas parecen resistirse a la oxidación al soportarlos sobre SiO₂ [80]. Otros en cambio, no observan la oxidación de las partículas de cobalto cuando estas son mayores de 6 nm al soportarlos sobre alúmina, concluyendo que la oxidación no es la causa de la desactivación [81,79]. Por lo tanto, parece que la naturaleza del soporte y promotor podrían influir en la desactivación [13]. Algunos estudios realizados con catalizadores de cobalto sobre Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂, demuestran que la naturaleza del soporte influye bastante en la desactivación, observando un incremento de la actividad al añadir agua a los catalizadores soportados en TiO₂ y SiO₂, y observando pérdida de la actividad al añadir agua al catalizador soportado sobre Al₂O₃ [82].

Al igual que en los catalizadores de cobalto, la reoxidación de los catalizadores de hierro ocurre por la presencia de agua. La vida útil de los catalizadores de hierro es más corta que los de cobalto, puesto que la velocidad de reoxidación del cobalto es más baja. La mayoría de los estudios realizados para el hierro sugieren que el hierro se oxida gradualmente durante la SFT para formar Fe_3O_4 , que es inactivo en la SFT [83].

Desactivación por sinterizado

El sinterizado provoca la disminución de la superficie de la fase activa. El sinterizado es un proceso que está termodinámicamente favorecido que conlleva la disminución de la energía superficial mediante el incremento del tamaño de cristal de la fase activa. Cuando el soporte interactúa fuertemente con la fase activa, como es el caso de la alúmina, se ralentiza este proceso. En cambio, el aumento de la temperatura y la presencia de agua lo favorecerán [84]. Al alcanzar la temperatura Hüttig los átomos en los defectos se volverán móviles. Luego, al alcanzar la temperatura Tamman los átomos del “bulk” presentarán movilidad. Por último, a temperatura cercanas al punto de fusión, la difusión se vuelve más rápida y la probabilidad de que dos partículas colisionen incrementa. La temperatura de fusión del cobalto “bulk” es de 1480 °C y la temperatura Hütting es de 253 °C, condiciones similares a SFT de baja temperatura [85]. Sin embargo, cabe señalar que la temperatura de difusión de las nanopartículas de cobalto puede variar de la temperatura del cobalto “bulk” [86].

Este proceso se explica mediante dos mecanismos: por migración atómica o por migración de cristales (coalescencia). Algunos autores afirman que el mecanismo principal de la desactivación por sinterizado es la coalescencia [86,13]. Las partículas de cobalto más pequeñas son más propensas a sufrir la desactivación por sinterizado. Por esta razón, la desactivación de los catalizadores promovidos suele ser más acusada, puesto que el promotor es capaz de reducir las partículas de cobalto pequeñas que son más sensibles al sinterizado, las que serían inactivas sin la presencia del promotor.

En el caso del hierro, el sinterizado también depende de la temperatura. La temperatura Tamman es la temperatura a la cual los átomos del material pueden moverse y las partículas empiezan a sinterizar. Esta temperatura depende del material, por ejemplo,

la temperatura Tamman para el hierro es de 633 °C, que está muy por encima de las condiciones de operación SFT empleadas para el hierro. Por lo tanto, en principio el sinterizado no parece el mecanismo más probable para explicar la desactivación del hierro. No obstante, durante la SFT se pueden formar puntos calientes, donde la temperatura es superior a la de la reacción. Estos puntos calientes y el sinterizado hidrotermal pueden provocar el sinterizado del metal [83].

Depósito de carbono

Otra de las posibles causas de la desactivación puede ser la formación de carbono sobre el catalizador [87,86]. Para la formación de los hidrocarburos, el CO se disocia formando varias especies de carbón sobre la superficie. Durante este proceso, se pueden formar algunas especies inactivas de carbón como grafito o carburo de cobalto. Aunque la formación de carburo de cobalto se cree que es una forma de desactivación del metal, Volkova et al. [88] mencionan en bibliografía que estas especies son interesantes para la formación de alcoholes.

Por otro lado, la reacción de Boudouard es una reacción secundaria en la SFT que favorece la formación de carbón sobre la superficie (Figura 1.3). Sin embargo, la formación de carbón suele estar más favorecida cuando se opera con déficit de hidrógeno, y normalmente, en el caso del cobalto la relación H_2/CO suele ser 2. La presencia de hidrógeno y la actividad para hidrogenar que muestra el catalizador no debería permitir acumular carbón sobre la superficie. Por esta razón la SFT se considera una reacción insensible a la formación de carbono. No obstante, algunos autores afirman observar desactivación por la presencia de carbón [89,90,91].

En la SFT a baja temperatura, los productos deseados suelen ser hidrocarburos de cadena larga. Los hidrocarburos de cadena larga (ceras) que se acumulan sobre la superficie del catalizador disminuye la difusión de los reactivos, y consecuentemente, ralentiza la reacción [92]. Este hecho normalmente no desactiva el catalizador, sino que ralentiza su velocidad. Sin embargo, estos compuestos podrían bloquear los microporos por acumulación. Estos hidrocarburos son denominados como carbono polimérico amorfo [86].

En los catalizadores de hierro, principalmente el carbón amorfo se deposita a baja temperatura de reacción (< 280 °C), mientras que la formación del carbón grafítico, que conduce a la formación de coque se produce a altas temperaturas de reacción (> 280 °C), lo que puede conducir a una disminución de la actividad.

Otra forma de desactivación del hierro es la transformación de la fase activa. Como se ha comentado anteriormente, los carburos de hierro son la fase activa en la SFT (χ -carburo, ϵ -carburo), y su transformación a una fase menos activa o inactiva puede provocar su desactivación.

Envenenamiento

El cobalto se puede envenenar en presencia de compuesto sulfurados, nitrogenados o en presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Cuando el gas de síntesis se obtiene a partir de la biomasa, este puede contener trazas de azufre. El azufre es conocido por ser perjudicial para los catalizadores de cobalto, ya que se adsorbe fuertemente en los centros activos. Esta adsorción provoca el bloqueo de los centros y es posible que los átomos de alrededor sufran una modificación electrónica. Numerosos estudios están de acuerdo en que la adición del azufre afecta a la reducibilidad, actividad y a la selectividad del catalizador [86,93,94,95]. Al incorporar grandes cantidades de azufre, la actividad disminuye y se modifica la selectividad, obteniendo hidrocarburos más ligeros, que es la tendencia general observada por diferentes autores. Sin embargo, al incorporar pequeñas cantidades de azufre hay controversia en cómo afecta este compuesto, puesto que algunos observan efectos promocionales (incremento de la actividad y selectividad a hidrocarburos de cadena larga [93]), mientras otros observan un efecto negativo indistintamente de la cantidad añadida [94,95].

La presencia de compuestos nitrogenados como NH_3 , HCN y NO_x que se pueden generar en la obtención del gas de síntesis, desactivan el catalizador de cobalto. Sin embargo, esta desactivación es reversible, por lo que un tratamiento con H_2 podría regenerar el catalizador al 100 % [86].

La presencia de metales alcalinos produce cambios en la actividad y selectividad de la SFT. En bibliografía se menciona que la probabilidad de crecimiento de cadena incrementa mientras disminuye la actividad [96,97,98,99,100,101]. Algunos autores sugieren que la posible desactivación por la presencia de metales alcalinos sea debida al bloqueo del centro activo, o debida a los efectos electrónicos, que pueden afectar la adsorción y disociación del H₂ y CO [96]. Borg y cols. [97] observaron diferencias en la quimisorción de H₂ al incorporar pequeñas cantidades de metales alcalinos al catalizador. Sin embargo, otros autores [96,98,100] no apreciaron diferencias significativas en el análisis de quimisorción de H₂ hasta incorporar grandes cantidades (> 10.000 ppm). Algunos autores sugieren que el K es móvil, y que tiene la capacidad para llegar e influenciar centros específicos durante la síntesis de Fischer-Tropsch [100,101].

En los catalizadores hierro, los átomos electronegativos como el oxígeno, bromuro, sulfuros y cloruros envenenan el catalizador, siendo el azufre el contaminante más perjudicial. Aunque se ha observado al igual que ocurre con el cobalto, que grandes cantidades de azufre puede desactivar el catalizador, pequeñas cantidades de azufre mejoran la actividad y la selectividad a hidrocarburos de cadena larga en los catalizadores de hierro [102].

1.1.5. Viabilidad de la SFT-BtL

La gasificación y la conversión de la biomasa requiere una inversión económica importante. Algunos estudios tecno-económicos revelan que para que el coste de producción sea pequeño, es necesario incrementar la producción de la planta [103]. Esto implicaría un incremento del coste en el transporte, puesto que la biomasa necesaria habría que transportarlo hasta la planta. Una opción sería utilizar reactores microestructurados para la intensificación de procesos [104].

En el año 2000 Stankiewicz y Moulijn [105] definieron la intensificación de procesos como el desarrollo de técnicas y equipamiento, que comparando con los métodos tradicionales ofrecen mejoras drásticas en cuanto a la disminución de la relación de volumen de equipamiento/capacidad de producción, consumo de energía o residuos de producción, lo que conlleva a un proceso más rentable. Es decir, un desarrollo que conduce a una tecnología

más pequeña, limpia y con mayor eficiencia energética. Cabe destacar que esta mejora debe estar relacionada con las mejoras relacionadas con la ingeniería, es decir, mejora de métodos ingenieriles y de equipamiento. El desarrollo de una nueva ruta química o un cambio en la composición química del catalizador no se consideraría intensificación de procesos.

Este campo se podría dividir en dos áreas: intensificación de procesos referida al equipamiento o al método. La intensificación de procesos respecto al equipamiento consiste en el empleo de reactores innovadores que sean capaces de mejorar el mezclado, transferencia de calor y la transferencia de materia, entre los que se encuentran los catalizadores y reactores estructurados: monolitos, microrreactores, etc. La intensificación de procesos respecto al método consistiría en el empleo de reactores multifuncionales.

En el año 2008, Reay et al. [106] modificaron ligeramente la definición de Stankiewicz y Moujijn, describiendo la intensificación de procesos como cualquier desarrollo de ingeniería química que conduce a una tecnología más pequeña, limpia, segura y más eficiente. Lerou et al. [107] presentan distintos ejemplos de como el uso de reactores de microcanales pueden mejorar esos cuatro aspectos que conducen a la intensificación de procesos.

Los reactores de microcanales son bloques que están compuestos de numerosos canales pequeños donde se lleva a cabo la reacción (Figura 1.8). Este diseño permite mejorar considerablemente la transferencia de materia y calor, ofreciendo un mejor control de la temperatura del catalizador maximizando la actividad catalítica y su vida útil. Este hecho conduce a procesos más eficientes y pequeños, puesto que incrementa la productividad por volumen de reactor. Además, un proceso eficiente normalmente conduce a un proceso más limpio, ya que toda la materia prima se transforma en producto generando menos residuos (subproductos). Por ejemplo, en la SFT con los catalizadores de cobalto, un control adecuado de la temperatura evita la producción de compuestos indeseados como el metano. Asimismo, un control adecuado de la temperatura conduce a procesos más seguros, evitando disparos térmicos ante reacciones peligrosas como es el caso de la producción de H_2O_2 . En este proceso, el H_2 reacciona con el O_2 para dar H_2O_2 , esta reacción es explosiva, por lo que un buen control de la temperatura puede disminuir las posibilidades de sufrir accidentes.

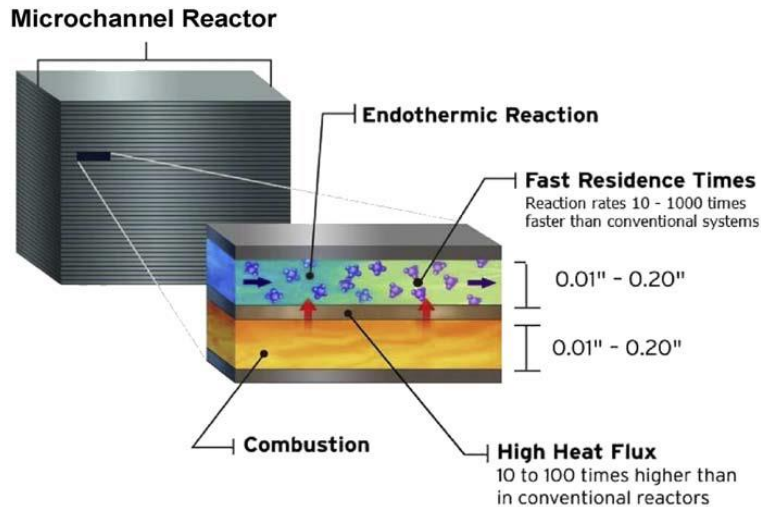


Figura 1.8. Esquema de un reactor de microcanales [107].

Por otro lado, la alta fracción hueca que presentan los reactores de microcanales evita los problemas de pérdida de carga, y al mejorar la transferencia de calor, permite trabajar en condiciones más extremas sin perder el control de la temperatura. Además, los microrreactores al ser bloques de microcanales con una capacidad de producción en condiciones de operación óptimas, permiten acoplar o desacoplar más o menos reactores según las necesidades de producción de la planta, pero trabajando siempre en condiciones óptimas.

La inversión económica que requiere esta tecnología por unidad producida es menor en comparación con los sistemas convencionales, siendo esta diferencia mayor para las plantas pequeñas (Figura 1.9) [108]. De esta manera, las plantas pequeñas de BtL se podrían beneficiar de las producciones próximas a las fuentes de biomasa sin tener que invertir mucho dinero en el transporte de materias primas o productos. Además, la distribución geográfica de la biomasa es más dispersa que el de los combustibles fósiles, y la densidad energética de la biomasa tanto volumétrica como másica es menor. Por lo tanto, la importancia del transporte en este caso puede llegar a ser crucial. Velocys es una compañía que desarrolla reactores de microcanales para la SFT mediante el uso de un catalizador muy

activo de cobalto [109]. Según esta compañía esta tecnología incrementa el rendimiento y la estabilidad del catalizador si lo comparamos con los reactores convencionales. Asimismo, la compañía afirma que una planta convencional BtL para que resulte económicamente viable necesita altas capacidades de producción (> 30.00 bpd), mientras que el uso de sus microrreactores lo hace comercialmente viable con baja capacidad de producción (1.500 bpd) [109].

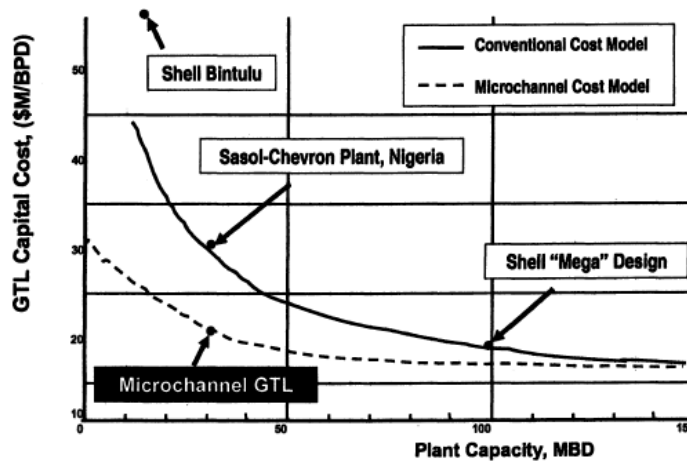


Figura 1.8. Esquema de un reactor de microcanales [108].

Dimitriou et al. [110] sugieren que actualmente la producción de biocombustible por el método convencional no es competitiva con la producción de combustibles fósiles. Para que el precio del biocombustible llegue a ser competitivo sugieren que requiere de la combinación de subsidios y reducción de impuestos por parte del gobierno, e incremento considerable del precio del petróleo. Otros autores opinan que la utilización de catalizadores bifuncionales (cobalto/zeolita) también podría contribuir a la reducción del coste de las plantas pequeñas [104].

1.2. Planteamiento de la tesis

1.2.1. Objetivo

El objetivo de esta tesis es el estudio de diferentes catalizadores para llevar a cabo la Síntesis de Fischer-Tropsch a partir de baja relación H_2/CO . Se estudia la utilización de catalizadores de cobalto SFT, catalizadores de hierro SFT y la mezcla de catalizador de cobalto SFT y catalizador WGS.

Este estudio se llevó a cabo tanto con catalizador en polvo como con catalizadores estructurados, donde se comparan los distintos sustratos estructurados: espumas metálicas, monolitos metálicos, monolitos cerámicos, etc.

1.2.2. Estructura de la memoria

La tesis está dividida en 6 capítulos. En el primer capítulo se realiza una introducción general, donde se explica la necesidad de la utilización de energías renovables, el proceso BtL y conceptos básicos de la Síntesis de Fischer-Tropsch.

En el segundo capítulo se explica tanto la síntesis de los distintos catalizadores utilizados como todas las técnicas experimentales de caracterización empleadas en el desarrollo de este trabajo.

En el tercer capítulo se estudia el efecto de la relación H_2/CO en el gas de síntesis de síntesis al utilizar catalizadores de cobalto. Este estudio se ha realizado tanto en catalizador en polvo como en sistemas estructurados.

En el cuarto capítulo se estudia la incorporación de tres catalizadores WGS al catalizador de cobalto, con el objetivo de incrementar la productividad de hidrocarburos al incorporar la reacción WGS.

En el quinto capítulo se estudia la utilización de un catalizador de hierro para llevar a cabo la SFT. Este catalizador se obtiene a partir de un MOF (FeBTC) y se estudia su síntesis como la estructuración de este catalizador en diferentes sustratos estructurados.

En el sexto capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas en esta tesis.

1.3. Referencias

- [1] I. Yildiz, *Comprehensive Energy System*, Fossil fuels, Volume 1, 521-567, Elsevier, 2018.
- [2] A. Omer, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (9) (2008) 2265-2300.
- [3] UNESCO. U.N. World Water Assessment Program. The United Nations world water development report 2014: water and energy, Paris, 2014.
- [4] UNESCO. U.N. World Water Assessment Program. The United Nations world water development report 2014: water and energy, Paris, 2015.
- [5] BP Energy Outlook, 2018.
- [6] EPA. Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-1998: Report EPA 236-R-00-01. Washington, DC:US EPA, 2000.
- [7] IEA. CO₂ emissions from fuel combustion 2012. Paris: Organisation for economic co-operation and development, 2012.
- [8] U.S. Energy information Administration, Natural gas and the environment, Disponible en: https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=natural_gas_environment
- [9] G. Olsson, Water and energy; threats and opportunities, Second edition, IWA publishing, 2015.
- [10] Z. Khatib, P. Verbeek, *J Pet. Technol.* 55 (2003) 26-28.
- [11] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 578-597.
- [12] Y. Demirel, *Comprehensive Energy Systems*, Biofuels, Volumen 1, Elsevier, 2018.
- [13] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciuc, *Ficher-Tropsch Synthesis to Biofuels (BtL Process)*, Chapter 12, Elsevier, 2013.
- [14] S. Leduc, E. Wetterlund, E. Dotzauer, *Third International Symposium on Energy form Biomass and Waste*, November 2010.
- [15] IEA. From 1st to 2nd generation biofuel technologies, Paris, 2008.
- [16] F. Alam, S. Mobin, H. Crowdhury, *Procedia Eng.* 105 (2015) 763-768.

- [17] T. Nicodeme, T. Berchem, N. Jacquet, A. Richel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 151-159.
- [18] A. Bridgwater, *Org. Geochem.* 30(12) (2012) 68-94.
- [19] A. Sharma, V. Pareek, D. Zhang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1081-1096.
- [20] F. Behrendt, Y. Neubauer, M. Oevermann, B. Wilmes, N. Zobel, *Chem. Eng. Technol.* 31(5) (2008) 667-677.
- [21] K.K. Robinson, *Energies* 2(4) (2009) 976-1006.
- [22] G.T. Drozd, M.A. Miracolo, A.A. Presto, E.M. Lipsky, D.D. Riemer, E. Corporan, A.L. Robinson, *Energy Fuels* 26 (2012) 4756-4766.
- [23] M.E. Dry, A.P. Steynberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152, Chapter 5, Elsevier, 2004.
- [24] ETIP Bioenergy. Disponible en:
http://www.etipbioenergy.eu/?option=com_content&view=article&id=277
- [25] K. Aasberg-Petersen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, J. Sehested, M. Ostberg, R.M. Coertzen, M.J. Deyser, A.P. Steynberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152 (2004) 258-405.
- [26] K. Cheng, J. Kang, D.L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, *Advances in Catalysis*, Volume 60, Chapter 3, Elsevier, 2017.
- [27] B. Kumar, J.M. Smieja, A.F. Sasayama, C.P. Kubiak, *Chem. Commun.* 48 (2012) 272-274.
- [28] S. Penthor, K. Mayer, S. Kern, H. Kitzler, D. Woss, T. Proll, H. Hofbauer, *Fuel* 127 (2014) 178-185.
- [29] M.S. Anuar, K.A. Al-attab, Z.A. Zainal, *Energy Convers. Manage.* 149 (2017) 79-86.
- [30] R.F. Muvhiiwa, B. Sempuga, D. Hildebrandt, J. van der Walt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 130 (2018) 159-168.
- [31] P. Parthasarathy, K.S. Narayanan, *Renew. Energy* 66 (2014) 570-579.
- [32] N. Couto, V. Silva, A. Rouboa, *Energy* 104 (2016) 42-52.
- [33] P.N. Pressley, T.N. Aziz, J.F. DeCarolis, M.A. Barlaz, F. He, F. Li, A. Damgaard, *J. Cleaner Prod.* 70 (2014) 145-153.
- [34] M. Rafati, L. Wang, D.C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi, *Energy Convers. Manage.* 133 (2017) 153-166.
- [35] P.J. Woolcock, R.C. Brown, *Biomass Bioenergy* 52 (2013) 54-84.
- [36] C.H. Bartholomev, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 17-60.

- [37] K. Goransson, U. Soderlind, J. He, W. Zhang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 482-482.
- [38] M.E. Dry, *Catal. Today* 71 (2002) 227-241.
- [39] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S-S. Nam, K-W. Jun, M-J. Choi, G. Kisham, K-W. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 201-213.
- [40] J.A. Díaz, A.R. de la Osa, P. Sánchez, A. Romero, J.L. Valverde, *Catal. Commun.* 44 (2014) 57-61.
- [41] M.K. Gnanamani, W.D. Shafer, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Catal. Commun.* 12 (2011) 936-939.
- [42] A.N. Stranges, *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*, Elsevier, 2007.
- [43] BASF, German Patent 293,787 (8 de Marzo de 1913); BASF, British Patent 20,488 (10 de Septiembre de 1913); BASF, French Patent 468,427 (13 de Febrero de 1914); BASF, US Patent 1,201,850 (17 de Octubre de 1916).
- [44] Franz Fischer y Hans Tropsch, German Patent 484,337 (22 de Julio de 1925)
- [45] H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen* 186 (1999) 3-12.
- [46] S.S. Ail, S. Dasappa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 267-286.
- [47] M.E. Dry, *Catal. Today* 71 (2002) 227-241.
- [48] D.A. Wood, C. Nwaoha, B.F. Towler, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9 (2012) 196-208.
- [49] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.* 41 (3-4) (1999) 255-318.
- [50] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M.L. Wyszynski, *Biofuels Eng.* 2 (2017) 11-31.
- [51] X. Wang, M. Economides, *Advanced Natural Gas Engineering*, Elsevier, 2013.
- [52] B.H. Davis, *Fuel Process. Technol.* 71(1) (2001) 157-166.
- [53] R.A. van Santen, M.M. Ghouri, S. Shetty, W.M.H. Hensen, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 891-911.
- [54] S. Shetty, A.P.J. Jansen, R.A.J. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12874-12875.
- [55] M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E.J. Igesia, *J. Catal.* 272 (2010) 287-297.
- [56] K. Cheng, J. Kang, D. L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, *Adv. Catal.*, Volume 60, Chapter 3, Elsevier, 2017.
- [57] H. Schulz, M. Claeys, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 91-107.

- [58] O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, *RSC Advances* 2 (2012) 7347-7366.
- [59] I. Puskas, R.S. Hurlbut, R.E. Pauls, *J. Catal.* 139 (1993) 591-601.
- [60] G.A. Huff, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24 (1985) 986-995.
- [61] L.S. Glebov, G.A. Kliger, *Russ. Chem. Rev.* 63(2) (1994) 185-195.
- [62] E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *J. Catal.* 152 (1995) 137.
- [63] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Adv. Catal.* Volume 39, Academic Press Inc., 1993.
- [64] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 470 (2014) 250-260.
- [65] A. Jung, C. Kern, A. Jess, B.H. Davis, *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. M.L. Ocelli (Eds.), CRC Press, 2010.
- [66] E. Iglesia, *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 59-78.
- [67] E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes, *J. Catal.* 129(1) (1991) 238-256.
- [68] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1277-1290.
- [69] M.E. Dry, *Catal. Today* 6 (1990) 183-206.
- [70] T.J. Remans, G. Jenzer, A. Hock, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Chapter 13.13, Second Edition, 2994-3010.
- [71] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1692-1744.
- [72] E. de Smit, A.W. Beale, S. Nikitenko, B.M. Weckhuysen, *J. Catal.* 262 (2009) 244-256.
- [73] J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 68-75.
- [74] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K-W. Jun, J-S. Hwang, K-W. Lee, *Top. Catal.* 26 (2003) 41-54.
- [75] K. Xu, B. Sun, J. Lin, W. Wen, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, X. Zhang, B. Zong, *Nature Comm.* 5 (2014) 5783.
- [76] J. Xie, H.M. Torres Galvis, A.C.J. Koeken, A. Kirilin, A.I. Dugulan, M. Ruitenbeek, K.P. de Jong, *ACS Catal.* 6 (2016) 4017-4024.
- [77] M. Feyzi, M. Irandoust, A.A. Mirzaei, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1136-1143.
- [78] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 77(4) (2001) 197-205.

- [79] E. van Steen, M. Claeys, M.E. Dry, J. van Loosdrecht, E.L. Viljoen, J.V. Viasgie, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3575-3577.
- [80] A.M. Saib, A. Borgna, J. van de Loosdrecht, P.J. van Berge, J.W. Geus, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 239 (2006) 326-339.
- [81] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobica, M.M. Hauman, B.H. Sigwelela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, *Catal. Today* 154 (2010) 271-282.
- [82] O. Borg, S. Storsaeter, S. Eri, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Lett.* 107 (2006) 95-102.
- [83] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210-2229.
- [84] C.H. Bartholovew, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17-60.
- [85] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 3-16.
- [86] N.E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* 154 (2010) 162-182.
- [87] D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, J.W. Niemantsverdriet, *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.* 53 (2008) 122-125.
- [88] G.G. Volkova, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, M.I. Naumova, V.A. Zaikovskii, *J. Mol. Catal. A Chem.* 158 (2000) 389-393.
- [89] D-K. Lee, J-H. Lee, S-K. Ihm, *Appl. Catal.* 36 (1988) 199-207.
- [90] D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, M.J. Overett, A.K. Datye, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A. Gen.* 354 (2009) 102-110.
- [91] A. Babier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre, G.A. Martin, *J. Catal.* 200 (2001) 106-116.
- [92] H. Becker, R. Guttel, T. Turek, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2006) 275-287.
- [93] R.J. Madon, H. Seaw, *Catat. Rev. - Sci. Eng.* 15 (1977) 69-106.
- [94] C.C. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti, R. Zennaro, *Appl. Catal. A* 330 (2007) 49-56.
- [95] C.H. Bartholomev, R.M. Bowman, *Appl. Catal.* 15 (1985) 59-67.
- [96] C.M. Balonek, A.H. Lillebo, S. Rane, E. Rytter, L.D. Schmidt, A. Holmen, *Catal Lett.* 138 (2010) 8-13.
- [97] O. Borg, N. Hammer, B. C. Enger, R. Myrstad, O. A. Lindvag, S. Eri, T. H. Skagseth, E. Rytter, *J. Catal.* 279 (2011) 163-173.
- [98] A. H. Lillebo, E. Patanou, J. Yang, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Catal. Tod.* 215 (2013) 60-66.

- [99] E. Patanou, A.H. Lillebo, J. Yang, D. Chen, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1787-1793.
- [100] L. Gavrilovic, J. Brandin, A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, E.A. Blekkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 1935-1942.
- [101] Q. Chen, I. Svenum, Y. Qi, L. Gavrilovic, D. Chen, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 12246-12254.
- [102] T.C. Bromfield, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 297-307.
- [103] H. Boerrigter, *Economy of biomass-to-liquid (BtL) plants*. Report ECN Number: ECN-C-06-019. Disponible en: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06019.pdf>.
- [104] A.H. Lillebo, A. Holmen, B.C. Enger, E.A. Blekkan, *WIREs Energy Environ.* 2 (2013) 507-524.
- [105] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Progress*, January (2000) 22-34.
- [106] D. Reay, C. Ramshaw, A. Harvey, *Process Intensification*, Elsevier, 2008.
- [107] J.J. Lerou, A.L. Tonkovich, L. Silva, S. Perry, J. McDaniel, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 380-385.
- [108] K.T. Jarosch, A.L.Y. Tonkovich, S.T. Perry, D. Kuhlmann, Y. Wang, *Microreact. Technol. Process Intensificat.* 914 (2005) 258-272.
- [109] A. Lappas, E. Heracleous, *Handbook of Biofuels Production* (2nd Ed.), Chapter 18, Elsevier, 2016.
- [110] I. Dimitriou, H. Godingay, A.V. Bridgwater, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 160-175.

Capítulo 2

Parte experimental

ÍNDICE

2.1	Introducción	47
2.2	Preparación de los catalizadores	47
2.2.1	Catalizadores SFT	47
2.2.1.1	Catalizadores de cobalto	47
2.2.1.2	Catalizadores de hierro	48
2.2.2	Catalizadores WGS	49
2.2.3	Criptomelano (OMS-2)	49
2.2.4	CuZnAl	50
2.2.5	1%Pt/CeO ₂	52
2.3	Sustratos estructurados	52
2.4	Método de recubrimiento por inmersión	55
2.4.1	Formulación de las suspensiones	55
2.4.1.1	CoRe/Al ₂ O ₃	56
2.4.1.2	FeBTC	56
2.5	Técnicas de caracterización	57
2.5.1	Adsorción física de N ₂	57
2.5.2	Porosimetría de mercurio	58
2.5.3	Adsorción química o quimisorción	60
2.5.4	Reducción a temperatura programada (TPR)	64
2.5.5	Cromatografía frontal reactiva de óxido nitroso (N ₂ O-RFC)	64
2.5.6	Potencial zeta	65
2.5.7	Distribución de tamaño de partícula	67
2.5.8	Cálculo de la porosidad de las espumas	68
2.5.9	Difracción de rayos X	69
2.5.10	Viscosidad	71

2.5.11	Análisis termogravimétrico	72
2.5.12	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	73
2.5.12.1	Reflectancia total Atenuada (ATR)	73
2.5.12.2	Reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	74
2.5.13	Espectrometría de masas con plasma acopado inductivamente (ICP-MS)	74
2.5.14	Test de adherencia	75
2.5.15	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	75
2.6	Test de actividad	76
2.6.1	Sección de alimentación	77
2.6.2	Sección del reactor	77
2.6.2.1	Descripción del reactor	77
2.6.2.2	Condiciones de reacción	81
2.6.3	Sección de análisis de los productos	82
2.7	Referencias	84

2.1. Introducción

En este apartado se describen las diferentes técnicas y métodos experimentales utilizados para llevar a cabo este trabajo. Primero, se explica la preparación de los diferentes catalizadores, y luego las diferentes técnicas de caracterización empleadas. Finalmente, se muestra el sistema utilizado para realizar los test catalíticos.

2.2. Preparación del catalizador

En este estudio se utilizaron diferentes catalizadores, algunos se utilizaron para la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT), y otros para la reacción Water Gas Shift (WGS). La descripción de los diferentes catalizadores y su preparación se detalla a continuación.

2.2.1. Catalizadores SFT

Se utilizaron dos catalizadores SFT, un catalizador basado en cobalto ($\text{CoRe/Al}_2\text{O}_3$) y otro catalizador basado en hierro (Fe@C).

2.2.1.1. Catalizadores de cobalto

El catalizador $20\%\text{Co}-0,5\%\text{Re/Al}_2\text{O}_3$ se preparó por el método “todo en uno”, un método desarrollado en nuestro grupo [1]. Este método consiste en preparar una suspensión en agua, que incorpora el soporte, los precursores de los metales (Co y Re), los promotores y los aditivos necesarios. Esta suspensión permite obtener el catalizador en polvo o recubrir los sustratos estructurados. En el primer caso, el catalizador en polvo se obtuvo después del secado y calcinación de la suspensión, mientras que, en el segundo caso, la suspensión se utilizó para recubrir los sustratos estructurados (proceso que se explica más adelante). Este método, además de ser más rápido y sencillo, permite evitar una doble calcinación del catalizador, que es necesaria cuando se prepara la suspensión a partir de un catalizador preformado, para luego recubrir los sustratos estructurados con dicha suspensión.

En una preparación estándar, se disolvieron 49,4 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), y 0,3264 g de Re_2O_7 (Alfa Aesar, 99 %) en agua desionizada (192 mL). Luego, se

añadieron 39,75 g de Al₂O₃ (Spheralite 505, Procatalyse) a la disolución gradualmente mientras se agitaba. Finalmente, se añadieron 9,93 g de alúmina coloidal (AL20, Nyacol Nano Technologies). La suspensión se sonicó durante 10 min, el pH se ajustó a 4 con HNO₃ y se mantuvo agitando durante 24 h.

El catalizador en polvo se obtuvo mediante el secado (60 °C, 48 h) y calcinación (350 °C, 6 h, 1 °C/min) de la suspensión.

2.2.1.2. Catalizadores de hierro

El catalizador de hierro, Fe@C, está formado por una mezcla de diferentes carburos de hierro, y se obtuvo a partir de un MOF (metal-organic framework) de hierro. Los MOFs son compuestos que constan de iones metálicos o clústeres coordinados con ligandos orgánicos, que forman estructuras uni-, di- o tridimensionales. En este estudio, el MOF utilizado fue hierro benceno-1,3,5-tricarboxílico (FeBTC), el cual está compuesto por Fe³⁺ coordinado con ácido trimésico o ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC). El catalizador final (Fe@C) se obtuvo mediante la pirolisis del MOF (FeBTC).

El MOF (FeBTC) se obtuvo por síntesis directa como está descrito en literatura [2]. Primero, se disolvieron 0,263 g de ácido trimésico (Sigma Aldrich, 98%) en 10 g de agua desionizada y se le añadió la base correspondiente hasta obtener un valor de pH de 10,9. Luego, se le añadió la disolución del precursor de hierro gota a gota (Sigma Aldrich, 98%) ($3,13 \cdot 10^{-3}$ mol, 10 g H₂O) a la solución previa mientras se homogeneizaba por agitación magnética. La suspensión se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente. Se estudió el efecto de las siguientes variables en la síntesis:

- Base: NH₄OH (Panreac, 25 %) y NaOH (Sigma Aldrich, 98 %)
- Precursor de hierro: Fe(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %) y FeCl₃·6H₂O (Sigma Aldrich, 98 %).
- Tiempo de envejecimiento: de 40 min a 24 h.

Finalmente, el sólido sintetizado se centrifugó (18000 rpm, 1 h), se lavó 10 veces con agua desionizada, posteriormente con etanol y se secó a temperatura ambiente.

Después de la pirólisis del FeBTC (500 °C, 2 °C/min, 8 h, Ar) y su sucesiva pasivación con aire (0 - 60 mL de aire, 250 mL Ar), se obtuvo el catalizador Fe@C [3].

2.2.2. Catalizador WGS

Se utilizaron 3 catalizadores WGS diferentes: criptomelano (OMS-2), CuZnAl y Pt/CeO₂.

2.2.2.1. Criptomelano (OMS-2)

El criptomelano es un óxido de manganeso y potasio con fórmula molecular $K_x(Mn^{4+}Mn^{3+})_8O_{16}$. Se trata de un óxido con estructura túnel, que se basa en el octaedro MnO₆ para formar canales de diferente tamaño dependiendo de la combinación de la estructura octaédrica y el catión de compensación. También son denominados como OMS, octahedral molecular sieves. En el caso del OMS-2, la estructura fundamental del octaedro está formando túneles de 2x2 estabilizados por el potasio. El criptomelano se preparó por el método de reflujo como se describe en literatura [4].

En la síntesis, se disolvieron 3,02 g de Mn(CH₃COO)₂ (Alfa Aesar) en 11 g de tampón de ácido acético (Sigma-Aldrich) (pH = 4,5). El tampón se preparó disolviendo 1,36 g de K(CH₃COO) y 1,43 g de CH₃COOH (Sigma-Aldrich) en 11 g de agua desionizada. La disolución se calentó hasta obtener el reflujo bajo agitación (Figura 2.1). Luego, se añadió gota a gota la disolución de KMnO₄ (Panreac) (1,8 g en 41 g de H₂O). Cuando se añadió la disolución de KMnO₄, el reflujo se mantuvo durante 24 h. Finalmente, el sólido se lavó con agua desionizada, se secó (120 °C, 12 h) y se calcinó (450 °C, 2 h, 2 °C/min).

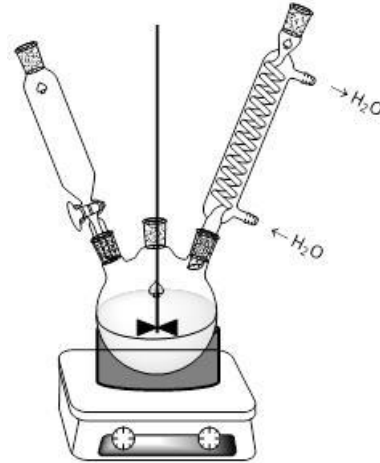


Figura 2.1. Montaje para la síntesis del criptomelano

2.2.2.2. CuZnAl

El catalizador CuZnAl se preparó por dos métodos distintos: por el método de co-precipitación y por precipitación homogénea con urea.

- Método de co-precipitación [5]

La composición del óxido mixto fue: 33,3% CuO, 33,3% ZnO y 33,3% Al₂O₃. Para llevar a cabo la síntesis, se prepararon dos disoluciones. Una disolución de los metales precursores, la que se preparó disolviendo 6,76 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O, 8,33 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 16,5 g de Al(NO₃)₃·9H₂O en 300 mL de agua desionizada. La otra disolución fue 1 M Na₂CO₃ (21,2 g en 200 mL de agua). Primero, se colocaron 300 mL de disolución de Na₂CO₃ en un reactor de 5 litros (pH = 10,5), que se calentó hasta 70 °C (Figura 2.2). Luego, se añadió la disolución de los metales precursores con una bomba peristáltica (3 mL/min) y el pH se mantuvo a 7 añadiendo la disolución de Na₂CO₃ con otra bomba peristáltica. Cuando se completó la adición de la disolución de los metales precursores, el reflujo se mantuvo durante 1 hora. Con el objetivo de eliminar todo el Na⁺, el sólido se lavó con abundante agua hasta que la conductividad del agua filtrada fue de en torno 5 μS/cm. Finalmente, el sólido obtenido se secó (120 °C, 12 h) y se calcinó (400 °C, 2 °C/min, 4 h). Los nitratos de cobre, zinc y aluminio

eran de la marca Sigma Aldrich y el carbonato sódico de Panreac. Se utilizó agua desionizada y la pureza de todos los reactivos fue al menos de grado analítico.

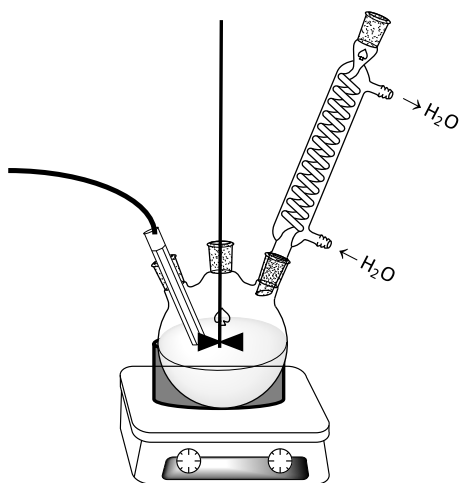


Figura 2.2. Montaje experimental de la síntesis de CuZnAl

- Precipitación homogénea con urea [6,7]

La composición del óxido mixto fue: 52% CuO, 10,3% ZnO y 37,7% Al₂O₃. En la síntesis, 15,7 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O, 3,8 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 27,7 g de Al(NO₃)₃·9H₂O se disolvieron en 1 L de agua desionizada. Luego, se añadieron 54 g de urea a la disolución previa, la disolución final se calentó hasta 95 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 h. Finalmente, el sólido obtenido se lavó hasta que el agua filtrada tuviera un pH neutro, se secó (durante la noche a 120 °C) y se calcinó (400 °C, 2 °C/min, 4 h). El esquema del reactor utilizado para llevar a cabo la síntesis se parece a la de la Figura 2.2, pero en este caso no se utilizó el pHmetro. El nitrato de cobre, zinc y aluminio provenían de Sigma Aldrich y la urea de Riedel-de Haën. Se utilizó agua desionizada y la pureza de todos reactivos fue al menos de grado analítico.

2.2.2.3. 1%Pt/CeO₂

El óxido de cerio (CeO₂) se sintetizó por el método de precipitación como se describe en la literatura [8].

En la síntesis, se disolvieron 15 g de CeO₂ comercial ($S_{BET} = 2,6 \text{ m}^2/\text{g}$) en HNO₃:H₂O₂ (1:2) para obtener el Ce(NO₃)₃. Luego, se añadieron 1200 mL de agua y 7,5 g de CTAB a la disolución previa y se mantuvo bajo una agitación vigorosa hasta que se disolvió el CTAB. Luego, se añadió el NH₄OH para mantener el pH a ~10-11 a 90 °C durante 12 h. Finalmente, el sólido obtenido se lavó con agua desionizada, se secó (110 °C, durante la noche) y se calcinó (750 °C, 6 h). El CeO₂ y el CTAB provenían de Sigma Aldrich, NH₄OH, H₂O₂ y HNO₃ de Panreac. Se utilizó agua desionizada y la pureza de todos los reactivos fue al menos de grado analítico.

El catalizador 1%Pt/CeO₂ se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente. La disolución comercial de hidróxido de tetramin platino (II) de Johnson Matthey (8,31 %) se utilizó para llevar a cabo la impregnación a humedad incipiente. La disolución se diluyó con agua desionizada dependiendo del volumen de poro del CeO₂, el cual se midió previamente con agua. Después de la impregnación del Pt sobre CeO₂, el catalizador Pt/CeO₂ se secó (110 °C, durante la noche) y se calcinó. El efecto de la temperatura de calcinación se estudió de 300 °C a 750 °C (2 °C/min, 4 h).

2.3. Sustratos estructurados

En este trabajo se utilizaron monolitos de canales longitudinales y espumas de porosidad abierta para estructurar el catalizador. Se utilizaron sustratos estructurados de distintas aleaciones tales como Fecralloy[®], FeCrAlY, aluminio (8079 and 6101), acero inoxidable AISI 304 y cordierita [(Mg,Fe)₂Al₄Si₅O₁₈]. Las características de los distintos materiales se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Características de los diferentes materiales para la preparación de los monolitos de canales longitudinales (Información del fabricante).

Metal	Composición química	Conductividad térmica	Espesor	Punto de fusión
Fecralloy®	Fe: 72.8 % / Cr: 22 % / Al: 5% Otros: Y:0.1 % Zr: 0.1 %	16 - 26 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	50 μm	1380 - 1490 °C
Al 8079	Si: 0.05-0.3 % / Fe: 0.7 - 1.3 % / Cu: 0.05 % / Zn: 0.1 % Al: balance	200 - 235 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	80 μm	660 °C
Cordierita	Mg: 8.3 % / Al: 18.4 % / Si: 24 / O: 49 %	1.3 - 1.7 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	100 μm	1179 - 1471 °C
AISI 304	Fe: 66 -74 % / Cr: 18 - 20 % / Ni: 8 - 10.5 / C: < 0.08 % / Mn: < 0.02 % / P: < 0.045 % / S: < 0.03 % / Si: < 1 %	16.2 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	50 μm	1400 - 1455 °C

Tabla 2.2. Características de las espumas (Información del fabricante).

Fabricante	Nombre	Aleación	Conductividad térmica*	Densidad de poro	Punto de fusión
Selee	BRC2005-08 Metpore®	FeCrAlY	0,4 - 0,95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	40 o 60 ppi	-
ERG Aerospace	Duocel®	6101-T6	5,8 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	10, 20 o 40 ppi	660 °C

*Datos obtenidos de la literatura [9].

Los monolitos metálicos se construyeron a partir de dos placas metálicas. Primero, se cortaron las placas a medida para obtener las dimensiones deseadas del monolito (30-mm longitud and 16-mm diámetro). Luego, una de las placas se corrugó mediante rodillos corrugadores (Figura 2.3). En el laboratorio se dispone de diferentes rodillos con diferentes hendiduras para preparar monolitos con diferentes tamaños de celda, y por lo tanto, con

diferentes densidades de celda. Finalmente, la placa corrugada y la lisa se enrollaron (Figura 2.4) y se sujetó con un alambre Kanthal®.

En este trabajo se utilizaron espumas comerciales, que se cortaron a medida a partir de placas con la ayuda de un taladro vertical utilizando una broca hueca de 16-mm de diámetro interno con un borde de diamante.



Figura 2.3. Imagen del rodillo corrugador utilizado.

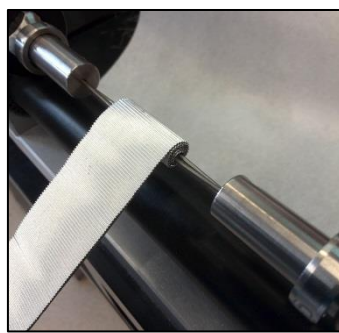


Figura 2.4. Imagen del sistema utilizado para montar los monolitos.

Los sustratos estructurados metálicos se pretrataron antes del proceso de recubrimiento por inmersión para mejorar la rugosidad, que está directamente relacionado con la adherencia del catalizador. Este pretratamiento fue distinto dependiendo de la aleación y del sustrato estructurado empleado.

- **Fecralloy® and FeCrAlY:** Los sustratos estructurados de esta aleación se calcinaron en aire a 900 °C durante 22 h con una rampa de 10 °C/min [10].
- **Aluminio:** Los monolitos de aluminio se sometieron a un ataque básico, que se llevó a cabo utilizando un detergente de lavavajillas (Finish® all in one). Se calentó 1500 mL de agua destilada a 70 °C. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadieron 8 g de detergente al agua y se sumergieron los monolitos en la disolución bajo agitación durante 40 min. Luego, los monolitos se lavaron con abundante agua, se secaron a 120 °C durante 1 h

y se calcinaron a 500 °C durante 2 h con una rampa de 10 °C/min [11]. Las espumas de aluminio se sometieron solo al tratamiento térmico (500 °C, 2 h, 10 °C/min).

- **AISI 304:** Los sustratos estructurados de esta aleación se calcinaron a 900 °C durante 1 h con una rampa de 10 °C/min en un horno tubular con un flujo de aire de 10 mL/min [12].

2.4. Método de recubrimiento por inmersión

Para recubrir los sustratos estructurados se utilizó el método de recubrimiento por inmersión. Este método consiste en sumergir el sustrato estructurado en la suspensión del catalizador a una velocidad constante (3 cm/min), mantenerlo dentro de la suspensión durante 1 min, y finalmente, extraerlo a velocidad constante (3 cm/min). En los monolitos de canales longitudinales, el recubrimiento del interior de los canales se produce por las fuerzas capilares a lo largo de los mismos, quedando totalmente llenos una vez que el monolito se ha introducido totalmente en la suspensión [13].

Después del proceso de inmersión-emersión, se eliminó el exceso de la suspensión por centrifugado a 400 rpm y soplando con aire comprimido. Luego, los sustratos estructurados recubiertos se secaron en una estufa (los recubiertos con catalizadores cobalto: 120 °C, 30 min; los recubiertos con hierro: estufa de vacío 80 °C, 30 mbar, 1 h) para eliminar el disolvente. Posteriormente, se pesaron para controlar la cantidad cargada de catalizador sobre el sustrato en cada recubrimiento. Se repitió todo el proceso (inmersión, emersión, centrifugado y secado) hasta que se depositó la cantidad deseada de catalizador sobre el sustrato. Finalmente, los sustratos estructurados se calcinaron o se pirolizaron.

2.4.1. Formulación de las suspensiones

Las suspensiones de Co-Re/Al₂O₃ y FeBTC se prepararon con diferentes aditivos para obtener recubrimientos adherentes.

2.4.1.1. CoRe/Al₂O₃

La suspensión de CoRe/Al₂O₃ se preparó como se explica en el Apartado 2.2.1.1 cuando se describe la preparación de la suspensión.

2.4.1.2. FeBTC

Para la preparación de la suspensión de FeBTC, se disolvió PVA (Sigma Aldrich, 98 %) en agua desionizada, para ello se calentó hasta 80 °C. Después de enfriar, se añadió FeBTC gradualmente a la disolución bajo agitación, y finalmente, se añadió la alúmina coloidal (AL20, Nyacol Nano Technologies) o nanotubos de carbono (NC) para mejorar la adherencia de la suspensión. La suspensión se sónico durante 10 min, el pH se ajustó a 2-3 con HNO₃ y se agitó durante 24 h. Finalmente, se estudiaron el efecto del etanol (98 %) en el comportamiento reológico y la influencia de la formulación en la adherencia (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Diferentes formulaciones de FeBTC.

Formulación	PVA (g)	FeBTC (g)	pH	Aditivo			Fase líquida	
				Aditivo ^a p%	AL20 (g)	NC (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)
1	2,66	15,2	2,1	10,5	2,1	-	80	-
2	2,66	13	2,0	21,7	4,34	-	80	-
3	0,15	1,11	2,0	44,5	0,125	1,11	47	-
4	0,24	2,6	2,0	24	0,2	0,96	52,8	-
5	2,66	10,9	2,0	32,6	6,5	-	80	-
6	2,66	8,7	1,9	44,5	8,7	-	80	-
7	2,66	10,9	2,9	32,6	6,5	-	80	-
8	2,66	10,9	3,0	32,6	6,5	-	80	33,3

^a Porcentaje de los aditivos (PVA, AL20 y NC) respecto al peso total de contenido en sólidos.

2.5. Técnicas de caracterización

En este apartado se explican las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar tanto el catalizador en polvo como los sustratos estructurados.

2.5.1. Adsorción física de N₂

Esta técnica proporciona información relacionada con las propiedades texturales del sólido, tales como superficie BET, volumen de poro y la distribución del tamaño de poros. Se basa en la adsorción de N₂ en los sólidos, que aumenta al reducir la temperatura e incrementa al aumentar la presión. Esta adsorción se da mediante interacciones débiles entre el gas y la superficie del sólido, que se conoce como adsorción física o fisisorción, y es causada por las fuerzas *van der Waals*. Dado que la adsorción del gas sobre la superficie es débil, el proceso es reversible, y con el objetivo obtener más información sobre las propiedades texturales se aplica vacío después de la adsorción para obtener las isotermas de adsorción-desorción. De los datos que se obtienen de la isoterma y aplicando las expresiones matemáticas correspondientes se obtienen todas las propiedades texturales mencionadas anteriormente. Se utiliza el modelo de *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* para calcular la superficie específica, el modelo de *Barett-Joyner-Halenda (BJH)* para obtener la distribución de tamaño de poros, y el de *Pierce* para obtener el volumen de poro total.

Primero, se desgasifica la muestra para activar la superficie, para eliminar todas las moléculas que pueden estar bloqueando el poro. Luego, se lleva a cabo la adsorción de N₂ a 77 K, a presiones relativas bajas el gas se adsorbe en la región más energética, y luego en la región menos energética. Una vez que se forma la monocapa, se observa una disminución de la pendiente en la isoterma, que corresponde a la región multicapa, puesto que el gas se adsorbe en sitios que están ya ocupados. Se observa otro cambio de pendiente cuando el gas se condensa en los poros, lo que permite estimar el volumen total de poro ($P/P_0 = 0,95-0,99$), ya que todos los micro-mesoporos están llenos con N₂ líquido a presiones relativas próximas a 1. Finalmente, la desorción de N₂ se lleva a cabo a la misma temperatura (77 K). Cuando el material es mesoporoso o macroporoso, hay una gran probabilidad de tener histéresis, indicando que el proceso de condensación en el poro es distinto a la evaporación [14].

Todos los análisis se llevaron a cabo en el equipo Micromeritics ASAP 2020. Las condiciones de desgasificación fueron 10 °C/min, 180 °C, 5 h en todos los casos y la isoterma de adsorción-desorción se midieron a 77 K. Las medidas de las muestras en polvo se realizaron en tubos convencionales de fisisorción, mientras que se utilizaron porta muestras especiales para los sustratos estructurados (Figura 2.5).



Figura 2.5. Imágenes de las portas muestras de los sustratos estructurados.

Cuando la superficie del material es muy pequeña, se realizó la adsorción de Kr a 77 K, puesto que ofrece mayor precisión que la adsorción de N₂ para calcular la superficie BET. Esto se debe a la menor presión de vapor del Kr a 77 K, por lo que la diferencia de presiones es más grande con la misma cantidad adsorbida para el kriptón que para el nitrógeno.

2.5.2. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica muy utilizada para medir la porosidad de los sólidos, especialmente la macroporosidad (> 50 nm), ya que la adsorción de gas no es capaz de medirlo con precisión. No obstante, además de estimar la porosidad, dicha técnica permite medir la densidad aparente y absoluta de los sólidos, que es importante a la hora de estimar el espesor de la capa catalítica en los sustratos estructurados.

El mercurio es un líquido que no moja, por lo que no entra en los poros de los sólidos por capilaridad. Se debe aplicar una fuerza externa para llenar los poros, que es inversamente proporcional al diámetro de poro. La ecuación de Washburn relaciona la presión aplicada con el diámetro de poro (Ecuación 2.1).

$$D_p = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{P} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde D_p es el diámetro de poro, γ la tensión superficial, θ el ángulo de contacto y P la presión aplicada. En consecuencia, la estimación de la distribución de los poros se lleva a cabo midiendo el volumen del mercurio introducido o inyectado a cada presión. Como muestra la ecuación, cuanto menor sea el diámetro de poro, mayor es la fuerza que se debe aplicar para penetrar en dicho poro, Figura 2.6.

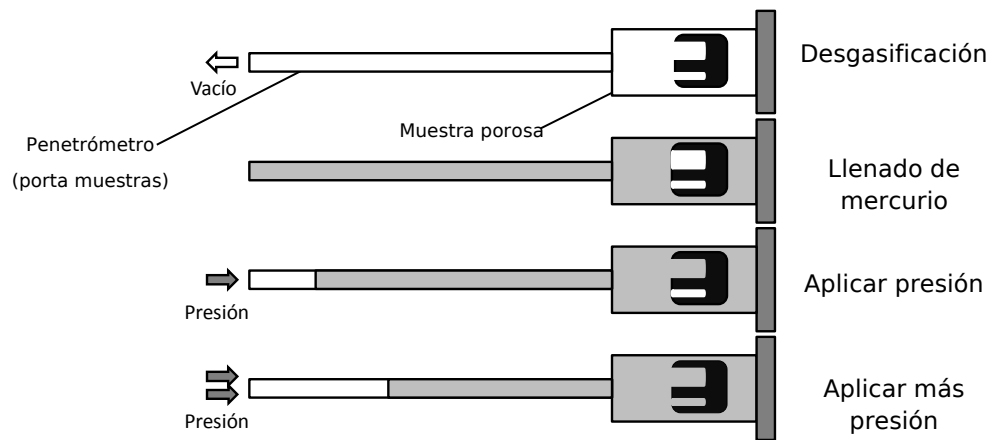


Figura 2.6. Proceso esquemático de la porosimetría de mercurio

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden estimar la densidad aparente y absoluta de un sólido mediante la intrusión de mercurio. La densidad aparente incluye el volumen de los poros como parte de la muestra, y por lo tanto, el volumen total que ocupa la muestra se debe calcular antes de llenar todos los poros. Por otro lado, la densidad absoluta no incluye el volumen de los poros como parte de la muestra. Por lo tanto, en este caso, el volumen total que ocupa la muestra se calcula restando el volumen total de los poros al volumen aparente.

La intrusión de mercurio se lleva a cabo en dos pasos. Primero, se desgasifica la muestra, el penetrómetro se llena de mercurio y se aplica baja presión (hasta 30 psia). Este proceso se lleva a cabo en el puerto de baja presión. Luego, el penetrómetro con la muestra y el mercurio se pesa a presión atmosférica. Los poros no están llenos con mercurio a esta presión, ya que el mercurio no penetra en los poros hasta ejercer una fuerza. Por lo tanto, la

densidad aparente se calcula utilizando el volumen que desplaza la muestra. Finalmente, se aplica alta presión (30 - 30.000 psia) en el puerto de alta presión, para estimar la porosidad de la muestra. Además, restando el volumen de poro al volumen aparente que ocupa la muestra, se calcula la densidad absoluta.

Las medidas se llevaron a cabo en el equipo Micromeritics Autopore IV 9500. Se utilizan alrededor de 200 mg, sin embargo, la cantidad de la muestra empleada se varió dependiendo del volumen de poro de la muestra y su forma (polvo, pellet, etc.), puesto que el consumo de mercurio se debe mantener entre el rango de 25% y 90 %, para asegurar una buena medida, y el espacio interparticular consume mercurio. Antes de la medida, la muestra se coloca y se desgasifica hasta 50 $\mu\text{m Hg}$ durante 5 minutos. Luego, se introduce mercurio en dos etapas, primero a baja presión y luego a alta presión.

El rango utilizado para realizar el análisis fue de 0,1 a 30.000 Psia, y se utilizaron diferentes porta muestras para realizar el análisis de las muestras en polvo y de los sustratos estructurados. No obstante, para poder llevar a cabo el análisis de los sustratos estructurados, se prepararon unos sustratos más pequeños para poder meterlos en el porta muestras (15 mm de diámetro y 15 mm de longitud (Figura 2.7).



Figura 2.7. a) porta muestras con su precinto, b) y c) penetrómetro para sustrato estructurado (izquierda) y penetrómetro para muestras en polvo (derecha).

2.5.3. Adsorción química o quimisorción

La actividad de un catalizador es proporcional al número de los centros activos que tiene. La adsorción química o la quimisorción permite medir los centros activos y por tanto,

la superficie activa del catalizador. Primero, se debe escoger el gas adecuado para llevar a cabo el análisis, puesto que la capacidad de quimisorber del metal varía con el gas utilizado. Esta técnica se basa en la adsorción del gas en la superficie del catalizador, como en la anterior técnica. Sin embargo, en esta técnica la interacción entre el gas y superficie metálica es más fuerte que en la adsorción física. Otra característica fundamental de la técnica es la estequiometría fija entre las moléculas adsorbato y los átomos adsorbentes que están en la superficie. Como se ha mencionado anteriormente, las fuerzas responsables de la adsorción física son las fuerzas van der Waals, mientras en la quimisorción la molécula de gas se puede dividir en átomos, radicales o iones para formar un enlace químico con el centro de adsorción [14].

El enlace químico se forma en la superficie del centro de adsorción. Por lo tanto, esta técnica permite medir la dispersión, la superficie metálica y estimar el tamaño de partícula del metal midiendo la monocapa adsorbida sobre la superficie del catalizador soportado. La dispersión metálica (D) se calcula mediante la Ecuación 2.2. Una vez que se realiza la medida de la quimisorción, se calienta la muestra hasta una temperatura que garantice la oxidación cuantitativa de la fracción reducida (400 °C para la oxidación de $\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$) y se mide el oxígeno consumido para medir la fracción reducida (R) del catalizador Ecuación 2.3. El último paso solo se utilizó con los catalizadores de cobalto, ya que se asume que el platino se reduce completamente.

$$D (\%) = \frac{\text{número de átomos metálicos superficiales}}{\text{número total de los átomos metálicos}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$R (\%) = \frac{\text{número de átomos reducidos}}{\text{número total de los átomos metálicos}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

La quimisorción en estático se llevó a cabo en el equipo Micromeritics ASAP 2020C. Primero, se limpió la superficie de la muestra con He y desgasificando a 200 °C. Luego, se redujo la muestra con H_2 a 350 °C durante 10 h con una rampa de 2 °C/min, en las mismas condiciones que antes del ensayo catalítico. Finalmente, se realizaron las medidas de adsorción utilizando H_2 o CO como adsorbato, la temperatura y las presiones relativas se modificaron dependiendo del metal. Las condiciones utilizadas se muestran en la Tabla 2.4.

La etapa de oxidación se llevó a cabo con las muestras del cobalto para medir la reducibilidad del metal, añadiendo O₂ puro a 400 °C.

Tabla 2.4. Condiciones de operación empleadas en cada caso.

Metal	Gas adsorbato	Temperatura	Presiones relativas	Estequiometría de adsorción
Cobalto	CO	100 °C	75, 120, 200, 275, 350, 400, 450	Co:CO = 1:1
Cobalto	H ₂	100 °C	75, 120, 200, 275, 350, 400, 450	Co:H ₂ = 2:1
Platino	CO	35 °C	75, 120, 200, 275, 350, 400, 450, 525	Pt:CO = 1:1
Platino	H ₂	35 °C	75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500	Pt:H ₂ = 2:1

En todos los casos se utilizó el método de la doble isoterma. Después de la primera isoterma, se aplicó vacío para eliminar el H₂ o CO reversible o débilmente adsorbido. La cantidad de H₂ y CO fuertemente quimisorbido se obtuvo mediante la diferencia de las dos isotermas. Este último se utilizó para calcular la dispersión del Pt y el promedio del tamaño de particular de platino. No obstante, la dispersión del cobalto mediante quimisorción de H₂ se calculó extrapolando la primera isoterma a cero, ya que la quimisorción de H₂ puede ser irreversible y reversible en el cobalto [15], y si se aplica vacío se podría desorber el H₂ débilmente quimisorbido. Según Paál y cols. [14], en los catalizadores soportados de cobalto el hidrógeno está formando una monocapa con una estequiometría de un átomo de hidrógeno por átomo de cobalto, si la medida incluye la quimisorción total (reversible + irreversible).

El tamaño de partícula promedio se calculó utilizando la Ecuación 2.4 [16], asumiendo partículas esféricas de diámetro uniforme donde d es el tamaño de partícula, M peso atómico (58,9 g/mol para el Co, 195,1 g/mol para el Pt), ρ_{site} densidad del centro

metálico (14,6 átomos/nm² para el Co [17], 12,5 átomos/nm² para el Pt [16]) , %D es la dispersión, ρ_{metal} densidad del metal (8,9 g/cm³ para el Co, 21,45 g/cm³ para el Pt) y N el constante de Avogadro, obteniendo la Ecuación 2.5 para el cobalto y la Ecuación 2.6 para el Pt. Finalmente, la estimación de la reducibilidad se utiliza para corregir el tamaño de partícula, dado que todo el cobalto no se reduce en la etapa de reducción.

$$d (nm) = 10^{21} \cdot \frac{6 \cdot M \cdot \rho_{site}}{\%D \cdot \rho_{metal} \cdot N} \cdot \%R \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$d_{Co} (nm) = \frac{0,96}{\%D} \cdot \%R \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$d_{Pt}(nm) = \frac{1,13}{\%D} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.6})$$

La quimisorción en dinámico se llevó a cabo en el equipo Micromeritics AutoChem II 2920 para el cobalto. Primero, se limpió la superficie de la muestra pasando un flujo de He. Luego, la muestra se redujo con H₂ a 350 °C durante 10 h con una rampa de 2 °C/min, las mismas condiciones que se utiliza en el test catalítico. Finalmente, se introdujeron pulsos de CO a 100 °C utilizando como gas portador el hidrógeno. Aunque se utilice hidrógeno de gas portador para realizar el análisis, no presenta ningún problema en el análisis, puesto que la adsorción de CO es más fuerte que el del H₂, y el CO desplaza el hidrógeno quimisorbido [18]. La quimisorción en dinámico se realizó con CO, debido a los problemas que presenta la quimisorción de H₂ al utilizarlo en el pretratamiento y el análisis. Tal y como comentan J.J.F. Scholten y cols. [18], al utilizar hidrógeno en el pretratamiento, aunque se realice una evacuación, la cantidad de hidrógeno no siempre es cero en la superficie. Con lo cual, esto conlleva a que la adsorción de H₂ sea imprecisa en la etapa del análisis.

La quimisorción de los sustratos estructurados se realizó utilizando el mismo procedimiento para el polvo. Sin embargo, el porta muestras utilizado fue diferente: el porta muestras para el polvo tiene un diámetro de 12 mm y el porta muestras para el sustrato estructurado de 22 mm, (Figura 2.8).



Figura 2.8. Imagen del porta muestras de sólido (arriba) y porta muestras de los sustratos estructurados (abajo).

2.5.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

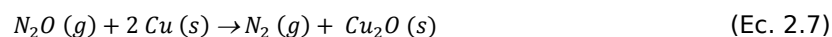
Otro parámetro importante es la reducibilidad de catalizador soportado, ya que la temperatura de reducción puede variar dependiendo de la interacción metal-soporte. Esta técnica permite seleccionar la mejor temperatura de reducción y calcular el grado de reducción, que está relacionado con la presencia de diferentes especies.

Los perfiles de TPR se realizaron en el equipo Micromeritics AutoChem II 2920 de -20 °C a 1000 °C con una rampa de 10 °C/min con una mezcla de gases de 10 %vol. de H₂ en argón. Primero, se pasó un flujo de He para limpiar la muestra y bajar la temperatura a -20 °C con He. Luego, se cambió de gas y se calentó la muestra hasta 1000 °C utilizando una mezcla de gas de 10 % vol. H₂ en argón. Para monitorizar el consumo de H₂, se utilizó un detector TCD, y se colocó un baño de sal/hielo (-18 °C) para retener el agua que se forma, y evitar que dicho agua interfiera en la señal del TCD. Los análisis de las muestras en polvo de los sustratos estructurados se llevaron a cabo en diferentes porta muestras (Figura 2.8).

2.5.5. Cromatografía frontal reactiva de óxido nítrico (N₂O-RFC)

La dispersión del cobre se midió por cromatografía frontal reactiva de N₂O [19,20]. Esta técnica permite medir la superficie de cobre, lo que permite calcular la dispersión de cobre, la superficie metálica y el tamaño de partícula promedio de cobre.

La medida se realizó en el equipo Micromeritics AutoChem II 2920. Primero, se redujo la muestra (~ 60 mg) en las mismas condiciones que en el test catalítico (350 °C, 2 °C/min, 10 h o 2 h). Luego, se introdujeron los pulsos de N₂O a 60 °C para oxidar la superficie del cobre, dado que es sabido que por debajo de 100 °C la etapa de oxidación es suficientemente suave, y solo se oxida el cobre superficial a Cu (I) (Ecuación 2.7) [20]. Durante la oxidación, N₂O se descompone a N₂, y la cantidad de N₂ se utiliza para estimar la superficie metálica de cobre. El N₂O que se queda sin reaccionar se retiene en la trampa mediante un baño de nitrógeno líquido y acetona (~ -90 °C), para asegurar que dicho compuesto no interfiere en la señal del TCD. La dispersión se calculó utilizando la Ecuación 2.8 y el tamaño de partícula de cobre se calculó utilizando la Ecuación 2.9, suponiendo que la partícula es esférica y de diámetro uniforme donde d es el tamaño de partícula, M el peso atómico (63,5 g/mol), ρ_{site} densidad de la superficie metálica (14,6 átomos/nm² para el Cu [21]), $\%D$ es la dispersión, ρ_{metal} la densidad del metal (8,96 g/cm³) y N el constante de Avogadro.



$$D (\%) = \frac{\text{número de moles superficiales}}{\text{número total de moles}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

$$d (nm) = 10^{21} \cdot \frac{6 \cdot M \cdot \rho_{site}}{\%D \cdot \rho_{metal} \cdot N} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

2.5.6. Potencial zeta

La magnitud de potencial zeta da una indicación de la repulsión entre partículas de una suspensión o sistema coloidal.

Cuando se suspende un sólido en medio dispersante, la partícula genera carga superficial, que depende de la naturaleza de la partícula y del medio dispersante. El desarrollo de la carga superficial conduce a la formación de una doble capa alrededor de la

partícula, dado que los contra iones se concentran cerca de la partícula (Figura 2.9). La primera capa se conoce como la capa Stern, donde los iones están enlazados fuertemente. La segunda capa se denomina la capa difusa, donde los iones no están tan firmemente unidos. En la capa difusa se encuentra un límite hipotético llamado plano de deslizamiento. Cuando la partícula se mueve, los iones que están dentro del límite se mueven con la partícula, comportándose como una entidad estable, mientras que los iones que están más allá del límite, no viajan con la partícula. El potencial que existe en dicho límite es el potencial zeta. Este potencial se calcula midiendo la movilidad electroforética, y aplicando la ecuación de Henry [22].

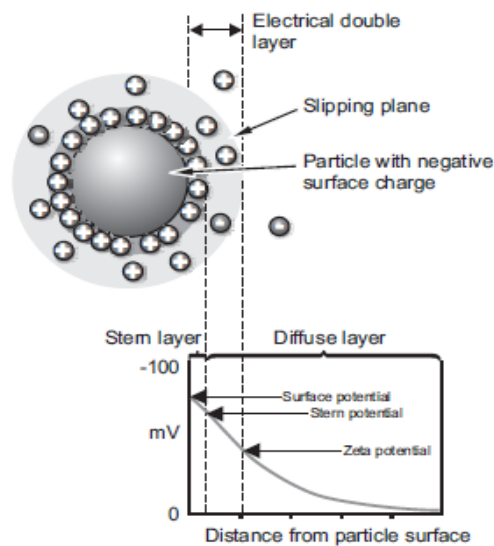


Figura 2.9. Representación esquemática de la doble capa [22].

Si las partículas tienen un potencial positivo o negativo grande, tenderán a repelerse entre ellas y la suspensión será estable, puesto que las partículas no tenderán a flocular. No obstante, si las partículas tienen un potencial bajo, las partículas no tienen la fuerza suficiente para repelerse y evitar la floculación. Cuando el potencial zeta es mayor que + 30 mV o menor - 30 mV, se considera que la suspensión es estable [22].

Uno de los factores más importante que afectan al potencial zeta es el pH. La tendencia general del efecto del pH en el potencial zeta se muestra en la Figura 2.10. Cuando

se añade una base a una suspensión que tiene potencial zeta positivo, el potencial se disminuirá convirtiéndose menos positivo, ya que la partícula tenderá a adquirir una carga más negativa. Si se añade un ácido a una suspensión que tiene un potencial negativo, el potencial aumentará convirtiéndose menos negativo, dado que el ácido neutralizará la carga de la partícula. El punto donde el potencial zeta es cero se conoce como punto isoeléctrico, y es el punto donde la suspensión es más inestable.

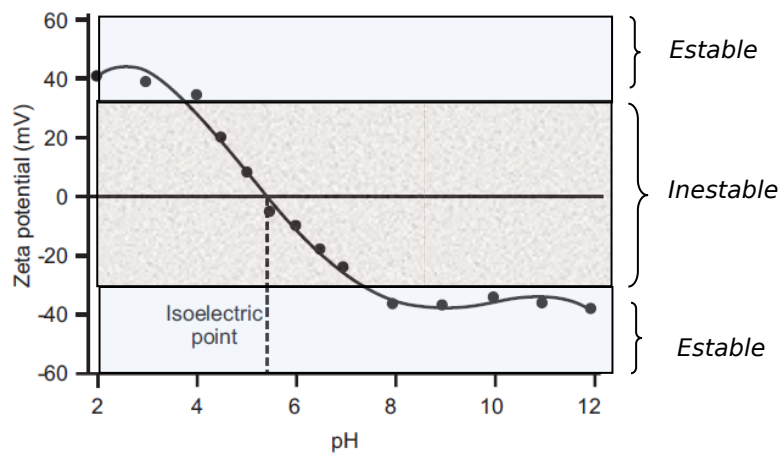


Figura 2.10. Efecto del pH en el potencial zeta [22].

Las medidas se realizaron en el equipo Zetasizer Nano ZS. Para la preparación de la muestra, se dispersaron 20 mg de muestra en 50 g de 1 mM NaCl y se sonicaron durante 1 h (20 °C) para conseguir disoluciones muy dispersas. Luego, para cada muestra se prepararon 6 disoluciones para cubrir todo el rango de pH, y el pH se ajustó a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 con HNO₃ o NH₄OH. Finalmente, las disoluciones se agitaron durante toda la noche para asegurar un pH estable antes de realizar la medida.

2.5.7. Distribución de tamaño de partícula

El tamaño de partícula del sólido en suspensión es otro parámetro importante para la estabilidad de la suspensión [23]. Por un lado, la velocidad de sedimentación de las partículas grandes es mayor que el de las pequeñas. Por lo tanto, el tamaño de partícula es un parámetro crítico para obtener suspensiones estables. Por otro lado, el tamaño de

partícula del sólido en suspensión afecta a la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento [23]. V. Meille [24] reportó que las partículas pequeñas (< 10 µm) proporcionan una mejor adherencia sobre sustratos porosos y no porosos.

El tamaño de partícula del sólido se midió por dispersión de luz “light scattering”. Para ello, se utilizó el equipo Mastersizer 2000, con un rango de medida de entre 0,02 - 2000 µm. Cuando el haz del láser atraviesa la muestra particulada, la luz se desvía en función del tamaño de partícula del sólido: las partículas grandes desvían la luz a ángulos pequeños y las partículas pequeñas en ángulos grandes. Midiendo la intensidad a cada ángulo, se obtiene la distribución de los tamaños. Para definir la partícula se utilizó el concepto de la esfera equivalente, y media del volumen equivalente (D[4,3]). De esta forma, se obtiene el diámetro medio de la partícula en volumen suponiendo que todas las partículas son esféricas.

Para la preparación de la muestra, se dispersaron 100 mg de muestra en 20 g de agua con el mismo pH utilizado para la preparación de la suspensión. Luego, se sonicó la suspensión durante 2 h a 20 °C. Finalmente, se midió la muestra añadiendo gota a gota la cantidad necesaria de la suspensión en cada caso.

2.5.8. Cálculo de la porosidad de las espumas

Uno de los parámetros más importantes de las espumas es la porosidad (ϵ), que es el volumen libre disponible que tiene la espuma de porosidad abierta, para que fluya el fluido a través de la estructura. La porosidad se calcula mediante la Ecuación 2.10 [25].

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_s} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Donde ρ_g es la densidad aparente de la espuma y ρ_s es la densidad del material. La densidad del material ρ_s se puede calcular de diferentes maneras [25], tales como intrusión de mercurio, picnometría de agua, por multipicnometría de He o utilizando el principio de Arquímedes.

En este caso, se aplicó el principio de Arquímedes para poder calcular la densidad. Según este principio, cualquier cuerpo sumergido en un líquido sufre un empuje igual al peso

del líquido desplazado por él. Para ello, se utilizó el accesorio XP/XS Excellence para la balanza analítica Mettler-Toledo XS205 (Figura 2.11) y un líquido, cuya densidad es conocida, en este caso se utilizó el etanol. El sólido se pesa en aire y luego sumergido en el líquido auxiliar. A partir de las dos pesadas se puede calcular la densidad aplicando la Ecuación 2.11.



Figura 2.11. Accesorio XP/XS Excellence para balanzas.

$$\rho_s = \frac{A}{A - B} \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde ρ_s es la densidad de la muestra, A el peso de la muestra en aire, B el peso de la muestra en el líquido auxiliar, ρ_0 densidad del líquido auxiliar y ρ_L densidad del aire (0,0012 g/cm³).

Finalmente, la densidad aparente de la espuma es la relación de peso y el volumen aparente que ocupa la espuma.

2.5.9. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X proporciona información sobre las fases cristalinas y permite estimar el tamaño de cristal. Esta técnica se basa en las interferencias

constructivas del haz monocromático con la muestra cristalina. El haz monocromático incide con los átomos de la muestra cristalina y se difracta en todas las direcciones. Las ondas difractadas interfieren entre ellas, generando interferencias constructivas y destructivas. Si las ondas interfieren destructivamente, los rayos X se cancelarán. La condición para obtener interferencias constructivas, y por lo tanto para tener la reflexión, es satisfacer la ley de Bragg (Ecuación 2.12 y Figura 2.12).

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ec. 2.12})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos, θ es el ángulo entre rayo incidente y la superficie del cristal y d es la distancia entre la capa de los átomos. La interferencia constructiva ocurre cuando n es un número entero.

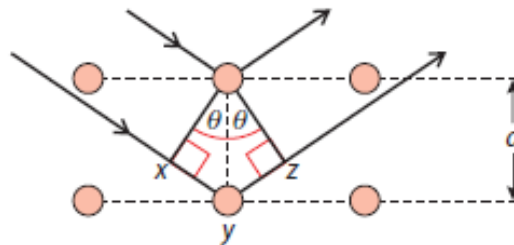


Figura 2.12. Difracción de los rayos X de dos capas de átomos.

La ecuación de Scherrer se utiliza para estimar el tamaño de cristal (Ecuación 2.13). Según esta ecuación, el tamaño del cristal es inversamente proporcional al ensanchamiento de la reflexión.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde D es el tamaño promedio del cristal, K es un factor adimensional de forma y se considera que es 0,9 para las partículas esféricas, β es el ensanchamiento de la reflexión a mitad de altura y θ es el ángulo de Bragg en grados. El término β , en realidad se compone de dos términos. Una componente B referente al ensanchamiento de la señal por el tamaño del cristal y otro término denominado b , que representa la contribución del equipo al ensanchamiento de los picos de difracción. Esto se debe a que el monocromador es

imperfecto y no produce un haz completamente monocromático. De modo que para picos gaussianos, el término β queda de la siguiente forma (Ecuación 2.14):

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

El término b para el equipo utilizado fue 0,2 (en 2θ). Este valor fue determinado usando patrones ultrapuros de Pt y Pd.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron con el equipo Bruker D8 Advanced con radiación monocromática (40 kV/30 mA) de Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,154$ nm o Co $\lambda = 0,179$ nm. Las medidas se realizaron en un intervalo de 2θ entre 5° and 85° (un paso de $0,05^\circ$ y tiempo de paso de 5 s).

2.5.10. Viscosidad

La viscosidad se define como la resistencia que ejerce un material para fluir, que es un factor importante a la hora de recubrir, para poder predecir la fluidez de la suspensión a través de los canales y para predecir la cantidad que se va a depositar en cada recubrimiento, puesto que la cantidad que se deposita en cada recubrimiento incrementa con la viscosidad [26].

Todos los fluidos se pueden clasificar en dos grupos, dependiendo del comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla: fluidos Newtonianos y no Newtonianos. En algunos fluidos la viscosidad no depende de la velocidad de cizalla, estos fluidos se conocen como fluidos Newtonianos. No obstante, la mayoría de los fluidos son no Newtonianos, puesto que la viscosidad depende de la velocidad de cizalla. En este estudio las suspensiones que se utilizaron eran fluidos no Newtonianos.

Como se ha explicado en el Apartado 2.4, el método de recubrimiento por inmersión consta de dos pasos: proceso de inmersión-emersión y eliminación del exceso de la suspensión. Por lo tanto, se realizó la estimación de la velocidad de cizalla que se emplea en cada proceso para predecir el comportamiento del fluido en cada paso del proceso. El primer paso, cuando el sustrato estructurado se sumerge en la suspensión la velocidad de cizalla es

$1/s = \sim 10 - 100 \text{ s}^{-1}$ aproximadamente [27], y cuando el exceso se elimina la velocidad de cizalla es alta.

Las medidas se llevaron a cabo en el reómetro TA instruments AR 1500_{ex} a 25 °C, utilizando cilindros concéntricos (D = 28 mm, L = 42 mm). Se realizaron dos tipos de medida.

- Para estudiar el comportamiento del fluido durante el proceso de recubrimiento se realizaron experimentos en flujo de 0 a 3600 s^{-1} . El comportamiento del flujo a través de los canales se estima a $\sim 10 - 100 \text{ s}^{-1}$ y la estimación de la carga se realiza a altas velocidades de cizalla ($\sim 1000 - 3600 \text{ s}^{-1}$).
- El estudio de la gelificación se realizó mediante experimentos en oscilatorio de 0 a 100 % deformación y a 1 Hz y mediante experimentos en flujo de 0 a 1 s^{-1} .

2.5.11. Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico, se monitoriza la pérdida de masa en función de la temperatura, bajo una atmosfera controlada. En nuestro caso, esta técnica proporciona información acerca de la temperatura mínima necesaria para eliminar los precursores y aditivos utilizados en la preparación del catalizador, como los nitratos, PVA, etc. Además, en este caso también se ha utilizado para estimar el contenido metálico del catalizador Fe@C, puesto que el carburo se elimina al incrementar la temperatura y permite realizar una estimación de la proporción del hierro en el catalizador.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo TA instruments TGA Q500. La muestra ($\sim 10 \text{ mg}$) se calentó de 40 a 800 °C, con un rampa de 10 °C/min, bajo atmosfera inerte (N_2) u oxidante (Aire).

2.5.12. Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se utiliza para identificar diferentes compuestos. En este caso se ha utilizado el espectro infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) para dicha identificación de los compuestos.

Esta técnica se basa en que las moléculas absorben energía a las mismas frecuencias en las que rotan y vibran. Dependiendo de los grupos funcionales que contiene la muestra absorberá unas frecuencias u otras, obteniéndose el espectro correspondiente. El espectro infrarrojo se puede dividir en dos zonas: zona de los grupos funcionales ($4000 - 1538\text{ cm}^{-1}$) y la zona de entre $1500 - 625\text{ cm}^{-1}$, donde aparecen las bandas de absorción debidas a estiramiento y flexión angular, y combinaciones de estas con las rotacionales. Estas bandas constituyen una región muy compleja y difícil de interpretar. Sin embargo, es característico de cada compuesto orgánico y por esta razón se llama la zona de huella dactilar. La zona de los grupos funcionales proporciona información acerca de los grupos funcionales presentes en la muestra, mientras que la zona de huella dactilar se utiliza para confirmar o refutar la identidad de las muestras.

Normalmente dichas técnicas se basan en la medición de la intensidad absorbida o transmitida. En este caso se ha medido la intensidad reflejada. La intensidad reflejada se puede dividir en dos categorías: reflexión interna y reflexión externa. La reflexión interna ocurre cuando la luz atraviesa un medio que tiene un índice de refracción menor en la que se encuentra, que se refracta cuando el ángulo de incidencia supera el ángulo crítico. La reflexión externa ocurre cuando la luz se refleja en la superficie de la muestra. La reflexión externa puede ser especular o difusa.

2.5.12.1. Reflectancia total atenuada (ATR)

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda penetra en la muestra que se mantiene en contacto íntimo

con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo de la muestra. Dicha técnica se ha utilizado para identificar los MOFs sintetizados en este trabajo.

2.5.12.2. Reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Cuando la muestra es particulada, la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundirse a hacia capas más profundas mediante reflexiones aleatorias. Si la muestra absorbe radiación la intensidad de la luz se atenuará, y proporcionará información acerca de la muestra. En dicha técnica no hay una relación directa entre la intensidad de la luz reflejada y la concentración. Por lo tanto, los análisis cuantitativos por DRIFTS son complicados. Para poder relacionar la intensidad de radiación reflejada con la concentración se utiliza la ecuación empírica de Kubelka-Munk. No obstante, para obtener espectro IR de buena calidad se deben cumplir una serie condiciones en la preparación de la muestra.

Estos análisis se llevaron a cabo en la Universidad de Sevilla, en el laboratorio del Prof. Jose Antonio Odriozola. Se utilizó el equipo THERMO/Nicolet modelo iS50 con detector MCT y con una cámara de alta temperatura Praying Mantis. Esta técnica se utilizó para explicar las diferencias en la quimisorción de CO e H₂.

2.5.13. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Los análisis de ICP-MS se realizaron en el Servicio Central de Análisis de Álava-SGIker de la UPV/EHU.

Para llevar a cabo el análisis de las muestras se realizó una digestión utilizando 50 mg de muestra, ácido clorhídrico al 37 % y ácido fosfórico al 85%. La digestión en el sistema por microondas tuvo lugar en dos etapas aplicando un máximo de 260 °C al 80 % de potencia.

Las muestras una vez digeridas fueron aforadas a 25 mL con agua destilada y para su introducción en el sistema ICP-MS, se llevaron a cabo diluciones posteriores con el fin de minimizar el efecto matriz.

El análisis se realizó por ICP-MS con celda de colisión de helio. Los isotopos seleccionados para llevar a cabo la cuantificación fueron ^{59}Co , ^{185}Re , ^{55}Mn y ^{39}K .

2.5.14. Test de adherencia

La adherencia del recubrimiento catalítico sobre el sustrato estructurado es importante para asegurar que el catalizador permanecerá sobre el sustrato durante la reacción y la manipulación de las muestras. La adherencia del recubrimiento se estudió por el test de ultrasonidos [28].

Antes del test, el catalizador estructurado se calcinó y se pesó, luego se sumergió en éter de petróleo y se sonicó durante 30 minutos. Después del test, el catalizador estructurado se secó a 120 °C durante 1 h y se calcinó a 50 °C menos que la temperatura empleada para preparar el catalizador. La diferencia en peso, se utilizó para calcular la adherencia, como porcentaje de catalizador que permanece en el sustrato después del test.

2.5.15. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para visualizar la morfología superficial de las muestras, tales como la rugosidad y la textura superficial.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra genera diferentes señales dependiendo de la interacción entre el haz de electrones y la muestra (Figura 2.13). Para la formación de la imagen de SEM, se utilizan los electrones secundarios o los electrones retrodispersados. En el primer caso, el haz interacciona con la superficie de la muestra provocando la ionización de los átomos. Los electrones emitidos son los electrones secundarios. Estos electrones tienen poca energía y debido a esto, solo pueden escapar de la superficie, proporcionando información sobre la topografía de la superficie con buena resolución. Por otro lado, el haz de electrones interacciona con el núcleo o con los electrones externos de los átomos, desviando los electrones, que son los electrones retrodispersados. Estos electrones tienen más energía que los electrones secundarios, y por lo tanto, proporcionan información más profunda de la muestra. La imagen obtenida con los electrones retrodispersados tiene menos resolución que la obtenida con los electrones

secundarios. No obstante, proporcionan información composicional por diferencia de contrastes, puesto que los elementos con mayor número atómico desvían más electrones que los ligeros.

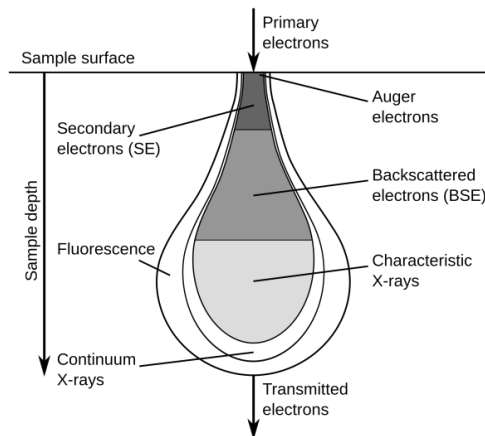


Figura 2.13. Las señales generadas debido a la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Las medidas se realizaron en el equipo Hitachi S-2700 SEM, con un haz de electrones de 15 keV, utilizando electrones secundarios para la formación de la imagen. Se utilizó el Bio Rad SC 500 Sputter Coater (20 mA, 1-2 min) para cubrir la muestra con una capa fina de oro para mejorar la conductividad de la superficie.

2.6. Test de actividad

El sistema de reacción utilizado para realizar el estudio de la actividad catalítica, se puede dividir en tres secciones, como muestra la Figura 2.14: sección de alimentación, sección del reactor y la sección del análisis de los productos.

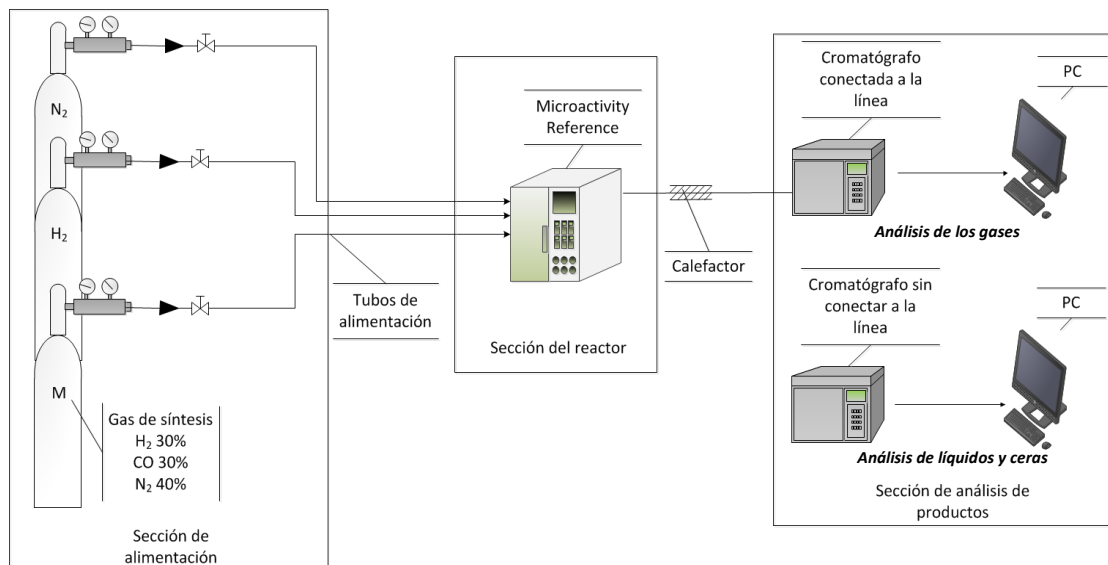


Figura 2.14. Esquema general del sistema de reacción.

2.6.1. Sección de alimentación

La sección de la alimentación consiste de 3 bombonas de gas, que son N₂, H₂ y gas de mezcla para la reacción con relación H₂/CO 1 (N₂: 40 %, CO: 30 %, H₂: 30 %) o 2 (N₂: 10 %, CO: 30%, H₂: 60 %).

2.6.2. Sección del reactor

2.6.2.1. Descripción del reactor

La sección del reactor está compuesta por un equipo Microactivity Reference[®] 2, un equipo comercial de PID Eng & Tech, que se empleó para llevar a cabo los test de actividad. El Microactivity Reference[®] incluye controladores máxicos, caja caliente, horno, reactor, controlador de presión, trampa de ceras, separador de gas/líquido y trampa de líquidos como se muestra en la Figura 2.15.

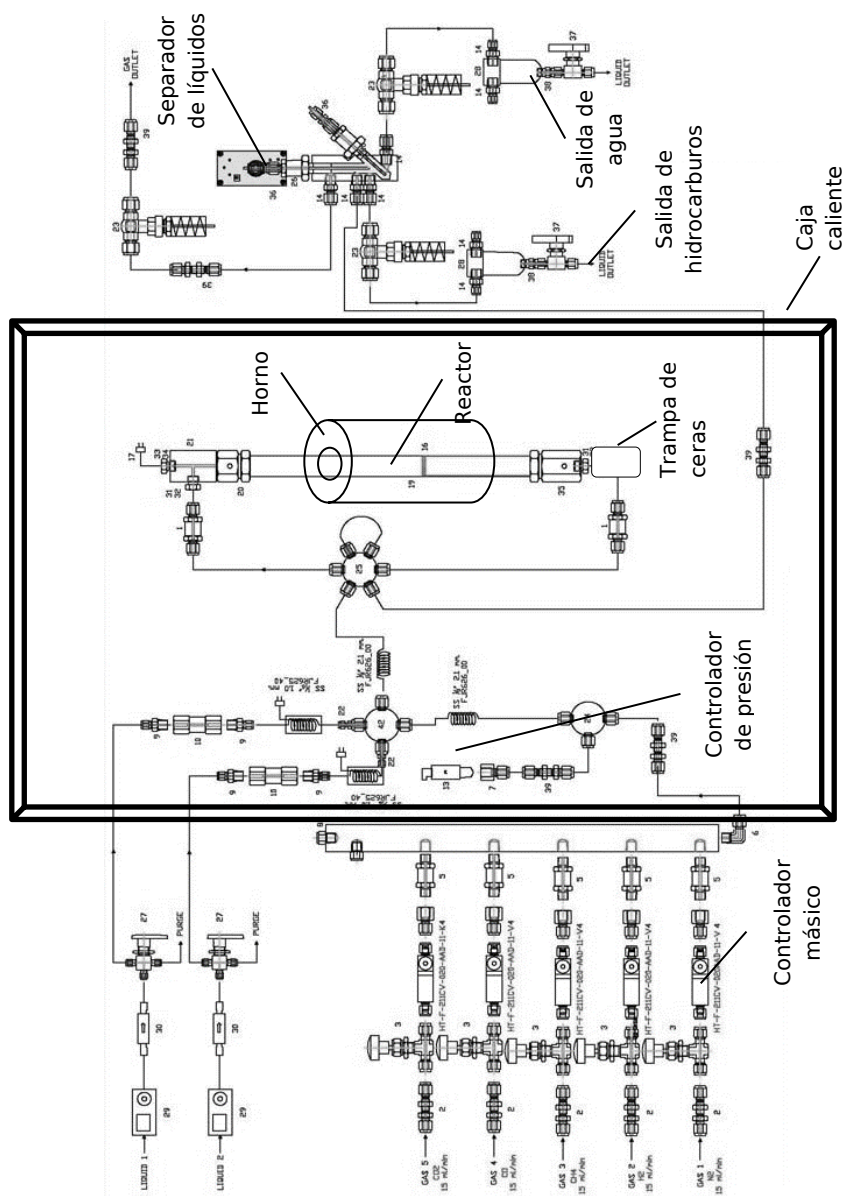


Figura 2.15. Esquema general del Microactivity Reference®.

El flujo del gas de alimentación se regula por controladores másicos. El reactor está rodeado por un horno eléctrico, que mantiene la temperatura del reactor con la ayuda de un termopar, que está conectado a un controlador de temperatura PID. Luego, el gas que no ha reaccionado y los productos producidos pasan por la trampa de ceras (Figure 2.16), que está a 180 °C, para retener los hidrocarburos más pesados (ceras). El resto del flujo va al separador de líquidos (Figure 2.16), que está a 55 °C, donde se retienen los hidrocarburos más ligeros y el agua. La fase de hidrocarburos se separa de la fase acuosa que también se retiene en la segunda trampa. El cromatógrafo no conectado en línea está adaptado para analizar hidrocarburos más pesados que el C₆, por lo que se ajustó la trampa de líquidos a 55 °C, para asegurar que los compuestos por debajo del C₆, se analizan en el cromatógrafo conectado a la línea. Finalmente, la fracción gaseosa restante se conduce al cromatógrafo que está conectado a la línea, donde se analiza.

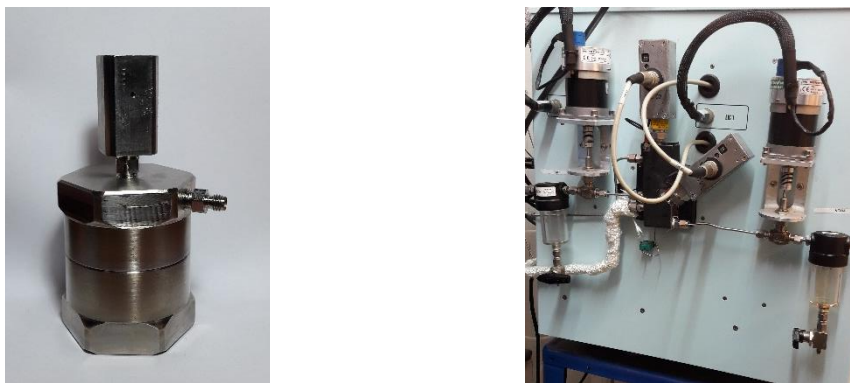


Figura 2.16. Imagen de la trampa de ceras (izquierda) y el separador de líquidos (derecha).

En este trabajo se utilizaron dos reactores de Hastelloy[®]. El reactor tubular utilizado para el lecho fijo tiene un diámetro interno de 9 mm, mientras que el reactor tubular utilizado para los sistemas estructurados tiene un diámetro interno de 17 mm, Figura 2.17.



Figura 2.17. Imagen de los reactores tubulares de 9 mm y 17 mm.

Según el fabricante, la zona isoterma del horno es de ~6 cm, es la altura máxima de lecho utilizada, y la temperatura se controló al final del lecho con la ayuda de un termopar tipo K. Sin embargo, en las reacciones muy exotérmicas, como la SFT, la diferencia de temperatura puede ser significativa. Por esta razón, se midió el perfil longitudinal de temperatura en el lecho, utilizando un pozo termométrico de 1/16", que atraviesa el lecho, dentro del cual se dispone un termopar de 0,5 mm que se puede deslizar para este fin. La máxima diferencia de temperatura registrada fue de 5 °C durante la reacción y de 3 °C para el reactor lleno solo con SiC (Figura 2.18). Por lo tanto, la diferencia de temperatura fue principalmente debido al horno, puesto que la diferencia de temperatura durante la reacción es bastante similar al perfil de temperatura del horno. Por consiguiente, teniendo en cuenta que la diferencia en temperatura a lo largo del lecho fue de 2,5 °C, se puede considerar que no hay diferencias significativas de temperatura en la dirección axial (Figura 2.18).

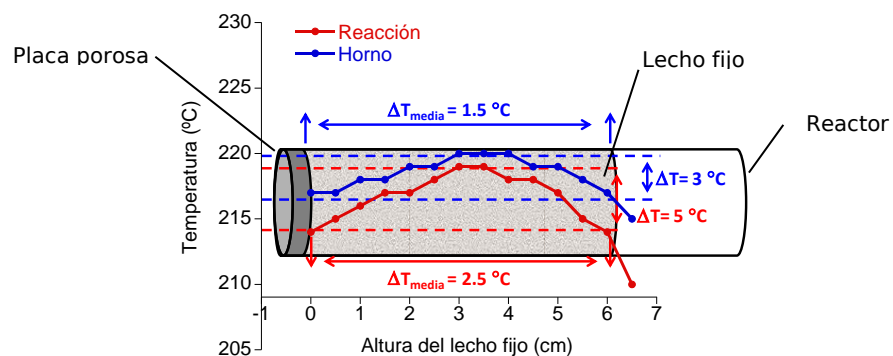


Figura 2.18. Perfil de temperatura del lecho fijo.

La altura del reactor estructurado fue de 3 cm y la temperatura se controló al final del lecho como en el reactor de lecho fijo. Sin embargo, la temperatura se midió en tres puntos adicionales para estudiar la influencia del material del sustrato en el perfil de temperatura radial. La ubicación de los termopares se muestra en las Figuras 2.19 y 2.20.

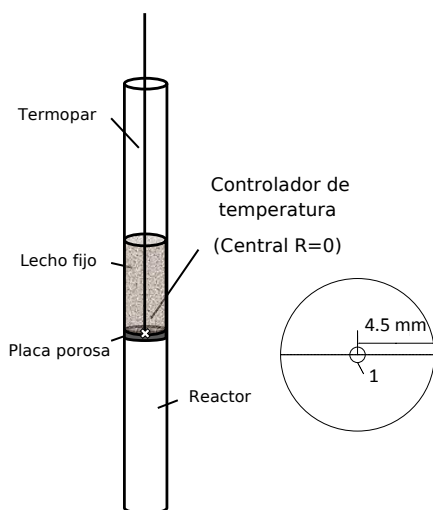


Figura 2.19. Ubicación del termopar en el reactor de lecho fijo.

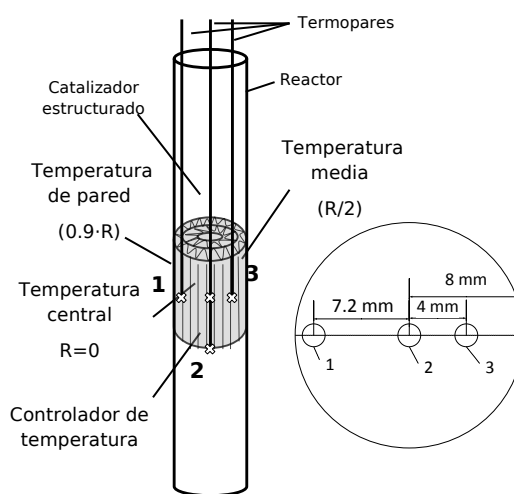


Figura 2.20. Ubicación de los termopares en el reactor estructurado.

2.6.2.2. Condiciones de reacción

El test catalítico consiste en monitorizar la conversión o la actividad en función del tiempo. La reacción se llevó a cabo a 20 bares, la velocidad espacial fue de $3,3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ y la temperatura de $220\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ para el catalizador de cobalto y $220\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ para el catalizador de hierro. En algunos experimentos, la velocidad espacial se varió de 1,7 y $13 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

El proceso entero está compuesto por diferentes etapas. Antes de cada reacción se siguió el siguiente protocolo:

1. Disposición del catalizador en polvo (con dilución de CSi (0,105 mm) en la proporción 1:5 catalizador/CSi) o del sistema estructurado dentro del reactor.
2. Test de fugas de todo el sistema a 22 bar.
3. Purga con N_2 durante 10 min.

4. Reducción del catalizador a 350 °C y presión atmosférica, durante 10 h con una rampa de 2°C/min y con un flujo de 35 mLN/min de H₂ puro para el cobalto y 425 °C con una rampa de 2 °C/min durante 4 h con 35 mLN/min de H₂ puro para el hierro.
5. Enfriamiento a 180 °C con N₂.
6. Presurización del sistema a 20 bar con gas de síntesis y determinación de moles iniciales (análisis del gas de alimentación para la calibración del GC) con el reactor aislado (posición bypass de la válvula del reactor).
7. Alimentación con gas de síntesis y calentamiento a 220 °C.
8. El inicio de la reacción (t=0 para la reacción) se considera cuando se alcanzan los 220 °C.

2.6.3. Sección de análisis de los productos

El análisis de los productos se realizó por cromatografía de gases. Durante la reacción SFT se obtienen 3 fases diferentes: gas, líquido y ceras. La fracción de gas se analizó mediante el cromatógrafo conectado a la línea (Agilent 7890 A) mientras que los líquidos y las ceras se analizaron con un cromatógrafo no conectado con el reactor (Agilent 7890 A). El procedimiento utilizado para construir la representación de Anderson-Schulz-Flory (ASF) utilizando las 3 fases obtenidas se detalla en el Anexo.

El cromatógrafo conectado a la línea está compuesto por tres líneas, Figura 2.21. La primera línea (línea morado + verde) se utilizó para analizar los hidrocarburos ligeros y los gases permanentes (N₂, CO y H₂). La segunda línea (línea roja) se utilizó para cuantificar el hidrógeno mientras que el tercero se utilizó para cuantificar los hidrocarburos (línea azul). Las columnas utilizadas se detallan en la Tabla 2.5.

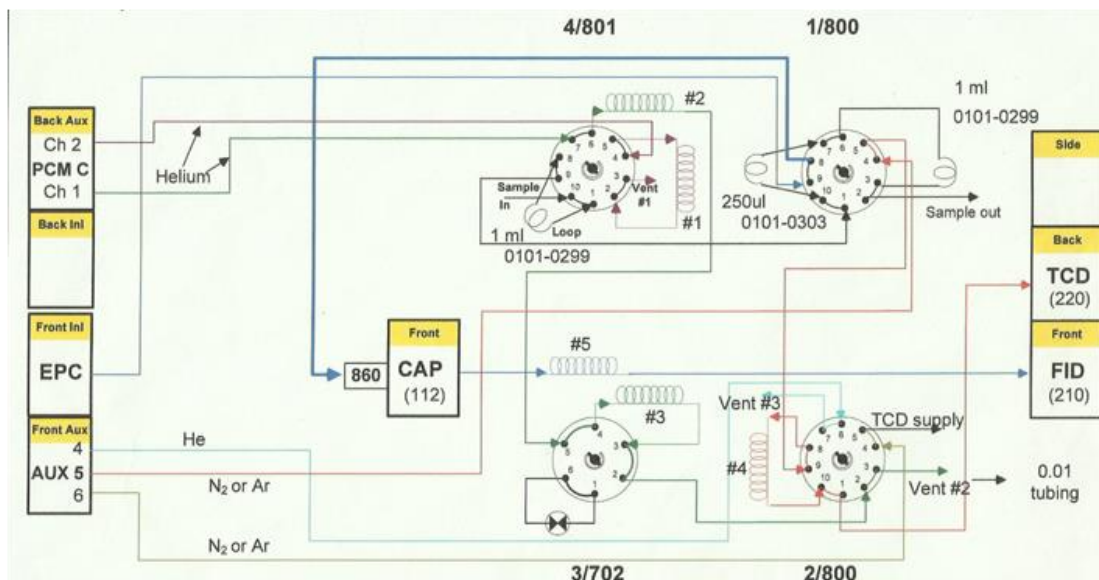


Figura 2.21. Esquema del cromatógrafo conectado a la línea.

Tabla 2.5. Columnas del cromatógrafo conectado a la línea.

Línea	Columna	Información
Línea morada + verde	3 Foot Hayesep Q 80/100	Retiene los hidrocarburos pesados para luego limpiarlo con un flujo inverso. (Pre-columna)
	9 Foot Hayesep Q 80/100	Separación de los hidrocarburos ligeros.
	10 Foot Molecular Sieve 13X 45/60	Separación de los gases permanentes.
Línea roja	4 Foot HayeSep Q +	Retiene los hidrocarburos que posteriormente se expulsan por flujo inverso (Pre-columna)
	10 Foot Molecular Sieve 13X 45/60	Separación de los gases permanentes.
Línea azul	60 m x 0.25 mm x 1.0 μm DB-1 columna capilar	Separación de los hidrocarburos.

El cromatógrafo no conectado con el reactor, tiene un sistema de inyección en columna, una columna capilar de alta temperatura (VF-5 UltiMetal™) y un detector FID. Las muestras se disolvieron en CS₂ antes de su inyección en el cromatógrafo.

2.7. Referencias

- [1] L.C. Almeida, Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2010.
- [2] M. Sanchez-Sanchez, I. de Asua, D. Ruano, K. Diaz, *Cryst. Growth Des* 15 (2015) 4498-4506.
- [3] V. P. Santos, T. A. Wezendonk¹, J. J. Delgado Jaén, A. Iulian Dugulan, M. A. Nasalevich, H.U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi¹, X. Sun, Abrar A. Hakeem, A. C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G. R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, *Nature Communications* 6 (2015) 6451.
- [4] J. Luo , Q. Zhang , A. Huang , S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mat.* 35-36 (2000) 209-217.
- [5] M. J. L. Gines, N. Amadeo, M. Laborde, C. R. Apesteguía, *App. Catal. A: General* 131 (1995) 283-296.
- [6] I. Atake, K. Nishida, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 130-138.
- [7] F. Huber, J. Walmsley, H. Venvik, A. Holmen, *App. Catal. A: General* 349 (2008) 46-54.
- [8] W. Yuejuan, M. Jingmeng, L. Mengfei, F. Ping, H. Mai, *J. Rare Earths* 25 (2007) 58-62.
- [9] E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 512-528.
- [10] L. R. Chapman, C. W. Vigor, J. F. Watton, US Patent 4279782, 182.
- [11] D. Merino, Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2016.
- [12] L. M. Martinez, O. Sanz, M. I. Dominguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191-200.
- [13] W. B. Kolb, A. A. Papadimitriou, R. L. Cerro, D. D. Leavit, J. C. Summers, *Chem. Eng. Process* 89(2) (1993) 61-67.
- [14] P. A. Webb and Clyde Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics, 1997.
- [15] Z. Paál and P.G. Menon, *Hydrogen Effects in Catalysis*, New York and Basel, 1998.

- [16] A. J. Plomp, H. Vouri, A. O. I. Krause, K. P. de Jong, J. H. Bitter, *App. Catal. A: General* 351 (2008) 9-15.
- [17] Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Wang, *ACS Catal.* 3 (2013) 1154 – 1164
- [18] J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1) (1985) 151-206.
- [19] B. Viswanathan, S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, *Catalysis: Principles and applications*, Narosa, 2002.
- [20] G.C. Chinchin, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* 103 (1987) 79-86.
- [21] A. Karelavic, P. Ruiz, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2005) 869-881.
- [22] Zetasizer Nanosizer User Manual
- [23] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421-1424.
- [24] V. Meille, *App. Catal. A: General* 315 (2006) 1-17.
- [25] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, F. Luck, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 299-311.
- [26] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, *Catal. Today* 105 (2005) 492-498.
- [27] Introduction to viscometry and rheology, basics, rotational testing, Basic seminar, Applied Rheology, ThermoFischer Scientific.
- [28] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, 167 (2003) 97-105.

Capítulo 3

Espumas recubiertas con catalizador de cobalto para la SFT

ÍNDICE

3.1	Introducción	93
3.2	Resultados del catalizador en polvo	97
3.2.1	Caracterización del catalizador	97
3.2.1.1	Adsorción de N ₂	98
3.2.1.2	Difracción de rayos X	99
3.2.1.3	Químisorción de H ₂	100
3.2.1.4	TPR	100
3.2.2	Actividad catalítica del catalizador en polvo	101
3.2.2.1	Efecto de la relación H ₂ /CO del gas de síntesis	101
3.2.2.2	Efecto de la velocidad espacial	103
3.2.2.3	Efecto de la temperatura de reacción	106
3.2.3	Discusión de los resultados en polvo	108
3.2.3.1	Discusión de los resultados catalíticos	109
3.2.3.1.1	Efecto de la relación H ₂ /CO del gas de síntesis	109
3.2.3.1.2	Efecto de la velocidad espacial	109
3.2.3.1.3	Efecto de la temperatura de reacción	111
3.3	Catalizadores estructurados de CoRe/Al₂O₃	112
3.3.1	Pretratamiento de los sustratos estructurados	115
3.3.1.1	Tratamiento térmico de espumas de FeCrAl	115
3.3.1.2	Tratamiento en medio básico de los monolitos de aluminio	117
3.3.1.3	Tratamiento térmico de espumas de aluminio	118
3.3.2	Recubrimiento de los catalizadores estructurados	120
3.3.2.1	Estudio de la estabilidad de la suspensión	120
3.3.2.1.1	Carga superficial de las partículas	121
3.3.2.1.2	Tamaño de partícula	121

Síntesis de Fischer-Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

3.3.2.1.3	Comportamiento reológico de la suspensión	122
3.3.2.2	Estimación del espesor de la capa catalítica	123
3.3.2.3	Nomenclatura de las muestras	125
3.3.2.4	Recubrimiento por inmersión	126
3.3.2.5	Test de adherencia	127
3.3.3	Caracterización de los sustratos estructurados	127
3.3.3.1	Adsorción de N ₂	127
3.3.3.2	TPR	128
3.3.3.3	Quimisorción de CO	130
3.3.3.4	Microscopía óptica	132
3.3.3.5	Actividad catalítica	134
3.3.3.5.1	Efecto del espesor de capa	134
3.3.3.5.2	Efecto de la densidad de poro de la espuma	135
3.3.3.5.3	Efecto de la relación H ₂ /CO	137
3.3.3.5.4	Efecto de la aleación de la espuma	137
3.3.3.5.5	Efecto de la temperatura de reacción	141
3.3.4	Discusión	145
3.3.4.1	Efecto de la capa catalítica	145
3.3.4.2	Efecto de la densidad de poro de la espuma	147
3.3.4.3	Efecto de la relación H ₂ /CO	148
3.3.4.4	Efecto de la aleación de la espuma y de la calidad de recubrimiento	148
3.3.4.5	Polvo vs sistemas estructurados	149
3.4	Conclusiones	151
3.4.1	Catalizador en polvo	151
3.4.2	Catalizador estructurado	152

3.5 Referencias

152

3.1. Introducción

Los reactores que actualmente se utilizan en la SFT a nivel industrial son cuatro: lecho fijo multitubular, lecho fluidizado, lecho fluidizado circulante y reactor tipo slurry. Los reactores de lecho fijo más utilizados son de tipo ARGE que consiste normalmente de un conjunto de unos 2000 tubos paralelos (20 -50 mm de diámetro interno y 5 -20 m de largo) rellenos de partículas de 1-3 mm de diámetro [1]. Los lechos fijos presentan las ventajas como facilidad de operación, alta carga volumétrica y relativa facilidad de escalado. Sin embargo, se encuentran muy afectadas por los fenómenos de transferencia de materia y calor. Por otro lado, los reactores de lecho fluidizados y los reactores tipo slurry permiten conseguir altas velocidades de transferencia de calor debido a la turbulencia existente. Sin embargo, las partículas de catalizador sufren abrasión, la carga volumétrica es baja y para que se produzca la correcta fluidificación no se deben de producir ceras líquidas [2].

Además, todos los reactores de lechos van asociados a otros equipos de purificación, compresión, separación, intercambio de calor, etc. El resultado son plantas de gran tamaño, que solo justifican su inversión cuando se procesan grandes volúmenes de reactivos. Actualmente, se espera que la capacidad de los reactores SFT para la producción de combustibles a partir de biomasa sea mucho menor que los reactores existentes a escala industrial. Por ello se están explorando el uso de reactores catalíticos intensificados capaces de producir combustibles sintéticos de manera eficiente [3,4,5]. El desarrollo de este tipo de reactores conduce al desarrollo de una tecnología más pequeña, más limpia, más segura y de mayor eficiencia energética [6].

La reacción SFT es una reacción altamente exotérmica ($\Delta H_R = -165 \text{ kJ / mol}$), que causa muchos problemas de transferencia de calor que dificultan la intensificación. La eliminación eficiente del calor de la zona de reacción es vital, debido a que la distribución de hidrocarburos deseada depende en gran medida de la temperatura de reacción, que debe mantenerse dentro de un límite de control estrecho [4]. Desde este punto de vista, los reactores intensificados como los reactores de micro-canales, monolitos o espumas de porosidad abierta son realmente interesantes [3,4,5,7,8]. Este tipo de dispositivos proporcionan elevada superficie volumétrica (dos órdenes de magnitud mayor que las

unidades convencionales como reactores de lecho fijo), bajas pérdidas de carga y también son capaces de ofrecer una buena estabilidad térmica y química [9]. Además de los beneficios mencionados anteriormente, los reactores intensificados tienen capacidades operativas y volúmenes compactos que son altamente compatibles con las operaciones descentralizadas o de espacio limitado características de la valorización de los combustibles sintéticos.

Los reactores de micro-canales metálicos (reactores microestructurados con canales con una dimensión inferior a 1 mm) ofrecen ventajas potenciales de transferencia de calor y masa, un control más preciso de la temperatura que conducen a minimizar los puntos calientes y una mayor relación superficie/volumen [10]. Los trabajos publicados por Almeida et al. [8, 11,12], y Arzamendi et al. [13] muestran que un bloque formado por micro-canales con flujo cruzado (que incluye una línea de enfriamiento adicional con agua a presión) permite un excelente control de la temperatura y, por lo tanto, una mayor selectividad a hidrocarburos C₅₊ en comparación con los monolitos y espumas. La utilización de reactores de micro-canal en la SFT puede llegar a intensificarse hasta por un factor de 15 [14] y se podría operar en diferentes condiciones de reacción sin un gran gradiente de temperatura en el catalizador [15]. Sin embargo, los reactores de micro-canales tienen como principal limitación el alto costo de su fabricación. Este inconveniente limita su aplicación a casos donde el uso de tecnologías convencionales es imposible o cuando las ventajas de la micro-tecnología compensan el aumento en los costos de fabricación.

Alternativamente, otra estrategia interesante y más económica es desarrollar reactores estructurados, específicamente en forma de reactores monolíticos que están compuestos de canales paralelos [16]. El uso de este tipo de sustratos estructurados está bien establecido en la catálisis ambiental. De hecho, se obtienen altas relaciones superficie/volumen en comparación con los reactores de lecho fijo convencionales formados por partículas, gracias a la elevada fracción hueca del sustrato estructurado. También hay una disminución en la pérdida de carga (hasta dos órdenes de magnitud), gracias al flujo laminar en los canales monolíticos.

En los primeros trabajos que estudiaron el uso de monolitos en la SFT se llevaron a cabo con monolitos cerámicos (cordierita) [17]. Sin embargo, el carácter aislante térmico de los sustratos estructurados cerámicos mostró la dificultad de la eliminación del calor radial del reactor monolítico, lo que dificulta el control de la temperatura y la selectividad al producto deseado. Por lo tanto, se propuso la recirculación del producto líquido como una solución para los monolitos cerámicos, que es la manera que operan los reactores monolíticos tipo loop [18]. Esta solución conlleva un notable aumento del volumen del reactor.

Por otro lado, el grupo del Prof. Tronconi ha estudiado la posibilidad de aumentar la capacidad de transferencia de calor de los reactores monolíticos mediante el empleo de monolitos de aluminio obtenidos por extrusión [19]. En el caso de reactores estructurados hechos de materiales altamente conductores, la conducción de calor a través de la matriz sólida es más efectiva que la transferencia de calor por convección en lechos compactos [20,21]. Recientemente, Merino et al. [4] estudiaron la intensificación en la SFT mediante monolitos metálicos corrugados. En este trabajo se concluye que hay dos maneras de favorecer el control de temperatura: usar un material de sustrato altamente conductor (como el aluminio) o usar monolitos con alta densidad de celda incluso si el material del sustrato estructurado tiene una conductividad térmica menor.

En general, los monolitos de canales paralelos ofrecen una estructura de canales estrechos, dentro de las cuales tiene lugar el flujo laminar, y este hecho limita la transferencia de materia de los reactivos a la capa catalítica depositada en la pared [22,23]. Para aumentar la transferencia de materia, así como la homogeneidad de la temperatura radial y de la composición, se puede aumentar la mezcla de flujo entre los canales, lo que conduciría a un aumento de la turbulencia. Esto se puede lograr usando espumas de porosidad abierta (85-90%). Sin embargo, en la literatura se han propuesto pocas aplicaciones de estas estructuras en procesos catalíticos: reformado de metano [24], oxidación de CO [25], eliminación de compuestos orgánicos volátiles [26], eliminación de hollín y NOx [27], hidrogenación de 1-butadieno [23] y síntesis de metanol [28]. Las espumas metálicas de celda abierta ofrecen ventajas similares a los monolitos, que incluyen alta porosidad, alta superficie/volumen, baja caída de presión y alta resistencia mecánica. Con

respecto a los monolitos metálicos, las espumas también presentan altas transferencias de calor y materia. Ello es debido por un lado al flujo tortuoso dentro de la estructura y por otro lado a la reducción de los gradientes de temperatura y puntos calientes cuando se usan sustratos con alta conductividad térmica a través de la matriz de dicho sustrato [29]. Sin embargo, esto conlleva un ligero aumento de la pérdida de carga [30]. Además, el incremento de la tortuosidad de los macroporos de la espuma puede mejorar la eficacia del catalizador, requiriendo una menor cantidad de éste [30] o un reactor más pequeño [31].

Recientemente, las espumas de porosidad abierta hechas de carburo de silicio (CSi) [32-,33,34], aluminio [8,35] y níquel [36,37] se han reportado como sustratos estructurados eficientes para la SFT, ya que permiten trabajar a alta conversión de CO con alta selectividad a hidrocarburos C₅₊. Philipe et al. [32] desarrollaron un modelo para estudiar las propiedades térmicas de las estructuras de espumas de CSi para la SFT. Concluyeron que la estructura de estos reactores, permite un rango más amplio de condiciones de operación en términos de velocidad del fluido y diámetro del tubo, pero subrayan la necesidad de ajustar la fracción hueca de la estructura de espuma para obtener el mejor compromiso entre actividad catalítica volumétrica y control térmico. Lacroix et al. [33] observaron experimentalmente que la mayor conductividad térmica de la espuma de CSi comparada con la de la espuma de alúmina, permite una mayor eficacia del sustrato estructurado para evacuar el calor generado durante la reacción.

El objetivo general del diseño del reactor SFT es maximizar la productividad y la selectividad a los productos deseados (bajo contenido de metano y alta selectividad a los hidrocarburos líquidos) mientras se minimiza la caída de presión. En general, los reactores estructurados estudiados en la literatura se caracterizan por una baja productividad del reactor debido a que la mayoría de los trabajos usaron sustratos estructurados con baja carga de catalizador [17,38,39]. La mayoría de los autores adoptaron capas de catalíticas menores a 50 µm basándose en el trabajo de Kapteijn et al. [39], que observaron que los monolitos de cordierita con recubrimientos de catalizador con un espesor superior a ~ 50 µm sufren limitaciones difusionales. Sin embargo, esta implicación se ha establecido para catalizadores estructurados con sustratos cerámicos, es decir, con una capacidad limitada de intercambio de calor. Estos sustratos aislantes han demostrado ser claramente

inadecuados para la SFT debido al alto calor de reacción del proceso y a los gradientes térmicos observados, lo que consecuentemente, dificulta la discriminación entre los efectos debidos a la difusión en la porosidad (asociado al espesor de la capa de catalizador) y aquellos debidos a la falta de isothermicidad del sistema. Sin embargo, los sustratos estructurados altamente conductores permiten estudiar el efecto del espesor de la capa. Merino et al. [4] trabajando con monolitos de aluminio no observaron limitaciones de difusión importantes en la actividad con espesores de recubrimiento de 5-90 μm , manteniéndose prácticamente isoterma. Por otro lado, aunque las espumas presentan mejores prestaciones que los monolitos en la SFT [8], no se ha estudiado el problema relacionado con la carga efectiva del catalizador por unidad de volumen sobre espumas para alcanzar el límite de intensificación en la SFT.

Por lo tanto, el objetivo principal de este capítulo es estudiar la intensificación SFT con catalizadores estructurados sobre espumas para mejorar la producción de combustibles. Se estudian los efectos de los parámetros operativos tales como la porosidad de la espuma, la aleación metálica (aluminio y acero inoxidable ferrítico), el espesor del catalizador, la relación H_2/CO , la temperatura de reacción en el reactor, y la productividad de hidrocarburos C_{5+} por unidad de volumen. Las espumas metálicas se recubrieron con un catalizador $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muy estudiado en nuestro grupo para la SFT [40,41]. En este capítulo antes de estudiar la intensificación de SFT en espumas, se estudió el efecto de los distintos parámetros antes mencionados con el catalizador en polvo, para luego poder comparar los distintos sistemas.

3.2. Resultados del catalizador en polvo

3.2.1. Caracterización del catalizador

El catalizador SFT de cobalto ($\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se caracterizó por distintas técnicas como adsorción de N_2 , difracción de Rayos X, TPR y quimisorción de H_2 .

3.2.1.1. Adsorción de N₂

La Figura 3.1 muestra las isotermas de adsorción de N₂ correspondientes al catalizador CoRe/Al₂O₃ y del soporte, Al₂O₃. El catalizador presenta menos superficie BET y menor volumen de poro que la alúmina spheralite 505. Si se realiza un cálculo de la superficie específica del catalizador CoRe/Al₂O₃ suponiendo que el cobalto actúa de diluyente, es decir, que no aporta superficie (Tabla 3.1), se observa que las propiedades texturales se modifican ligeramente por la incorporación del cobalto. Asimismo, se percibe una disminución del volumen de poro considerable al impregnar la fase activa, indicando que el cobalto se deposita y bloquea parte de los poros del soporte.

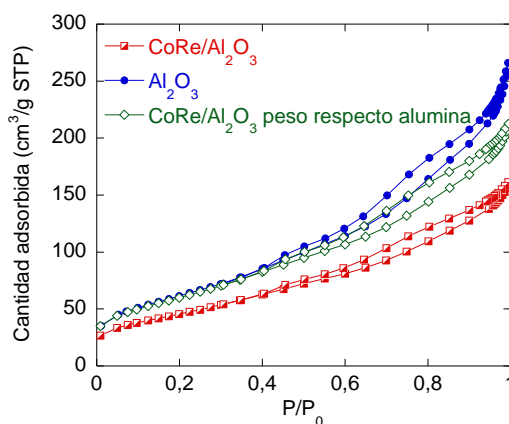


Figura 3.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del CoRe/Al₂O₃ y Al₂O₃ (Spherelite 505).

Tabla 3.1. Propiedades texturales del catalizador CoRe/Al₂O₃ y de Al₂O₃ (Spherelite 505).

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
CoRe/Al ₂ O ₃	168	0,25	5,9
CoRe/Al ₂ O ₃ *	221	0,33	5,9
Al ₂ O ₃	226	0,41	7,3

*Calculado respecto al peso de la alúmina

3.2.1.2. Difracción de rayos X

El difractograma de Rayos X del catalizador, confirma la presencia del soporte (γ - Al_2O_3) y del óxido de cobalto (Co_3O_4) (Figura 3.2). La reflexión del cobalto ($\theta = 36,9^\circ$) permite estimar el tamaño promedio del cristal mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 3.2). Cabe mencionar que, todas las reflexiones del cobalto sufren ligeras interferencias por las reflexiones de la alúmina. No obstante, teniendo en cuenta la intensidad de la reflexión del cobalto, la contribución o interferencia relativa de la alúmina es pequeña. Por lo tanto, se ha estimado un tamaño de cristal aproximado, que es $\sim 11,4$ nm para el óxido, lo que dará lugar por reducción sin sinterizado a cristales de cobalto de $\sim 8,6$ nm (Tabla 3.2).

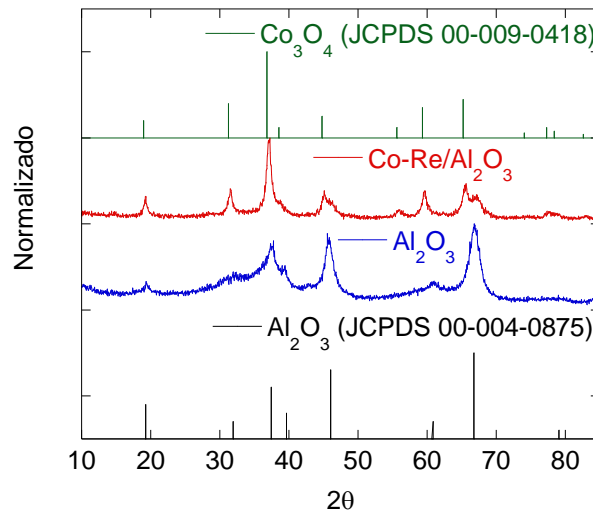


Figura 3.2. Difractograma de Rayos X de $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 (Spheralite 505).

Tabla 3.2. Dispersión y tamaño de partícula del Co mediante difracción de Rayos X.

Catalizador	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4}(\text{nm})$	$d_{\text{Co}}(\text{nm})$
CoRe/Al_2O_3	11,4	8,6

$$d_{\text{Co}}(\text{nm}) = 0,75 \cdot d_{\text{Co}_3\text{O}_4}(\text{nm})$$

3.2.1.3. Quimisorción de H₂

El análisis de quimisorción proporciona la dispersión del metal, la reducibilidad del catalizador en las condiciones de reducción empleadas en la reacción y una estimación del tamaño promedio de la partícula de cobalto. La Tabla 3.3 muestra los valores obtenidos por quimisorción en estático.

Tabla 3.3. Dispersión y tamaño de partícula del catalizador CoRe/Al₂O₃.

Quimisorción	T (°C)	Gas empleado	Adsorción total (cm³/g STP)	D (%) total	% R	d_{Co} (nm)
Estático	100	H ₂	3,16	8,2	80	9,4

La dispersión del catalizador y del tamaño de partícula varía en función del gas adsorbato utilizado y de las condiciones empleadas. Esto es debido a que la adsorción de cada gas es diferente dependiendo de las condiciones empleadas. C.H. Bartolomev [42] estudió la adsorción del H₂ a diferentes temperaturas, y observó que la adsorción varía dependiendo de la temperatura utilizada. Afirma que para calcular el tamaño de partícula del cobalto las condiciones más adecuadas son: 100 °C y H₂ como adsorbato. Además, para calcular el tamaño de partícula de cobalto se debe utilizar la adsorción total de H₂ correspondiente a la primera isoterma.

3.2.1.4. TPR

En la Figura 3.3 se muestra el perfil de TPR del catalizador CoRe/Al₂O₃. En la gráfica se observan 5 picos distintos, el primer pico (~250 °C) corresponde a la descomposición de los restos de nitratos que permanecen después de la calcinación durante la preparación del catalizador. El segundo pico (~350 °C) corresponde a la primera etapa de reducción del cobalto (Co₃O₄ → CoO). El tercer pico (~400 °C) corresponde a la reducción del renio (R₂O₇ → Re) y el cuarto pico (~500 °C) corresponde a la segunda etapa de reducción del cobalto (CoO → Co) que esta promovida por el renio [43,44]. El último pico (900 - 950 °C) corresponde a los aluminatos de cobalto que son difíciles de reducir. La reducibilidad del catalizador se presenta en la Tabla 3.4, que es del 97 %.

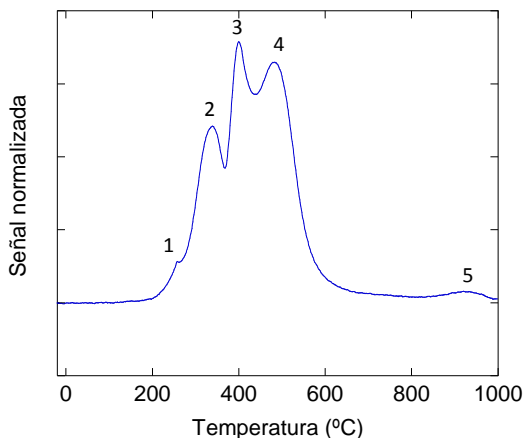


Figura 3.3. TPR del catalizador CoRe/Al₂O₃.

Tabla 3.4. Reducibilidad del catalizador CoRe/Al₂O₃.

	Consumo H ₂ (cm ³ /g STP)	Reducibilidad (%)
CoRe/Al ₂ O ₃	98,3	97,1

3.2.2. Actividad catalítica del catalizador en polvo

Se estudia a continuación el efecto de diferentes variables tales como temperatura, velocidad espacial y relación H₂/CO del gas de síntesis en la síntesis de Fischer-Tropsch.

3.2.2.1. Efecto de la relación H₂/CO del gas de síntesis

La relación H₂/CO idónea para obtener hidrocarburos de cadena larga en la síntesis de Fischer Tropsch al usar catalizadores de cobalto es de 2-2.1 [45]. Sin embargo, al obtener el gas de síntesis a partir de la biomasa, dicha relación es menor que 2 [46]. En este apartado se estudia cómo afecta a la reacción la disminución de la relación H₂/CO de 2 a 1 en la conversión y la selectividad.

En la Figura 3.4 se muestra cómo afecta en la actividad y en la selectividad la variación de la relación H₂/CO del gas de síntesis. Al disminuir la relación H₂/CO de 2 a 1, la actividad disminuye a la mitad. La selectividad también varía: disminuyen las selectividades a CH₄ y C₅₊, y aumenta ligeramente la selectividad a CO₂. En cuanto a la relación olefina/parafina (Figura 3.5), este se incrementa al bajar la relación H₂/CO, es decir, aumenta la cantidad de olefinas respecto a las parafinas.

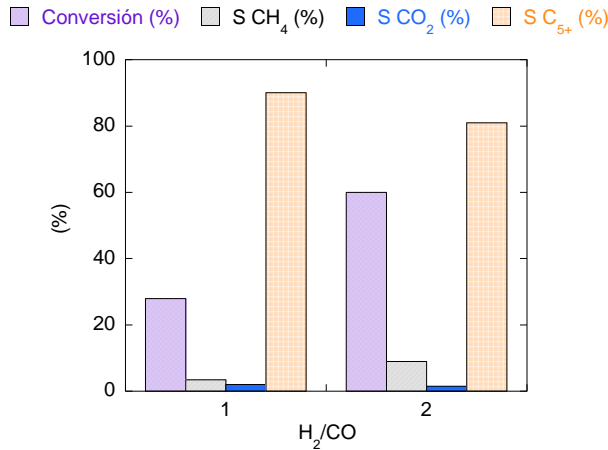


Figura 3.4. Efecto de la relación H₂/CO en la SFT a 220 °C y 3,3 L·N/g_{cat}·h.

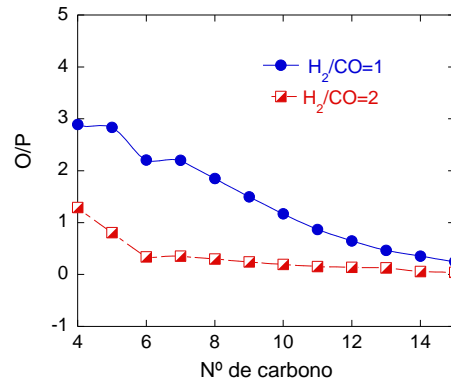


Figura 3.5. Efecto de la relación H₂/CO en la relación olefina/parafina.

En la representación de Anderson-Schulz-Flory (ASF), mediante la que se realiza el cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadena (α), también se observan diferencias (Figura 3.6 y 3.7). Dicho parámetro también se calculó mediante la aproximación que proponen Hamelinck y cols. [47], que se realiza a partir de la selectividad a C₅₊ (Ecuación 3.1). La Tabla 3.5 muestra que el valor de α aumenta al utilizar un gas de síntesis de baja relación H₂/CO. Por otro lado, se observa que las α obtenidas mediante los dos métodos son parecidos, siendo la diferencia entre los dos métodos del 5 % en el peor de los casos, lo cual indica que la aproximación es una manera sencilla y eficaz para calcular la probabilidad de crecimiento de cadena (α).

$$\alpha \approx 0,75 - 0,373 \sqrt{-\log(S_{C_{5+}})} + 0,25S_{C_{5+}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

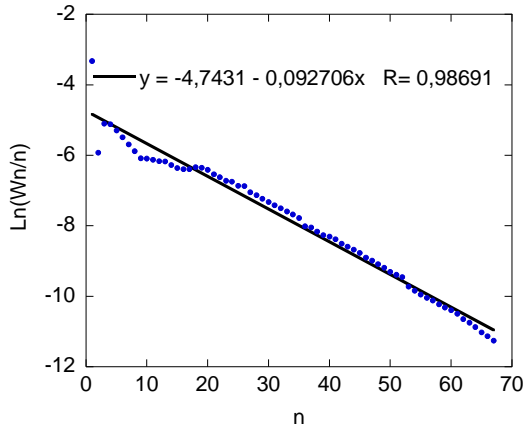


Figura 3.6. Recta de Anderson-Schulz-Flory (ASF) para la relación H₂/CO=1.

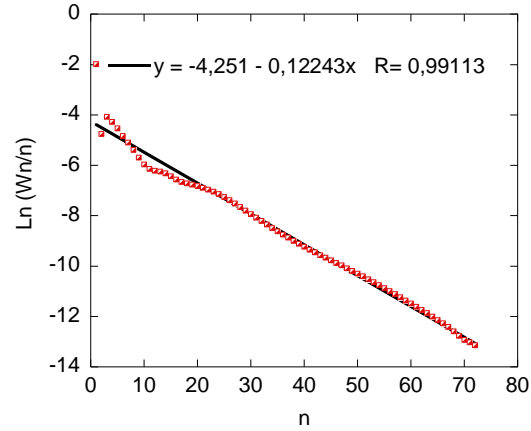


Figura 3.7. Recta de Anderson-Schulz-Flory (ASF) para la relación H₂/CO=2.

Tabla 3.5. Probabilidad de crecimiento de cadena calculado por la recta ASF y la ecuación.

Relación H ₂ /CO	α (recta ASF)	α (ecuación)	Diferencia (%)
1	0,91	0,90	1
2	0,88	0,84	5

3.2.2.2. Efecto de la velocidad espacial

En la Figura 3.8, se representa la actividad del catalizador en función de la velocidad espacial. En esta figura se observa que la conversión de CO disminuye al aumentar la velocidad espacial y al reducir la relación H₂/CO de 2 a 1. La conversión que se obtiene al utilizar un gas de síntesis de relación H₂/CO = 2, es entorno al doble de la que se obtiene con la relación H₂/CO = 1. Sin embargo, parece que esa diferencia aumenta ligeramente al bajar la velocidad espacial.

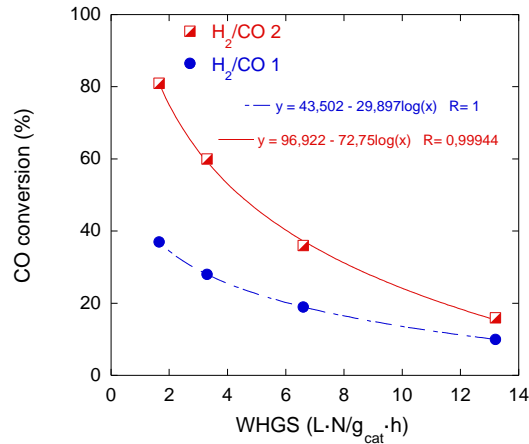


Figura 3.8. Efecto de la velocidad especial y de la relación H₂/CO en la SFT a 220 °C.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran como varía la selectividad en función de la velocidad espacial o la conversión. Con la relación H₂/CO = 2, la selectividad a CO₂ aumenta con la conversión (Figura 3.9). La selectividad a CH₄ se mantiene constante al principio, pero aumenta, a 80 % de conversión. En cambio, la selectividad a C₅₊ parece mantenerse bastante constante al principio. No obstante, a altas conversiones disminuye.

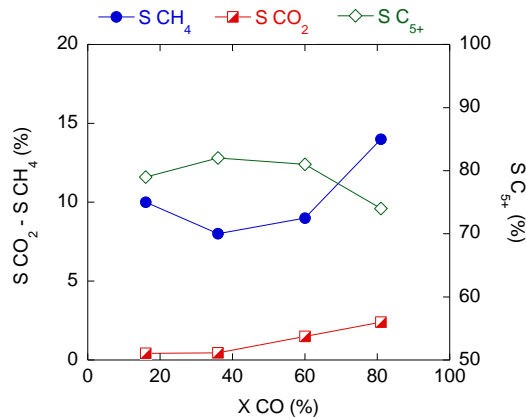


Figura 3.9. La variación de la selectividad en función de la conversión (velocidad especial) a 220 °C. Relación H₂/CO=2.

En cuanto a la relación H₂/CO = 1, la selectividad a CO₂ aumenta al incrementar la conversión, la selectividad a CH₄ disminuye y la selectividad a C₅₊ aumenta, pero a partir de un punto parece mantenerse constante (Figura 3.10).

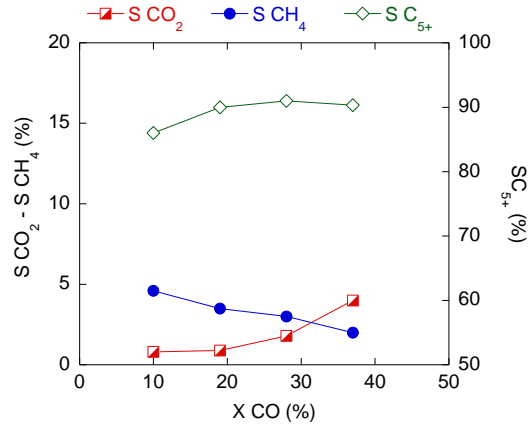


Figura 3.10. La variación de la selectividad en función de la conversión (velocidad especial) a 220 °C. Relación $H_2/CO=1$.

La productividad a C_{5+} también varía con la velocidad espacial, tal y como se muestra en la Figura 3.11. Las reacciones que se llevaron a cabo con la relación $H_2/CO = 2$, muestran un máximo. Sin embargo, cuando las reacciones se llevaron a cabo con un gas de síntesis que tiene una relación de H_2/CO de 1, no parece tener un máximo notorio, sino que parece que se mantiene constante a partir de $WHSV = 7 L \cdot N/g_{cat} \cdot h$. Por lo tanto, parece que la máxima productividad a C_{5+} se obtiene con la velocidad de espacial de $\sim 7-8 L \cdot N/g_{cat} \cdot h$ al utilizar un gas de síntesis con relación H_2/CO 2, y a partir de $7 L \cdot N/g_{cat} \cdot h$ al operar con relación H_2/CO 1 cuando la temperatura de reacción es de 220 °C.

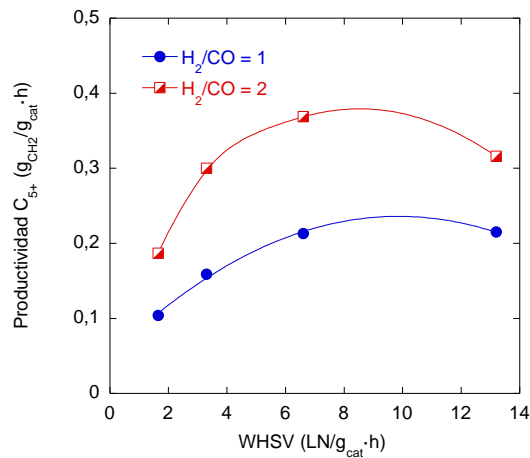


Figura 3.11. Efecto de la relación H_2/CO en la productividad a C_{5+} en función de la velocidad espacial a 220 °C.

3.2.2.3. Efecto de la temperatura de reacción

La temperatura también juega un papel importante en la síntesis de Fischer Tropsch, dado que la conversión y la selectividad varían en función de la temperatura [48,49]. La Figura 3.12 muestra como varía la conversión en función de la temperatura, donde se aprecia un incremento considerable de la conversión de CO al aumentar la temperatura. Cabe mencionar que al operar con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 2$, la conversión máxima alcanzable a hidrocarburos es del 100 %, mientras que con la relación $H_2/CO = 1$ es del 50 %, debido a la estequiometría de SFT (Figuras 3.12 y 3.14).

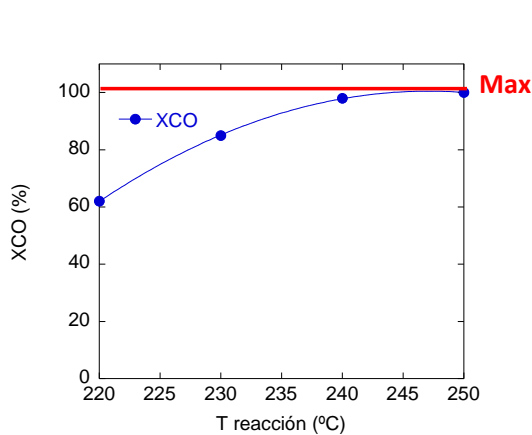


Figura 3.12. Efecto de la temperatura en la conversión con la relación $H_2/CO = 2$ y $WHSV = 3,3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

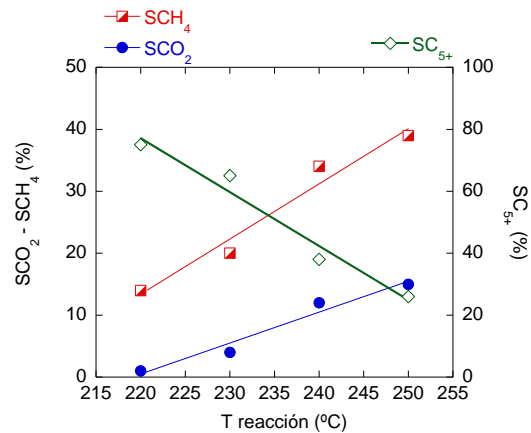


Figura 3.13. Efecto de la temperatura en la selectividad con la relación $H_2/CO = 2$ y $WHSV = 3,3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

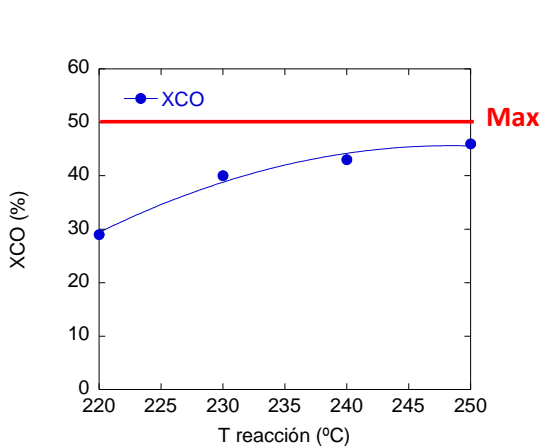


Figura 3.14. Efecto de la temperatura en la conversión con la relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 3,3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

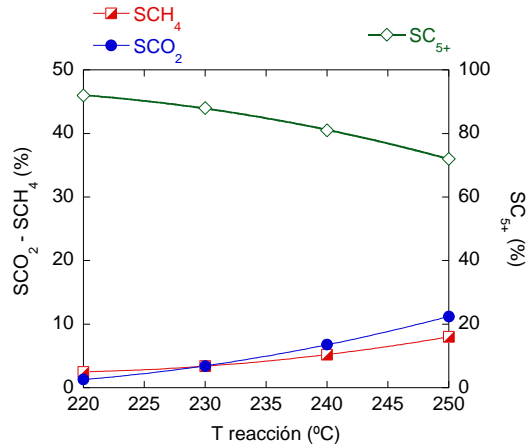


Figura 3.15. Efecto de la temperatura en la selectividad con la relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 3,3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

La selectividad cambia significativamente con la temperatura de reacción (Figura 3.13): las selectividades a CO_2 y CH_4 aumentan al incrementar la temperatura de reacción y la selectividad a C_{5+} disminuye drásticamente.

Al operar con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$ también se observan diferencias en la conversión y en la selectividad en función de la temperatura. La Figura 3.14 muestra cómo influye la temperatura de reacción en la actividad, donde se observa un incremento de la conversión al aumentar la temperatura. No obstante, a partir de $240 \text{ }^\circ\text{C}$ no se observa un aumento significativo, debido a que a dicha temperatura los valores de conversión son similares a la conversión máxima alcanzable.

En la selectividad también se observan cambios considerables con la temperatura de reacción (Figura 3.15). Las selectividades a CO_2 y CH_4 aumentan al incrementar la temperatura de reacción y la selectividad a C_{5+} disminuye. No obstante, dichos cambios en las selectividades no son tan pronunciados con la temperatura al operar con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$. El incremento de la selectividad a CH_4 y la disminución de la selectividad a C_{5+} no son tan acusados.

En la Figura 3.16 se muestra la productividad a C_{5+} con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 2$ y 1 en función de la temperatura. Las reacciones que se llevaron a cabo con la relación $H_2/CO = 2$, sugieren un máximo. Sin embargo, cuando las reacciones se llevaron a cabo con la relación $H_2/CO = 1$, no parece tener un máximo claro. Cabe mencionar que a 240

°C con las dos relaciones se obtiene la misma productividad, y a 250 °C, con la relación H₂/CO 1 se obtiene más productividad. Esto es debido a la pérdida de selectividad a C₅₊ con la temperatura al operar con la relación H₂/CO 2. Por lo tanto, parece que la máxima productividad a C₅₊ se obtiene a 230 °C para la relación H₂/CO 2 y 1, en estas condiciones de reacción.

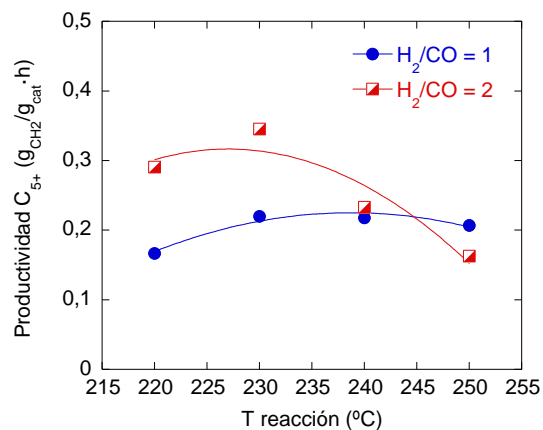


Figura 3.16. Efecto de la temperatura en la productividad a 3,3 L·N/g_{cat}·h con el gas de síntesis de relación H₂/CO = 2 y H₂/CO = 1.

3.2.3. Discusión de los resultados en polvo

La actividad de un catalizador depende de la superficie metálica que presenta. Por lo tanto, con el fin de aumentar dicha superficie, siempre se intenta dispersar el metal activo lo máximo posible, para obtener la máxima superficie, y así, maximizar la actividad del catalizador utilizando la menor cantidad del metal activo posible. No obstante, en algunas reacciones se ha comprobado que las partículas muy pequeñas tampoco son ideales, ya que la actividad por centro activo de estas partículas disminuye cuando el tamaño de partícula es muy pequeño. Bezemer et al. [50], observaron que el tamaño ideal para la partícula de cobalto es de 6-8 nm para la síntesis de Fischer Tropsch. Por lo tanto, se midió el tamaño de la partícula de cobalto de nuestro catalizador por dos técnicas distintas: difracción de rayos X y quimisorción de H₂. La técnica de difracción de Rayos X y la quimisorción de H₂ revelan que el tamaño promedio de partícula de cobalto es de 9 nm aproximadamente, que está cerca del óptimo.

Por otro lado, la pequeña cantidad de aluminato detectada por TPR y el elevado grado de reducción medido por quimisorción, confirman el efecto positivo de la baja temperatura de calcinación seleccionada para este catalizador (350 °C), que produce baja interacción entre la fase activa y el soporte.

3.2.3.1. Discusión de los resultados catalíticos

3.2.3.1.1. Efecto de la relación H₂/CO del gas de síntesis

En la síntesis de Fischer-Tropsch normalmente las expresiones de velocidad de reacción dependen de la presión parcial de CO y H₂ [51]. El CO normalmente aparece en el denominador indicando un efecto inhibitor de la velocidad. Por lo tanto, cuanto menor sea la relación H₂/CO del gas de síntesis menor será la velocidad de reacción [52]. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman este hecho, es decir, la actividad de la reacción disminuye a la mitad al disminuir la relación H₂/CO del gas de síntesis de 2 a 1 (Figuras 3.4, 3.8, 3.12 y 3.14).

En cuanto a la selectividad, al disminuir la relación H₂/CO del gas de síntesis, la selectividad a CH₄ disminuye, mientras que las selectividades a CO₂ y C₅₊ aumentan (Figura 3.4), tal y como se indica en bibliografía [53]. Además, según los mecanismos propuestos, la presencia de CO se relaciona con el crecimiento de cadena, mientras que la presencia de H₂ se relaciona con la terminación de cadena. Por lo tanto, parece razonable que al tener una relación H₂/CO menor aumenten la probabilidad de crecimiento de cadena (α) (Tabla 3.5) y la selectividad a C₅₊ [54]. Por el mismo razonamiento es lógico que la producción de olefinas aumente respecto a las parafinas al disminuir la relación H₂/CO (Figura 3.5), debido a que se dispone de menor cantidad de hidrógeno para hidrogenar dichas olefinas [52].

3.2.3.1.2. Efecto de la velocidad espacial

La velocidad espacial es otro parámetro que afecta tanto a la conversión como a la selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch. Como es de esperar, la conversión del CO aumenta al disminuir la velocidad espacial (WHSV), observándose una tendencia muy parecida para las dos relaciones de H₂/CO (Figura 3.8).

Cuando la relación H_2/CO del gas de síntesis es 2, se observan diferencias en las selectividades al bajar la velocidad espacial de 13,4 a 1,7 $L \cdot N/g_{cat} \cdot h$ o dicho de otra forma al aumentar la conversión (Figura 3.9). Hay discrepancias en literatura si este parámetro afecta a la selectividad. Algunos autores observan cambios en la selectividad al variar la velocidad en la síntesis de Fischer Tropsch con los catalizadores de cobalto [55,56]. En cambio, Tristantini et al. [53], no observaron diferencias significativas en las selectividades al utilizar velocidades espaciales de 8 y 12 $L \cdot N/g_{cat} \cdot h$. Cabe mencionar que, en este trabajo, al utilizar un rango de velocidades espaciales estrecho (7 y 12 $L \cdot N/g_{cat} \cdot h$), tampoco se observan diferencias significativas en la selectividad. No obstante, al bajar más la velocidad espacial o al aumentar más la conversión, se observan diferencias significativas, observándose un aumento de la selectividad a CO_2 al incrementar la conversión y un aumento significativo de la selectividad a CH_4 con conversiones de CO del 80 %, lo que va acorde con lo que observaron Ma et al. [56]. Respecto a la selectividad a C_{5+} , se observa una disminución de la selectividad con altas conversiones de CO , lo que es esperable, puesto que normalmente el aumento de las selectividades a CH_4 y CO_2 va acompañado de la disminución de la selectividad a C_{5+} .

Cuando la relación H_2/CO del gas de síntesis es 1 (Figura 3.10), se observan distintas tendencias si comparamos con la relación $H_2/CO = 2$ (Figura 3.9). La selectividad a CH_4 disminuye al aumentar la conversión, que es la misma tendencia que observan Tristantini et al. [53] al operar con un gas de síntesis de $H_2/CO = 1$ y al variar la velocidad espacial de 4,4 a 12 $L \cdot N/g_{cat} \cdot h$. En cuanto a la selectividad a C_{5+} , incrementa con la conversión o al bajar la velocidad espacial, que también está de acuerdo con lo que observan Tristantini et al. [53]. Sin embargo, según los resultados obtenidos en este trabajo, la selectividad aumenta hasta cierto punto, a partir de ese punto la selectividad parece mantenerse estable. En cuanto a la selectividad a CO_2 , se observa que tiene la misma tendencia que cuando se opera con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 2$, es decir, incrementa al aumentar la conversión.

Diferentes autores citan en bibliografía que el cambio de la conversión con la velocidad espacial puede estar relacionado con el agua que se genera durante la reacción [57], puesto que, al aumentar la conversión, la proporción de agua dentro del reactor incrementa. Algunos autores han estudiado el efecto del agua en la síntesis de Fischer

Tropsch y todos ellos coinciden en que la presencia de agua aumenta la selectividad a C_{5+} y disminuye la selectividad a CH_4 [57,58,59]. No obstante, hay controversia en cómo actúa el agua que se genera. Hay autores que sugieren que el agua inhibe la hidrogenación de las olefinas, y así, aumenta la probabilidad de crecimiento de cadena, al tener más olefinas disponibles para su re-inserción y crecimiento de cadena [59]. Otros autores opinan que el agua mejora la reactividad del CO, lo que favorece la formación de una capa carbonosa en la superficie que promueve la formación de monómeros CH_x que conlleva un incremento la selectividad a C_{5+} [58,60]. Sin embargo, Holmen y cols. en una revisión crítica de la bibliografía concluyen que todavía no hay una explicación clara y ampliamente aceptada del papel del agua en la SFT [61]. Por otro lado, el aumento de la selectividad a CO_2 también es posible que esté relacionado con la producción de agua, ya que la reacción WGS está más favorecida por el incremento de la presión parcial del agua.

Por último, se compara la productividad a C_{5+} obtenida para ambas relaciones (Figura 3.11). Se observa claramente que la producción de hidrocarburos es mayor con la relación H_2/CO 2, dado que el aumento de la velocidad de reacción es mayor que la pérdida de selectividad a C_5 . Además, parece haber un máximo de producción de hidrocarburos al alrededor de $WHSV = 7 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. En el caso de $H_2/CO = 1$, el máximo también se alcanza para $7 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, no observándose una disminución de la producción de hidrocarburos al aumentar más la velocidad espacial.

3.2.3.1.3. Efecto de la temperatura de reacción

La temperatura de reacción es otra variable que influye en la conversión y la selectividad (Figura 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15). Al aumentar la temperatura de reacción la actividad incrementa para las dos relaciones de H_2/CO , como ya han mostrado otros autores [48,49].

En cuanto a las selectividades, se observa una misma tendencia en los dos casos (Figura 3.13 y 3.15). Las selectividades a CO_2 y CH_4 aumentan al incrementar la temperatura y la selectividad a C_{5+} disminuye con las dos relaciones de H_2/CO utilizadas, tal y como también se observa en bibliografía [55,48,49]. Yang et al. [62] sugieren que el aumento de la temperatura puede favorecer los productos secundarios que se forman en la reacción, y

por lo tanto, varía la selectividad de la reacción. Davis y cols. [48] sugieren que los catalizadores de cobalto son muy sensibles a la temperatura en cuanto a la metanación, incrementando su selectividad al elevar la temperatura.

La productividad a C_{5+} también varía con la temperatura (Figura 3.16). Con el gas de síntesis de relación $H_2/CO = 2$ observamos un máximo a $230\text{ }^\circ\text{C}$. Normalmente, al aumentar la temperatura empeora la selectividad, pero dicha disminución va acompañada de un aumento de la actividad, ya que con la temperatura aumenta la velocidad de la reacción. En este caso, como a $230\text{ }^\circ\text{C}$ se alcanza la máxima conversión, lo único que observamos al incrementar la temperatura es un empeoramiento de la selectividad.

Al operar con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$, la máxima producción de hidrocarburos también se obtiene $230\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en este caso dicha producción parece mantenerse constante entre $230 - 250\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso también, a partir de $230\text{ }^\circ\text{C}$ casi se obtienen las conversiones máximas alcanzables. No obstante, la productividad de los hidrocarburos C_{5+} no disminuye, puesto que la disminución de la selectividad a C_{5+} no es tan acusada con la temperatura, probablemente, debido a que se opera con un gas de síntesis de baja relación H_2/CO , y la formación de productos secundarios como el metano no están tan favorecidas.

Por otro lado, la productividad obtenida es del mismo orden si comparamos con lo que consiguen Kapteijn y cols. [39], donde su productividad es del $0,23\text{ g}_{\text{HC}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ con el catalizador $17\%\text{Co}1\%\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y con la relación $H_2/CO = 2$ a $210\text{ }^\circ\text{C}$. En nuestro caso la productividad es $0,29\text{ g}_{\text{HC}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ con el catalizador $20\%\text{Co}0,5\%\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y con la relación $H_2/CO = 2$ a $220\text{ }^\circ\text{C}$. La ligera diferencia en la productividad, puede ser debida a la proporción del cobalto que contienen los catalizadores y a la temperatura de reacción.

3.3. Catalizadores estructurados de $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La estructuración del catalizador $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha llevado a cabo sobre diferentes sustratos, tanto en sustratos con canales longitudinales (monolitos), como en espumas de

porosidad abierta. Todos los sustratos estructurados utilizados en este capítulo se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Características de los distintos sustratos estructurados empleados

Sustrato estructurado	EAL 10	EAL 20	EAL 40	EFEC 40	EFEC 60	MAL 240
Aleación metálica	Aluminio	Aluminio	Aluminio	FeCrAl	FeCrAl	Aluminio
Superficie geométrica (cm²/sustrato)	43,4 ^a	72,3 ^a	105,4 ^a	114,9 ^a	159 ^a	142,4
	40,6 ^b	69,1 ^b	99,9 ^b	101,5 ^b	113,3 ^b	
Densidad absoluta (g/cm³)^d	173 ± 15 ^c	307 ± 12 ^c	858 ± 66 ^c	334 ± 5 ^c	359 ± 3 ^c	271 ± 8 ^c
Porosidad	2,697 ± 0,002	2,688 ± 0,002	2,681 ± 0,007	6,87 ± 0,02	7,05 ± 0,02	
Densidad de celda o poro	0,919	0,915	0,918	0,942	0,949	0,87
Dimensiones	10 ppi ^a	20 ppi ^a	40 ppi ^a	40 ppi ^a	60 ppi ^a	240 cpsi
	4 ppi ^e	6 ppi ^e	10 ppi ^e	12 ppi ^e		
D (mm)	16	16	16	16	16	16
L (mm)	30	30	30	25	25	30

^a Información del fabricante

^b Obtenido aplicando el modelo de Gianni et al. [63]

^c Obtenido mediante adsorción de Kr

^d Medida mediante balanza analítica XP/XS Excellence

^e Cálculo de los ppi según Huu et al. [64].

La Tabla 3.6 muestra los 3 parámetros más importante para describir una espuma, que son: la superficie geométrica, la porosidad y la densidad lineal de poros en ppi (poros por pulgada).

La superficie geométrica de las espumas se midió por 2 técnicas distintas para compararla con los datos del fabricante: aplicando el modelo de Gianni et al. [63] (Ecuación 3.2) y por fisorción de Kr.

$$a_c = \frac{4}{d_s} (1 - \varepsilon) \cdot V_{espuma} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde a_c es la superficie específica en m²/espuma, d_s el diámetro del filamento, ε la porosidad y V_{espuma} es el volumen aparente de la espuma.

Al aplicar el modelo de Gianni et al. [63], se obtienen valores similares a los del fabricante aunque ligeramente inferiores. En cambio, los valores de superficie específica obtenidos mediante fisisorción de Kr son claramente superiores. La razón de esta discrepancia puede ser debida a la rugosidad superficial de los materiales. En efecto, las moléculas de Kr son netamente más pequeñas que la rugosidad superficial de ambas aleaciones (valor que suele estar en el rango de las micras), por lo que el valor de superficie obtenido con esta técnica es la superficie total y no la proyección cenital que es la que necesitamos para estimar el espesor de la capa catalítica. Por otro lado, para obtener la superficie con la expresión de Gianni, hay que aceptar la suposición de que los filamentos que forman la espuma son de sección uniforme y medir ésta por microscopía, lo que necesariamente conllevará una notable imprecisión. Por todo ello, se decidió finalmente, usar el dato de superficie geométrica del fabricante para estimar el espesor de la capa catalítica.

La porosidad de la espuma se calculó mediante la Ecuación 3.3.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_s} \quad (\text{Ec. 3.3}) [20]$$

Donde ρ_g es la densidad aparente de la espuma y ρ_s es la densidad del material, que se calcula mediante el método de Arquímedes, tal y como explicado en el Apartado 2.5.8.

La definición de la densidad lineal de poros en ppi no está muy clara, ya que este cálculo se puede realizar considerando como poro la ventana de la celda, o el tamaño total de la propia celda, tal y como mencionan Huu et al. [64]. Debido a que se han utilizado materiales de diferentes fabricantes, para poder comparar todas las espumas mediante la utilización de un único método, se realizó la estimación de los ppi tomando como referencia el diámetro de la celda. Aunque los fabricantes de las espumas EAL_40 y EFEC_40 aseguren que la porosidad es de 40 ppi, dicho cálculo revela que las dos espumas tienen diferentes ppi, como también se deduce de la simple observación al ojo o con el microscopio óptico.

3.3.1. Pretratamiento de los sustratos estructurados

Para conseguir un recubrimiento adherente, el sustrato estructurado necesita tener una superficie rugosa [65]. En algunos materiales metálicos esta superficie es imperceptible, por lo que se les somete a un pretratamiento con este propósito [65]. El pretratamiento utilizado en cada caso depende del tipo de sustrato y de la aleación empleada.

3.3.1.1. Tratamiento térmico de espumas de FeCrAl

Las espumas de FeCrAl se calcinan en aire a 900 °C durante 22 h. Las imágenes de SEM muestran como varía la superficie con dicho tratamiento (Figura 3.17).

Antes del pretratamiento, en las Figuras 3.17 B y C, se observan que los filamentos de la espuma están agujereados. No obstante, al estudiar la superficie de la espuma a 5000 aumentos, se percibe una superficie no muy rugosa con la presencia de los granos de aleación Figura 3.17 D.

Después del pretratamiento, la presencia de los cristales aumenta, Figura 3.17 C (sin tratar) y Figura 3.17 E (tratado). Además del incremento de la presencia de los cristales la rugosidad del filamento aumenta con el pretratamiento, tal y como se observa en las Figuras 3.17 D y F. Por lo tanto, las imágenes de SEM demuestran que la rugosidad de la superficie aumenta con el pretratamiento, e incrementa la aparición de cristales, que podrían ser cristales de alúmina, ya que este pretratamiento induce la formación de agujas de alúmina en la superficie de placas de FeCrAl [66].

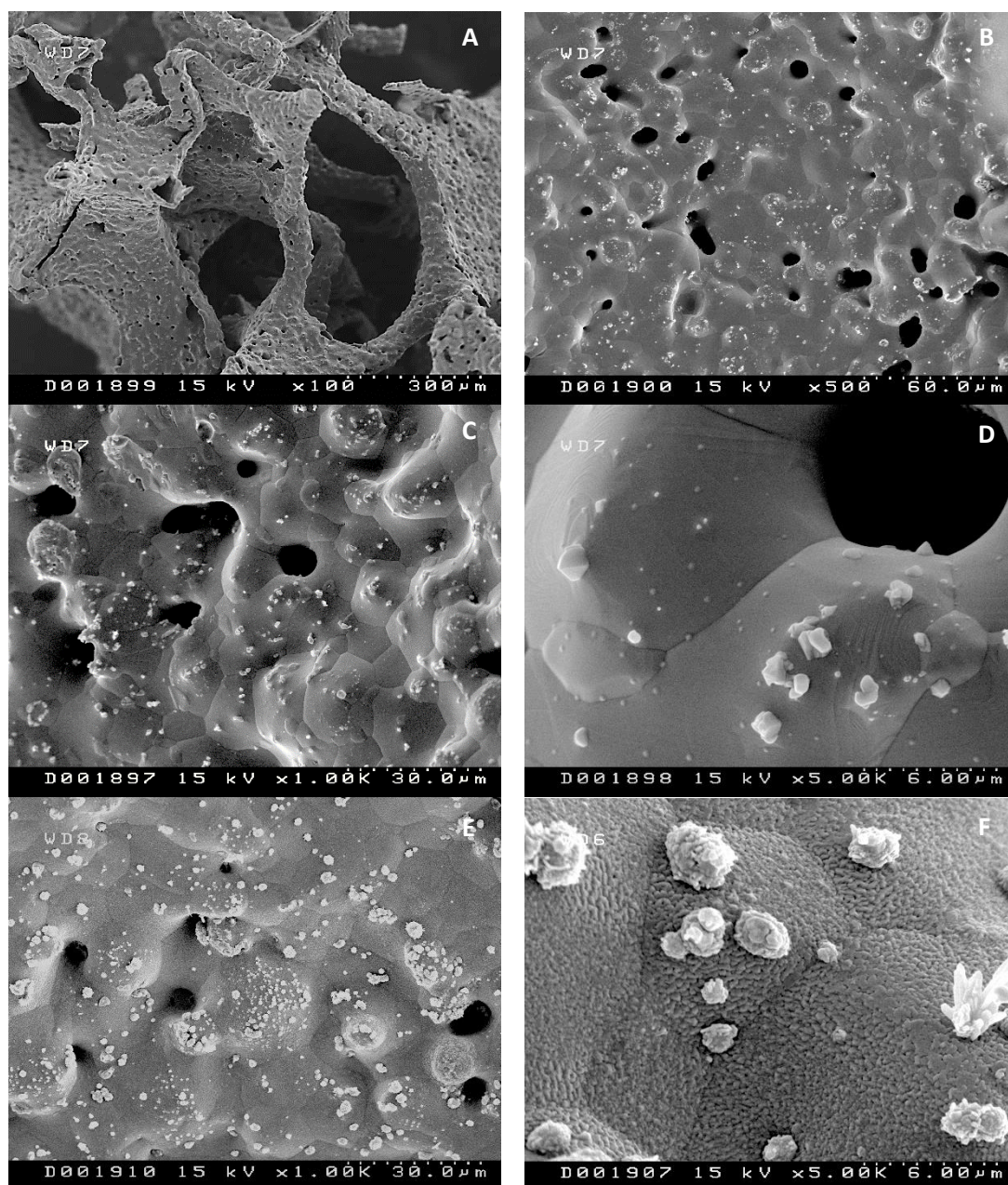


Figura 3.17. Imágenes de SEM de las espumas de FeCrAl de 60 ppi: antes (A-D) y después (E-F) del pretratamiento.

3.3.1.2. Tratamiento en medio básico de los monolitos de aluminio

Los monolitos de aluminio, una vez montados, se someten a un tratamiento en medio básico utilizando una pastilla de detergente para el lavavajillas [41]. Después, se les aplica un tratamiento térmico (500 °C, 2 h). Las imágenes de SEM muestran el cambio que sufre la superficie con el tratamiento empleado (Figura 3.18).

Las placas antes del tratamiento muestran marcas producidas en la laminación (Figuras 3.18 A y B). Una vez aplicado el pretratamiento, se observa un aumento de la superficie debido a la formación de agujeros que se forman por el ataque básico (Figuras 3.18 C y D).

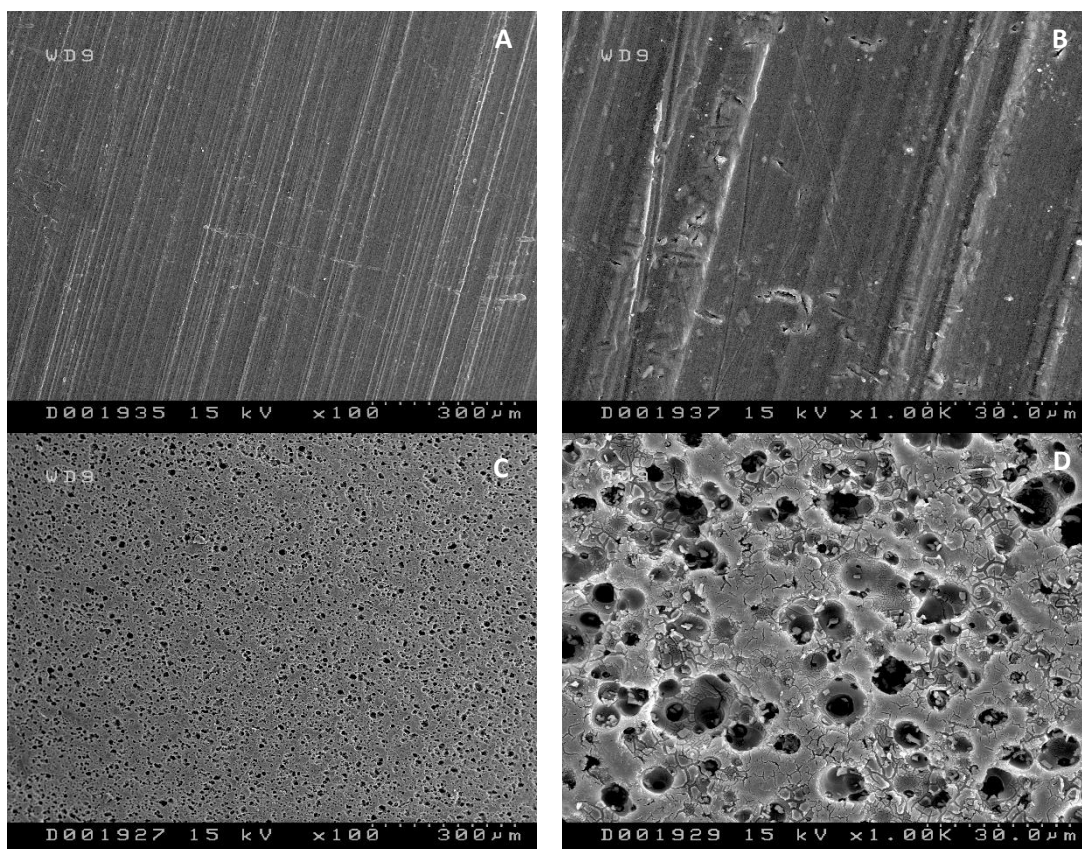


Figura 3.18. Imágenes de SEM del monolito de aluminio A y B antes del pretratamiento; C y D después del tratamiento.

3.3.1.3. Tratamiento térmico de espumas de aluminio

Las espumas de aluminio se calcinan a 500 °C durante 2 h. En este caso no es necesario realizar el tratamiento básico, puesto que se ha comprobado que dicho tratamiento elimina la rugosidad original de la espuma [67]. Las imágenes de SEM revelan el cambio que sufre el aluminio debido al tratamiento térmico aplicado en este trabajo (Figura 3.19 y Figura 3.20).

Antes del pretratamiento, se observa que estas espumas no tienen agujeros en el interior de los filamentos (Figura 3.19), a diferencia de las espumas de FeCrAl (Figura 3.17 A - D). Además, si comparamos las superficies de las espumas de FeCrAl y de aluminio a los mismos aumentos (Figura 3.17 D y Figura 3.19 E), las imágenes revelan que las espumas de aluminio poseen más rugosidad que las de FeCrAl.

El tratamiento térmico de las espumas de aluminio no altera la superficie ni la rugosidad de las espumas (Figura 3.19 D - F y Figuras 3.20 A - C). Asimismo, aseguramos que las espumas no sufren ningún cambio durante los procesos de calcinación ni en la activación del catalizador.

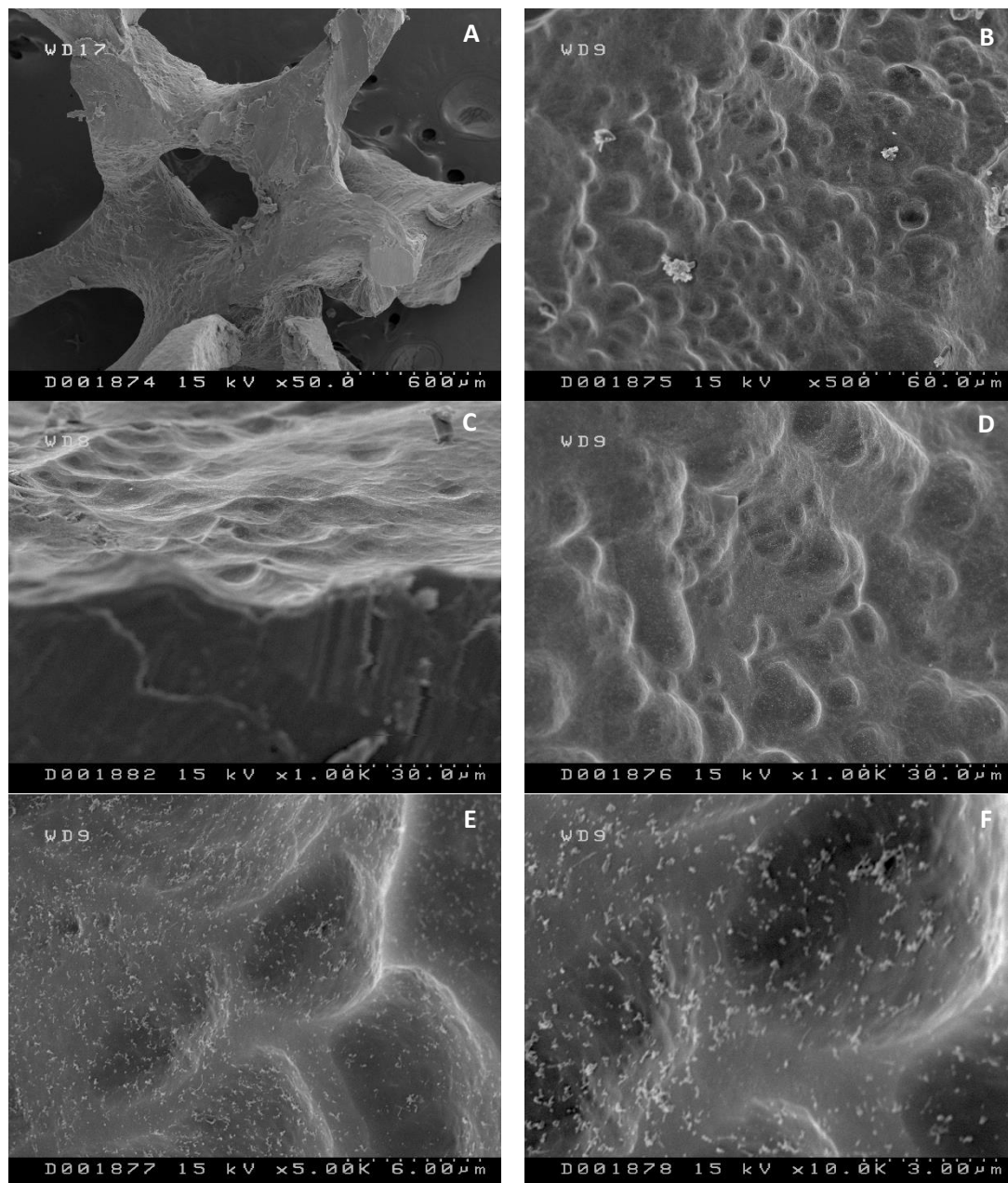


Figura 3.19. Imágenes de SEM de las espumas de aluminio antes del pretratamiento.

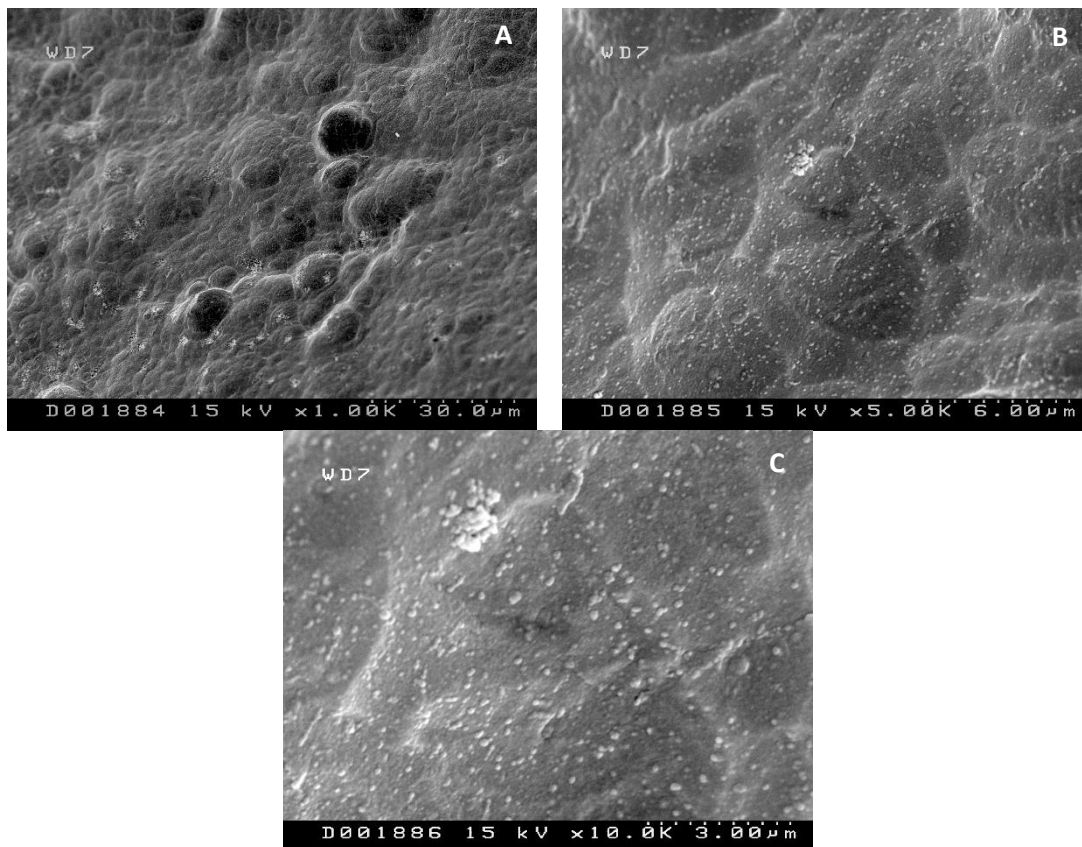


Figura 3.20. Imágenes de SEM de las espumas de aluminio después del tratamiento.

3.3.2. Recubrimiento de los catalizadores estructurados

Una vez que los sustratos metálicos fueron pretratados, se recubrieron con la suspensión del catalizador CoRe/Al₂O₃ mediante el método de recubrimiento por inmersión. Para garantizar un recubrimiento adecuado, además de conseguir una suspensión estable, es imprescindible controlar su comportamiento reológico [68].

3.3.2.1. Estudio de la estabilidad de la suspensión

Para que una suspensión sea estable hay que tener en cuenta 3 parámetros: la carga superficial de las partículas, el tamaño de la partícula y la viscosidad de la fase líquida [69].

3.3.2.1.1. Carga superficial de las partículas

Al dispersar un sólido en un líquido, dicho sólido genera carga superficial. Dependiendo de la carga superficial de la partícula, tenderá más o menos a flocular y a sedimentar. Además, dicha carga superficial varía en función del pH de la disolución. En este apartado se midió el potencial Z, que se estima mediante la medida del movimiento electroforético de la suspensión, para comprobar cuál es el pH idóneo para que la repulsión entre las partículas sea suficiente, y así, evitar la floculación ($\geq \pm 30$ mV) [70]. La Figura 3.21 representa el valor del potencial Z de la alúmina en función del pH, donde se observa que el pH idóneo es de entre 2-6 y a partir de 9. Se escogió el pH 4, puesto que el pH de la alúmina coloidal, aditivo utilizado en la preparación de la suspensión, es también 4.

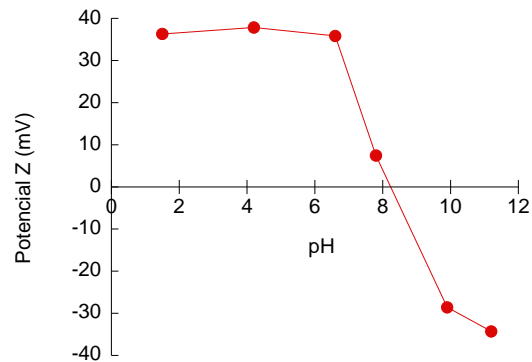


Figura 3.21. Potencial Z de la alúmina.

3.3.2.1.2. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula que posee el sólido en suspensión también es un parámetro importante, dado que la estabilidad de la suspensión varía en función dicho tamaño [71]. El tamaño de partícula también afecta a la adherencia entre el catalizador y el sustrato estructurado: se dice que el tamaño óptimo para obtener una adherencia adecuada es cuando la partícula es menor de $10 \mu\text{m}$ [72]. La Figura 3.22 muestra la distribución de tamaño de partícula de la alúmina, siendo el D[4,3] de $9,1 \mu\text{m}$, que está por debajo de $10 \mu\text{m}$.

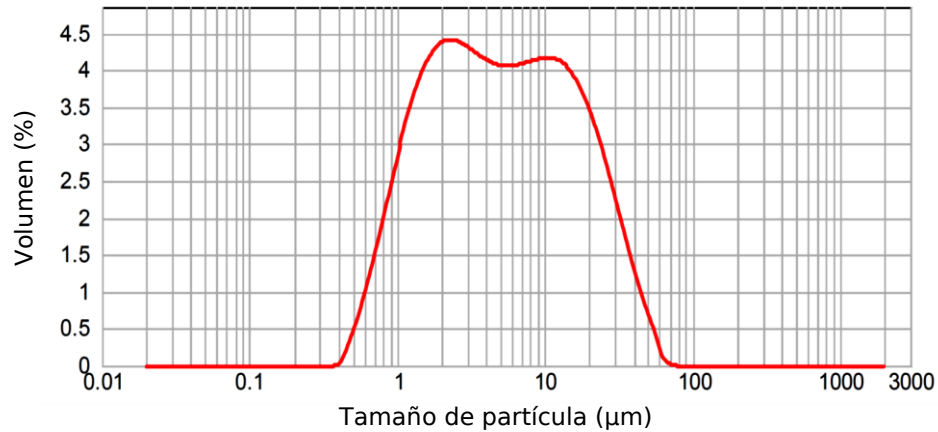


Figura 3.22. Distribución de tamaño de la alúmina.

3.3.2.1.3. Comportamiento reológico de la suspensión

Como se ha comentado con anterioridad, la viscosidad de la suspensión influye en su estabilidad. Un medio muy viscoso reduce la velocidad de sedimentación y por tanto, favorece la estabilidad de suspensión. Sin embargo, la suspensión se emplea para recubrir los sustratos estructurados, y es necesario que no sea demasiado viscosa para que pueda fluir a través de los canales de los sustratos estructurados, y asegurar una buena calidad de recubrimiento, ya que las suspensiones muy viscosas pueden generar acumulaciones.

El proceso de recubrimiento por inmersión consta de 2 pasos: proceso de inmersión y eliminación del exceso. Uno de los pasos más importantes para obtener recubrimientos homogéneos, es evitar la presencia de acumulaciones y asegurar que se elimina todo el exceso en la etapa de centrifugado y/o soplado con el aire comprimido. Este proceso corresponde a alta velocidad de cizalla. Con el objetivo de predecir este comportamiento y asegurar un recubrimiento homogéneo, nuestro grupo estimó en trabajos previos que la viscosidad adecuada a alta velocidad de cizalla es alrededor de 10 cP [73]. No obstante, debido a los problemas que generó una suspensión en el proceso de inmersión (Capítulo 5), se vio la necesidad de estudiar toda la curva reológica. La velocidad de cizalla para el proceso de dip coating se estima que esta entre 10-100 s^{-1} [74,75]. Para obtener un valor de referencia para esta velocidad de cizalla, se consideró el comportamiento reológico de la suspensión de CoRe/Al₂O₃ al 20 % (Figura 3.23). Para que el proceso de inmersión sea

satisfactorio con esta suspensión, es decir, para que la suspensión fluya bien a través de los canales y produzca recubrimientos homogéneos con altas cargas, el valor de la viscosidad debe ser de aproximadamente 30 cP o menor, a la velocidad de cizalla de 100 s^{-1} .

Por otro lado, cabe mencionar que a altas velocidades de cizalla, a partir de 1000 s^{-1} , parece que el fluido aumenta la viscosidad. Esto se debe a las limitaciones del equipo, puesto que cuando tenemos suspensiones poco viscosas y se aplica mucha fuerza de cizalla, pueden originarse movimientos secundarios como ondas, burbujas, etc., que el equipo no es capaz de corregir. Si no aparecieran estos problemas el valor de la viscosidad sería estable a partir de una velocidad de cizalla, pero como la curva tiende a subir (viscosidades más elevadas), quiere decir que estamos en el límite del equipo. Por lo tanto, esos datos no se consideran datos correctos.

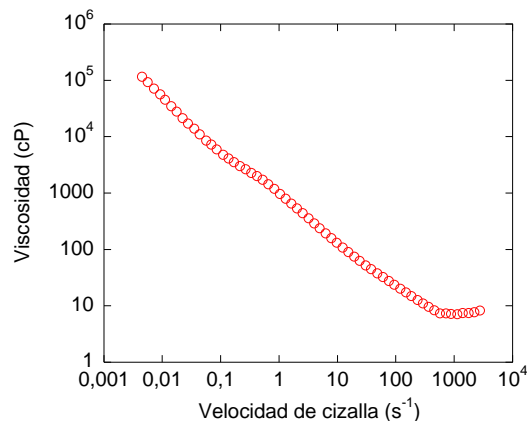


Figura 3.23. Comportamiento reológico de la suspensión $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 20 % contenido en sólidos.

3.3.2.2. Estimación del espesor de la capa catalítica

La estimación del espesor de la capa catalítica depositada sobre el sustrato estructurado se realizó a partir de la carga depositada, la superficie geométrica expuesta al recubrimiento y la densidad aparente de la capa de catalizador depositada. La densidad aparente de la capa se estimó a partir de medidas de porosimetría de mercurio. Dicha técnica proporciona la posibilidad de calcular la densidad aparente y la densidad absoluta del catalizador (Apartado 2.6).

Para poder calcular la densidad aparente de la capa se realizan 3 medidas: medida del volumen del penetrómetro vacío, medida del volumen del sustrato estructurado sin recubrir y recubierto. Con estas 3 medidas y aplicando la Ecuación 3.4, se calcula la densidad aparente de la capa catalítica.

$$\rho_{aparente} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m_{catalizador} (g)}{V_{espuma\ recubierta} (cm^3) - V_{espuma} (cm^3)} \quad (Ec. 3.4)$$

En la Tabla 3.7 se muestra la comparación de la densidad aparente del polvo y de la capa catalítica por porosimetría de mercurio. Como revelan los resultados, la densidad del polvo y de la capa catalítica son diferentes. Cabe la posibilidad que el aparato contabilice el mercurio inyectado en el espacio interparticular como poro, puesto que el volumen de mercurio utilizado en la zona macroporosa (baja presión), es mayor en el análisis del polvo que en la del monolito. Para comprobar si la diferencia es debido a esto, se calculó la densidad aparente del sólido sin contabilizar el volumen de mercurio empleado en el espacio interparticular. Para ello, el mercurio empleado en huecos $> 1 \mu m$ se considera espació interparticular, el resultado se muestra en la Tabla 3.7. El valor obtenido despreciando el mercurio empleado en el espacio interparticular es ligeramente mayor, pero similar al obtenido con el monolito recubierto. Además, la ligera disminución de la densidad puede ser a causa de cómo se ordenan las partículas para formar la capa catalítica.

Por lo tanto, para poder calcular la densidad aparente de la capa se debe descontar el Hg empleado en el espacio interparticular o estimar la densidad de la capa utilizando sustratos estructurados.

Tabla 3.7. Densidad aparente del polvo y de la capa catalítica.

Catalizador	$\rho_{aparente}$ (g/cm³)
CoRe/Al₂O₃ polvo	1,11
CoRe/Al₂O₃ polvo^a	1,52
CoRe/Al₂O₃ soportado	1,47

^aEl Hg empleado en poros $> 1 \mu m$ se considera interparticular.

El cálculo del espesor de la capa se realiza aplicando la Ecuación 3.5.

$$Espesor (\mu m) = \frac{m_{catalizador\ depositado}(g)}{\rho_{aparente}(g/cm^3) \cdot S_{geométrica}(cm^2)} \cdot 10^4 \quad (Ec. 3.5)$$

Donde $m_{catalizador\ depositado}$ es la cantidad depositado de catalizador en el sustrato estructurado, $\rho_{aparente}$ es la densidad de la capa calculada a partir de porosimetría (1,47 g/cm³ para el CoRe/Al₂O₃) y $S_{geométrica}$ es la superficie geométrica del sustrato estructurado indicada por el fabricante.

3.3.2.3. Nomenclatura de las muestras

En la Tabla 3.8 se describe la nomenclatura utilizada para describir los distintos catalizadores estructurados utilizados en este apartado.

Tabla 3.8. Nomenclatura utilizada para referirse a los distintos sustratos estructurados.

Sustrato estructurado	Sustrato estructurado	Aleación	Densidad de poro o celda (ppi o cpsi)	Espesor de capa nominal (μm)
EAL_10_70	Espuma	Aluminio	10 ppi	70
EAL_20_30	Espuma	Aluminio	20 ppi	30
EAL_20_50	Espuma	Aluminio	20 ppi	50
EAL_20_70	Espuma	Aluminio	20 ppi	70
EAL_20_90	Espuma	Aluminio	20 ppi	90
EAL_40_50	Espuma	Aluminio	40 ppi	50
EAL_40_70	Espuma	Aluminio	40 ppi	70
EAL_40_90	Espuma	Aluminio	40 ppi	90
EFEC_40_50	Espuma	FeCrAl	40 ppi	50
EFEC_40_70	Espuma	FeCrAl	40 ppi	70
EFEC_40_90	Espuma	FeCrAl	40 ppi	90
EFEC_60_70	Espuma	FeCrAl	60 ppi	70
MAL_240_30	Monolito	Aluminio	240 cpsi	30

3.3.2.4. Recubrimiento por inmersión

Una vez conseguido una suspensión estable con un comportamiento reológico adecuado, se prosiguió con el recubrimiento de los sustratos estructurados. El número de recubrimientos requeridos, dependerá de la superficie del catalizador y de la cantidad de catalizador que se quiere soportar.

En la Tabla 3.9 se muestran el número de recubrimientos realizados para cargar los diferentes sustratos estructurados. Al aumentar la superficie geométrica del sistema estructurado (Tabla 3.6), se necesitan menos números de recubrimientos para depositar la misma cantidad de catalizador. Además, los sustratos estructurados que poseen mucha superficie geométrica proporcionan la posibilidad de soportar más cantidad de catalizador para el mismo espesor de capa catalítica.

Tabla 3.9. Número de recubrimientos necesarios para cargar los distintos sustratos estructurados.

Sustrato estructurado	Superficie geométrica (cm²)	Cantidad de catalizador (mg)	Espesor de capa nominal (µm)	Espesor de capa (µm)	Nº de recubrimientos
EAL_10_70	43,4	452,2	70	71	12
EAL_20_30	72,3	256,3	30	24	4
EAL_20_50	72,3	473,6	50	44	7
EAL_20_70	72,3	715,3	70	67	10
EAL_20_90	72,3	936,2	90	88	14
EAL_40_70	105,4	1023,7	70	66	8
EFEC_40_70	114,9	1140,4	70	67	7
MAL_240_30	142,4	919,0	30	44	16

3.3.2.5. Test de adherencia

Con el fin de estudiar el grado de adherencia que presentan los catalizadores estructurados, se les realiza un test de adherencia [76]. La Tabla 3.10 muestra los resultados obtenidos después de dicho test. En todos los casos se obtienen adherencias excelentes. Además, los resultados obtenidos demuestran que la adherencia no depende de la superficie geométrica ni de la cantidad depositada de catalizador.

Tabla 3.10. Adherencias obtenidas para cada sustrato estructurado.

Sustrato estructurado	Aleación	Adherencia (%)
EAL_10_70	Aluminio	95,8
EAL_20_30	Aluminio	95,3
EAL_20_50	Aluminio	97,5
EAL_20_70	Aluminio	95,8
EAL_20_90	Aluminio	96,0
EAL_40_70	Aluminio	95,6
EFEC_40_70	FeCrAl	98,4
EFEC_60_70	FeCrAl	96,2
MAL_240	Aluminio	99,7

3.3.3. Caracterización de los sustratos estructurados

Los sustratos estructurados se caracterizaron por adsorción de N₂, TPR, quimisorción de CO y por microscopía óptica.

3.3.3.1. Adsorción de N₂

Las propiedades texturales del catalizador se analizaron por adsorción de N₂ y se compararon con el catalizador en polvo, para comprobar si el catalizador sufre algún tipo de

cambio en dichas propiedades cuando es depositado sobre un sustrato estructurado. Los resultados obtenidos revelan que, el catalizador no sufre ningún cambio en las propiedades texturales al estructurarlo (Tabla 3.11).

Tabla 3.11. Propiedades texturales de los catalizadores estructurados.

Sustrato estructurado	Superficie específica (g/cm³ STP)	Volumen de poro (cm³/g STP)	Diámetro de poro equivalente (nm)
EAL_10_70	166	0,27	6,4
EAL_20_30	169	0,29	6,6
EAL_20_50	167	0,28	6,5
EAL_20_70	159	0,25	6,2
EAL_20_90	161	0,26	6,2
EAL_40_50	161	0,27	6,4
EAL_40_70	167	0,27	6,5
EAL_40_90	167	0,27	6,4
EFEC_40_50	173	0,28	6,4
EFEC_40_70	174	0,27	6,0
EFEC_40_90	165	0,26	6,2
EFEC_60_70	166	0,24	5,8
MAL_240_30	171	0,27	6,3
polvo	168	0,25	5,9

3.3.3.2. TPR

Los perfiles de TPR de los sistemas estructurados se muestran en la Figura 3.24. Cabe mencionar que el rango de temperatura utilizado se ajusta según el sustrato. En el caso de la aleación de FeCrAl el perfil de TPR se lleva a cabo hasta 900 °C, temperatura a la que se

hizo su pretratamiento, y en el caso del aluminio hasta 600 °C, puesto que la temperatura de fusión del aluminio es de 660 °C aproximadamente.

Por otro lado, la dimensión de la celda para los sustratos estructurados es de 22 mm y los sustratos estructurados tienen un diámetro de 16 mm, por lo que se realizaron los perfiles de TPR por duplicado. El primer ensayo se realizó sin incorporar lana, y en el segundo ensayo se incorporó lana alrededor de la espuma con el propósito de disminuir el bypass entre la espuma y la pared de la celda, con el fin de evitar la posibilidad que el gas se desvíe por dicho hueco y afecte al análisis. Los resultados obtenidos muestran que la holgura no influye en los perfiles de TPR, dado que los resultados obtenidos con lana son muy similares a las obtenidas sin ella (Figura 3.24). Asimismo, los perfiles de TPR obtenidos del sustrato estructurado, son similares a los del polvo.

Los resultados de reducibilidad obtenidos se exponen en la Tabla 3.12, donde se observan ligeras diferencias entre los distintos sistemas estructurados. Las espumas de FeCrAl presentan reducibilidades ligeramente superiores al polvo. Por lo tanto, con el objetivo de comprobar si el FeCrAl consume H₂, se realizaron ensayos en blanco de los sustratos estructurados. El blanco realizado revela que, las espumas de FeCrAl consumen 0,3 cm³ H₂/espuma. Este consumo podría estar relacionado con la reducción de otros compuestos como Fe, Cr,... que están presentes en la capa superficial junto con la alúmina, tal y como observaron Echave et al. [77] por GD-OES. Dicho consumo de H₂ interfiere en el análisis, puesto que la cantidad de catalizador utilizada es de 50 mg, lo que equivale a un consumo de 4,9 cm³ de H₂. Por lo tanto, ese consumo que presenta el sustrato conlleva a un mayor consumo de H₂ y al aumento de la reducibilidad del catalizador, en un 6% concretamente. Por el contrario, las espumas de aluminio no muestran ningún consumo de H₂.

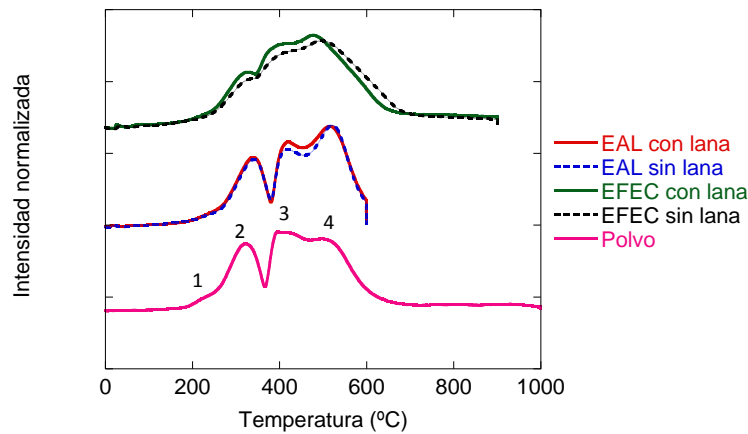


Figura 3.24. Perfiles de TPR de sistemas estructurados (con lana y sin lana) y del polvo.

Tabla 3.12. Reducibilidad de los sustratos estructurados.

Catalizador	Lana	Consumo H ₂ (cm ³ /g STP)	Reducibilidad (%)
CoRe/Al ₂ O ₃ polvo	Sin lana	97,9	96,7
EFEC_40	Sin lana	104,3	103,0
EFEC_40	Con lana	108,3	107,0
EAL_40	Sin lana	97,7	96,5
EAL_40	Con lana	101,3	100,0

3.3.3.3. Quimisorción de CO

La quimisorción proporciona información de la dispersión de la fase activa. En este caso se han realizado quimisorciones de CO, ya que no se consiguieron resultados válidos en las quimisorciones de H₂. Al utilizar H₂ para el pretratamiento de la muestra no conseguimos eliminar todo el H₂ quimisorbido en la superficie, y por lo tanto, casi no presentaron consumo de H₂. Este es uno de los problemas asociados a la utilización de H₂ para realizar la quimisorción, tal y como manifiestan Scholten et al. [78]. En la Tabla 3.13 se comparan los resultados obtenidos con el catalizador en polvo y los catalizadores soportados. Además, algunos análisis se repitieron incorporando lana alrededor de la espuma, con el

objetivo de eliminar el hueco entre la pared de la celda y el del sustrato, para asegurar que esa holgura no influye en el resultado. Los resultados obtenidos revelan que dicho hueco no influye en el análisis, tal y como se observó con los perfiles de TPR, dado que se obtienen resultados similares incorporando lana y sin ella.

Los resultados muestran una disminución de la dispersión a partir de 80 μm de espesor en los sistemas estructurados. Para comprobar si en el catalizador en polvo tenemos una tendencia similar, se realizaron quimisorciones de CO variando en tamaño de partícula del catalizador en polvo.

Para comparar si es la dificultad a la difusión la que influye en los resultados de quimisorción con geometrías distintas, hay que utilizar el concepto del tamaño característico (L) definido por Levenspiel [79] como la relación entre el volumen de la partícula y la superficie externa abierta a la difusión. Para una partícula esférica $L = D_p/6$ y para una capa plana depositada sobre un metal $L = e$, siendo e el espesor de la capa (Figura 3.25). Por lo tanto, la dificultad a la difusión de una película de catalizador estructurado de espesor e, será equivalente a la de una partícula esférica de diámetro $D_p = 6 \cdot e$ (Ecuación 3.6).

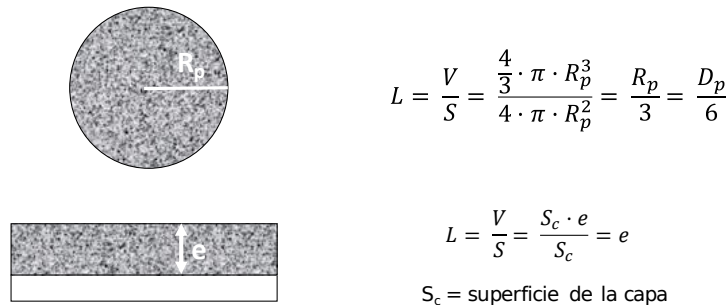


Figura 3.25. Longitud del camino difusional para geometrías distintas.

$$\frac{D_p}{6} = e \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde D_p es tamaño de partícula del catalizador en polvo

Los resultados de quimisorción de CO del catalizador en polvo revelan, que la dispersión del catalizador en polvo se mantiene constante incluso con un tamaño de partícula de 605 μm , es decir, con un espesor equivalente de 101 μm .

Tabla 3.13. Quimisorción de CO de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Carga catalizador (g)	Tamaño partícula (µm)	Espesor (µm)	Consumo CO (cm³/g STP)	D (%)
EAL_40_50	0,6971	270	45	4,36	5,8
EAL_40_70	1,0225	396	66	4,46	5,9
EAL_40_70 (con lana)	0,9330	360	60	4,39	5,8
EAL_40_70	1,2509	486	81	4,27	5,6
EAL_40_90	1,3662	558	93	3,98	5,2
EAL_40_90 (con lana)	1,3873	534	89	3,91	5,1
EAL_40_90	1,5406	594	99	3,78	5,0
EAL_40_90	1,7073	660	110	3,49	4,6
MAL_240_30	0,8979	258	43	4,34	5,7
Polvo (63 - 100 µm)	0,2905	63 - 100	10,5 - 17	4,49	5,9
Polvo (200 -300 µm)	0,3193	200 - 300	33 - 50	4,60	6,0
Polvo (300 -500 µm)	0,3172	300 - 500	50 - 83	4,50	5,9
Polvo (500 -710 µm)	0,2731	500 - 710	83 - 118	4,51	5,9

con lana: algunas repeticiones se han realizado incorporando lana alrededor de la espuma para eliminar el gap (hueco entre la pared de la celda y el sistema estructurado).

Tamaño de partícula a partir del espesor: $D_{particula}$ (equivalente) = Espesor ·6.

3.3.3.4. Microscopía óptica

La microscopía óptica se utilizó para estudiar la calidad del recubrimiento sobre los distintos sistemas estructurados. La Figura 3.26 muestra las imágenes obtenidas para los diferentes sustratos estructurados. Al depositar una gran cantidad de catalizador, se observan ligeras acumulaciones en las esquinas de las espumas, lo cual es esperable, dado

que tiene una estructura irregular, que son difíciles de recubrir. No obstante, las imágenes demuestran que los recubrimientos son de buena calidad, puesto que dichas acumulaciones no son excesivas, y no se observan obstrucciones importantes de los poros de las espumas a causa del recubrimiento.

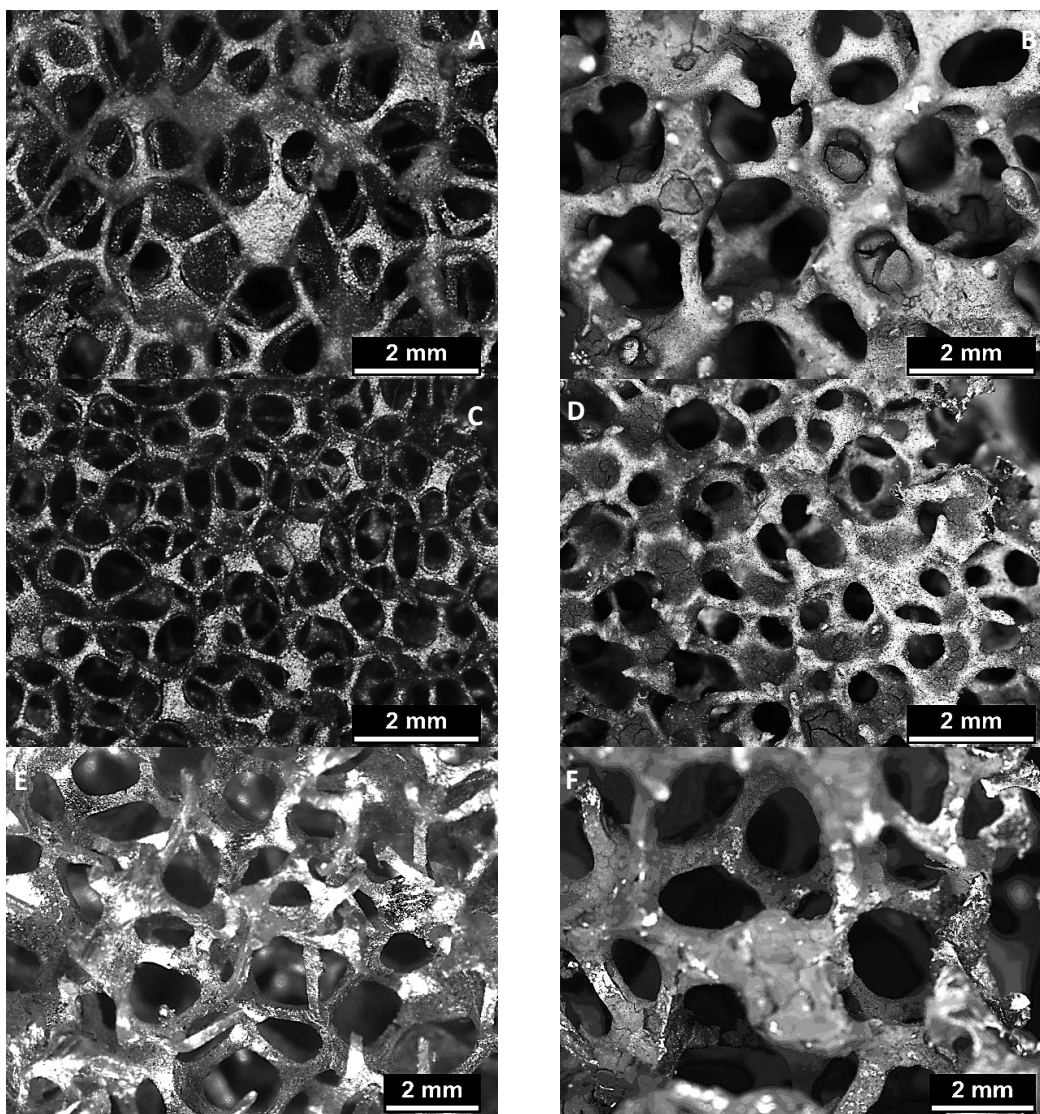


Figura 3.26. Imágenes del microscopio óptico de los distintos sistemas estructurados sin recubrir (izquierda) y recubiertos (derecha). A y B: EFEC_40, C y D: EFEC_60 y E y F: EAL_40.

3.3.3.5. Actividad catalítica

3.3.3.5.1. Efecto del espesor de capa

La selectividad en la SFT está muy condicionada por las limitaciones difusionales, que a su vez dependen del tamaño de poro y la longitud del camino de difusión. Dicho parámetro está relacionado en los sustratos estructurados con el espesor de la capa catalítica [80]. Por lo tanto, en este trabajo los resultados de actividad de los diferentes sustratos estructurados se han estudiado en función del espesor de la capa catalítica. Dicho espesor varía en función de la cantidad de catalizador depositada en el sustrato estructurado y de la superficie geométrica que presenta dicho sustrato.

La Figura 3.27 muestra la conversión de CO obtenida con las espumas EAL_20 con diferente espesor de capa. La conversión de CO es de 51 % al operar con una velocidad espacial de 3 LN/g_{cat}h y 28 % al operar con una velocidad espacial de 6 LN/g_{cat}h, a excepción del EAL_20_90, que presenta actividades menores con las dos velocidades espaciales.

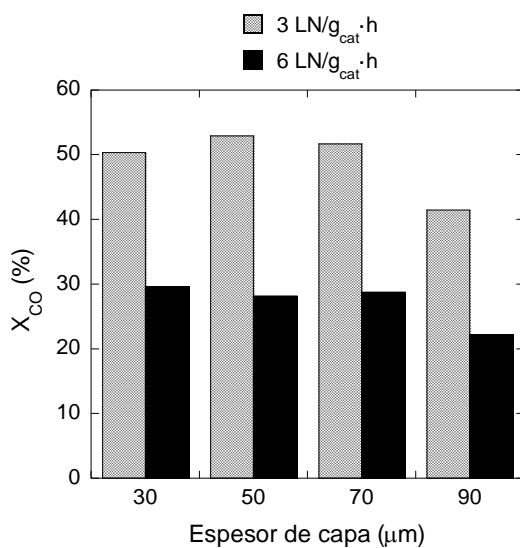


Figura 3.27. Conversión de CO de las espumas EAL_20 en función del espesor de la capa y velocidad espacial.

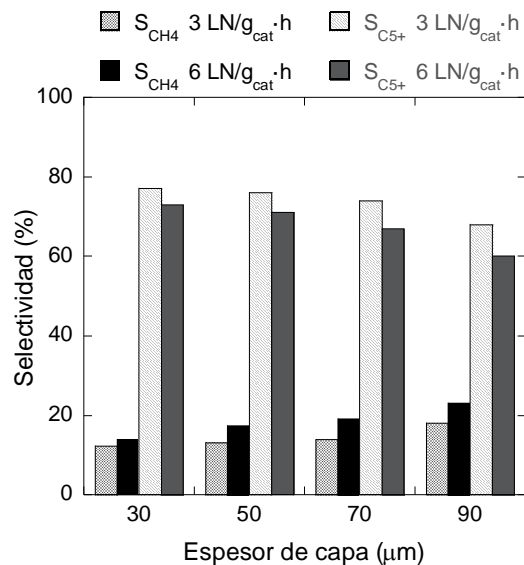


Figura 3.28. Selectividad de las espumas EAL_20 en función del espesor de la capa y velocidad espacial.

La Figura 3.28 representa las selectividades obtenidas con las espumas EAL_20 en función del espesor de la capa. Se observa un incremento de la selectividad a CH₄ al aumentar el espesor de capa, mientras que la selectividad a C₅₊ disminuye. Asimismo, la productividad volumétrica de los hidrocarburos aumenta con el espesor de la capa catalítica de 13 a 32 kg_{C₅₊}/m³·h (Tabla 3.14), a excepción del EAL_20_90, donde la productividad disminuye ligeramente.

Tabla 3.14. Gradiente de temperatura y productividad de las espumas recubiertas a 220 °C y 6 LN/g_{cat}·h.

Espuma	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{C₅₊} /m ³ ·h)
EAL_20_30	0,34	< -1	-1	13,1
EAL_20_50	0,61	< -1	-2	23,6
EAL_20_70	0,85	< -1	-4	31,9
EAL_20_90	0,81	< -1	-5	28,0

^aQ_g calor generado en la reacción.

La Tabla 3.14 muestra el gradiente de temperatura de las espumas EAL_20 con diferente espesor de capa catalítica. El gradiente de temperatura interior (ΔT_{R,int}) es la diferencia entre la temperatura medida en la pared de la espuma y la temperatura medida en el centro de la espuma, mientras que el gradiente de temperatura exterior (ΔT_{R,ext}) es la diferencia entre la temperatura medida en la pared exterior del reactor y en el centro de la espuma. Los resultados revelan que ΔT_{R,ext} incrementa al aumentar el espesor de la capa, debido a la mayor cantidad de calor liberado durante la reacción. No obstante, el gradiente de temperatura interior que muestran las espumas EAL_20 no es significativo (ΔT_{R,int} ≤ 1 °C).

3.3.3.5.2. Efecto de la densidad de poro de la espuma

La Figura 3.29 muestra la conversión de CO obtenida con las espumas de aluminio en función de la densidad de poro de la espuma (10, 20 y 40 ppi), todas ellas con 70 μm de espesor de capa catalítica. La conversión de CO incrementa ligeramente de 49 a 52 % al aumentar la densidad de poro de la espuma con una velocidad espacial de 3 LN/g_{cat}h, y de 28 a 34 % con una velocidad espacial de 6 LN/g_{cat}h.

En la Figura 3.30 se presentan las selectividades obtenidas para las reacciones representadas en la Figura 3.29. La selectividad a CH₄ incrementa ligeramente al aumentar la densidad de poro de la espuma y al aumentar la velocidad espacial: de 12 a 16 % y de 17 a 20 % con velocidades espaciales de 3 y 6 LN/g_{cat}h, respectivamente. Como cabía esperar, la selectividad a C₅₊ revela un comportamiento opuesto al observado con la selectividad a CH₄. No obstante, la productividad volumétrica de hidrocarburos aumenta al incrementar la densidad de poro de la espuma (Tabla 3.15).

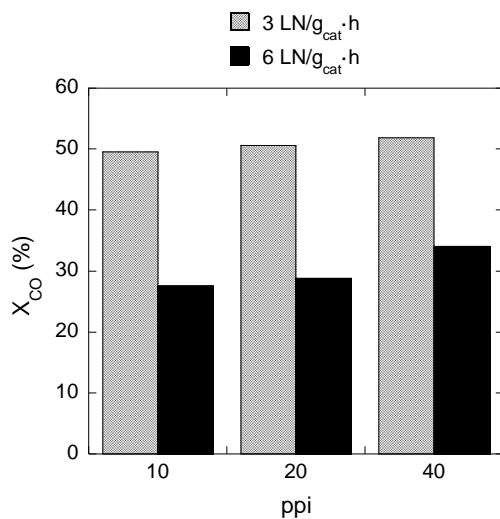


Figura 3.29. Conversión de CO de las espumas EAL en función de la densidad de poro de la espuma y velocidad espacial.

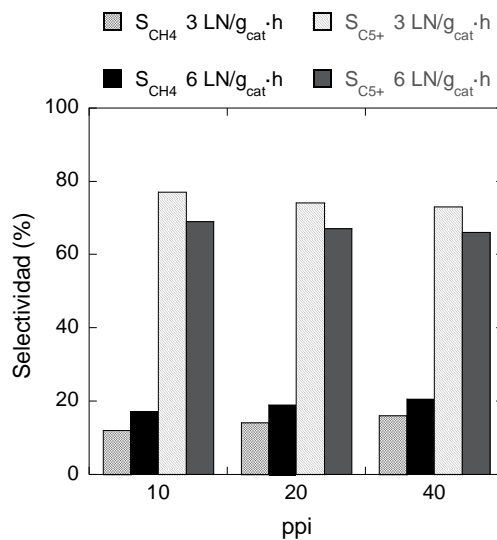


Figura 3.30. Selectividad de las espumas EAL en función de la densidad de poro de la espuma y velocidad espacial.

La Tabla 3.15 muestra los gradientes de temperatura de las espumas de aluminio con diferente densidad de poro con un espesor de capa de 70 μm. Los resultados manifiestan que el perfil de temperatura interior era plano indistintamente de la densidad de poro. Sin embargo, ΔT_{R,ext} incrementa al aumentar la densidad de poro de la espuma, puesto que al aumentar los ppi de la espuma, la superficie geométrica incrementa (Tabla 3.6), aumentando así la cantidad de catalizador depositada. Por lo tanto, al mantenerse constante la velocidad espacial, el calor generado durante la reacción es mayor en la espuma con mayor densidad de poro (Tabla 3.15).

Tabla 3.15. Gradiente de temperatura y productividad de las espumas recubiertas a 220 °C y 6 LN/g_{cat}·h.

Espuma	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{C5+} /m ³ ·h)
EAL_10_70	0,54	< -1	-2	21,0
EAL_20_70	0,85	< -1	-3	31,9
EAL_40_70	1,14	< -1	-4	42,1

^aQ_g calor generado en la reacción.

3.3.3.5.3. Efecto de la relación H₂/CO

En la Figura 3.31 se muestra la comparación de la actividad y de las selectividades obtenidas al variar la relación H₂/CO del gas de síntesis con las espumas EAL_40_70. La conversión de CO disminuye a la mitad al disminuir la relación H₂/CO de 2 a 1. En cuanto a la selectividad, la selectividad a CH₄ disminuye considerablemente al bajar la relación H₂/CO, mientras que las selectividades a CO₂ y C₅₊ incrementan, obteniendo un comportamiento similar a lo observado con el catalizador en polvo (Figura 3.5).

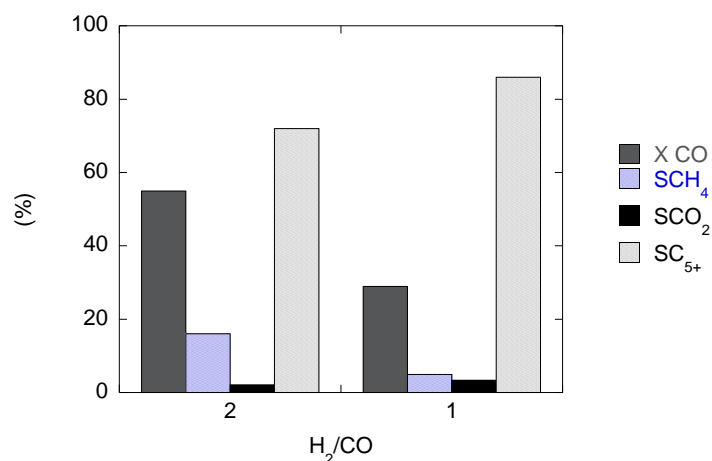


Figura 3.31. Conversión y selectividades obtenidas en función de la relación H₂/CO con EAL_40_70, a 220 °C y WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h.

3.3.3.5.4. Efecto de la aleación de la espuma

La Figura 3.32 representa la conversión de CO en función de la aleación empleada en las espumas y del espesor de la capa empleado (50 – 90 μm), manteniendo la densidad

de poro en todas ellas (40 ppi). La conversión de CO obtenida con las espumas de aluminio es ligeramente mayor que la obtenida con las espumas de FeCrAl, a excepción del EFEC_40_90, que alcanza conversiones del 100 %. Asimismo, las espumas EAL_40 presentan una tendencia similar de la conversión de CO observada con las espumas EAL_20 al aumentar el espesor de la capa catalítica.

La Figura 3.33 muestra las selectividades obtenidas en las reacciones representadas en la Figura 3.32. Las dos aleaciones revelan un incremento de la selectividad a CH₄ al aumentar el espesor de la capa, obteniendo un aumento considerable con la espuma EFEC_40_90, que muestra una selectividad a CH₄ del 75 %. Lo que conlleva a una disminución de la selectividad a C₅₊, siendo imperceptible con la espuma EFEC_40_90. Cabe mencionar que, las espumas EAL_40 presentan una tendencia lineal de incremento de la selectividad a CH₄ al aumentar el espesor de la capa, siendo la máxima del 21 %.

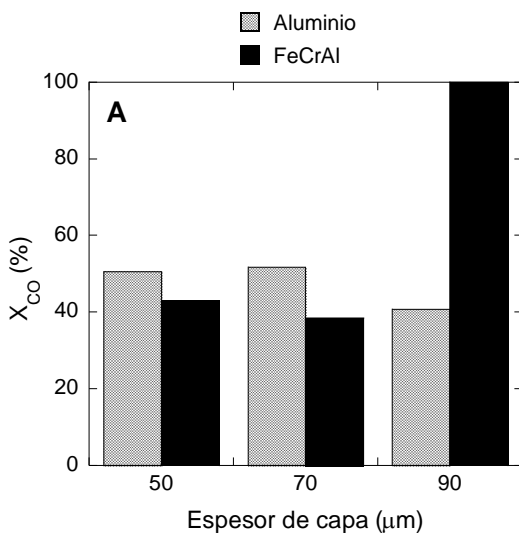


Figura 3.32. Conversión de CO de las espumas EAL_40 y EFEC_40 en función del espesor de la capa.

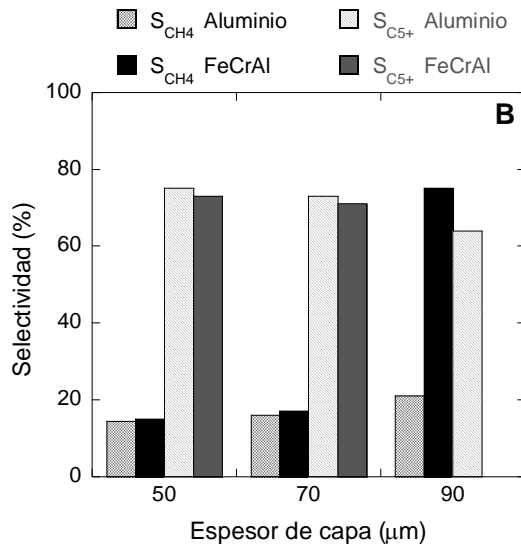


Figura 3.33. Selectividades de las espumas EAL_40 y EFEC_40 en función del espesor de la capa.

La Tabla 3.16 muestra el gradiente de las temperaturas de las reacciones representadas en la Figura 3.32, donde se observa que $\Delta T_{R,int}$ es prácticamente plano para el aluminio, mientras que las espumas de FeCrAl muestran un perfil de temperatura. El gradiente de temperatura externo, $\Delta T_{R,ext}$, de las espumas EAL_40 muestra una tendencia

similar a la observada con EAL_20, aumenta al incrementar la capa. Las espumas de EFEC_40 también muestran una tendencia similar, a excepción del EFEC_40_90 que sufre un disparo térmico.

Tabla 3.16. Gradiente de temperatura y productividad de las espumas recubiertas a 220 °C y 6 LN/g_{cat}·h.

Espuma	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{CS+} /m ³ ·h)
EAL_40_50	0,77	< -1	-1	29,4
EAL_40_70	1,14	< -1	-4	42,1
EAL_40_90	1,17	< -1	-5	37,8
EFEC_40_50	0,79	-2	-3	29,2
EFEC_40_70	0,95	-3	-6	34,0
EFEC_40_90	2,97 ^b	-7 ^b	-28 ^b	0 ^b

^aQ_g calor generado en la reacción.

^bDisparo térmico. La temperatura alcanza temperaturas superiores a 290 °C.

En la Figura 3.34 se representan las conversiones de CO obtenidas con los diferentes sustratos metálicos al utilizar un gas de síntesis que tiene una relación de H₂/CO 1 y con una velocidad espacial de 3,3 LN/g_{cat}·h. En los resultados se observa que las espumas de 40 ppi de aluminio y FeCrAl presentan conversiones similares de CO. En cambio, la espuma de 60 ppi de FeCrAl presenta conversiones de CO ligeramente menores, siendo las selectividades obtenidas en estas reacciones similares (Figura 3.34).

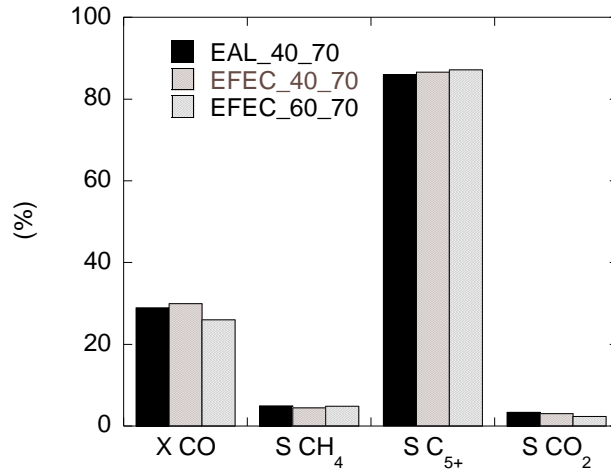


Figura 3.34. Efecto del sustrato estructurado en la conversión y la selectividad, $H_2/CO = 1$ y $3,3 L\cdot N/g_{cat}\cdot h$.

La Tabla 3.17 y la Figura 3.35 muestran los gradientes de temperatura y productividad obtenidos con las espumas de aluminio y FeCrAl al operar con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$. La espuma de aluminio muestra el menor gradiente de temperatura, mientras el EFEC_40_70 y EFEC_60_70 exhiben un gradiente de temperatura interno similar. Cabe mencionar que el EFEC_60_70 presenta el mayor gradiente de temperatura externo, puesto que ofrece la mayor productividad volumétrica.

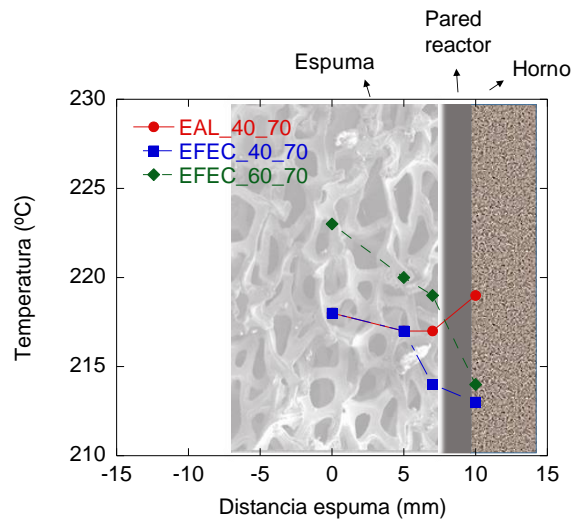


Figura 3.35. Gradiente de temperatura de las diferentes espumas.

Tabla 3.17. Gradiente de temperatura y productividad de las espumas recubiertas a 220 °C y 3,3 LN/g_{cat}·h utilizando un gas de síntesis de relación H₂/CO 1.

Espuma	Temperatura (°C)	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{C5+} /m ³ ·h)
EAL_40_70	220	0,61	-1	0	26,5
EFEC_40_70	220	0,68	-4	-5	29,6
EFEC_60_70	220	0,83	-4	-9	36,4

^aQ_g calor generado en la reacción.

3.3.3.5.5. Efecto de la temperatura de reacción

En las Figuras 3.36 y 3.37 se muestra el efecto de la temperatura con el polvo y con las espumas de aluminio y FeCrAl a las mismas condiciones al utilizar un gas de síntesis de relación H₂/CO 1. En todas ellas se observa un aumento de la actividad al incrementar la temperatura de reacción. La Figura 3.36 muestra que todas las espumas presentan conversiones similares, a excepción de la espuma EFEC_60_70, que presenta conversiones de CO ligeramente más pequeñas a todas las temperaturas registradas. Por otro lado, el catalizador en polvo muestra conversiones de CO ligeramente diferentes a ciertas temperaturas. A 220 °C presenta conversiones similares. No obstante, a 230 °C muestra conversiones ligeramente más elevadas que la espuma. A 240 °C, dicha diferencia disminuye y a 250 °C presenta conversiones ligeramente inferiores. Una vez realizado el estudio con las diferentes temperaturas se volvió a la temperatura inicial, para comprobar si se había producido una desactivación del catalizador. Los resultados revelaron que el catalizador se desactiva, puesto que la conversión de CO obtenida fue de 24 %, ligeramente inferior a la inicial.

En cuanto a las selectividades, en estas reacciones se observan ligeras diferencias entre el polvo y la espuma (Figura 3.37). Las espumas presentan selectividades más elevadas a CO₂ y CH₄ que el catalizador en polvo, y consecuentemente, presentan selectividades menores a C₅₊. No obstante, todas las espumas exhiben selectividades

similares entre ellas. Asimismo, el incremento de la temperatura afecta de la misma manera en todos los casos, al incrementar la temperatura aumentan la selectividad a CH₄ y a CO₂, y disminuye la selectividad a C₅₊.

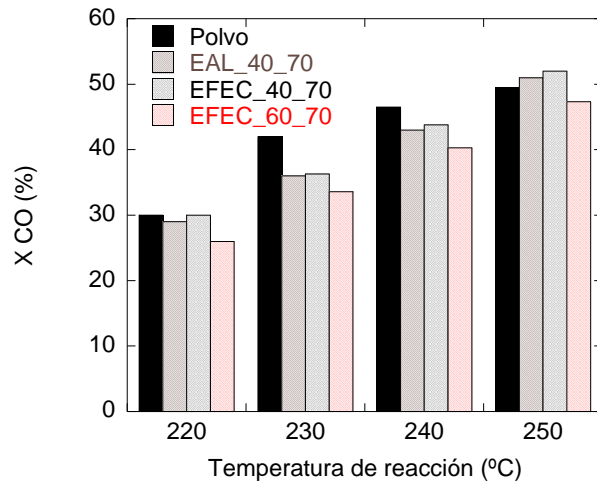


Figura 3.36. Efecto del sustrato estructurado en la conversión en función de la temperatura, H₂/CO = 1 y 3,3 L·N/g_{cat}·h.

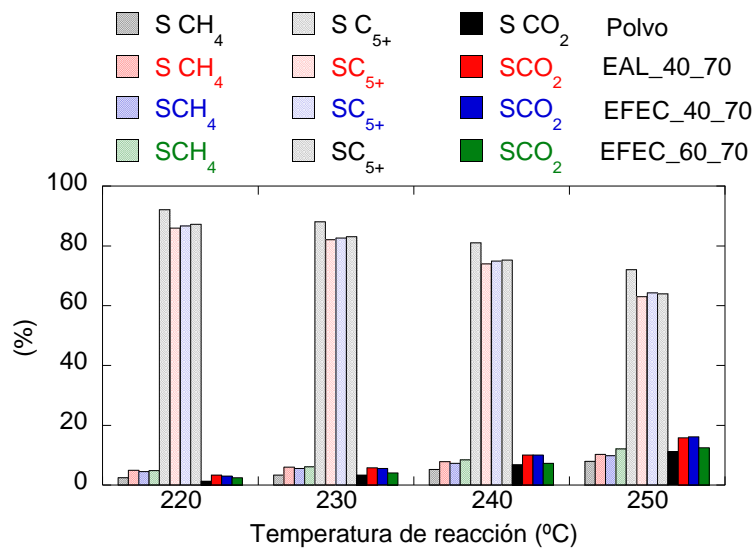


Figura 3.37. Efecto del sustrato estructurado en la selectividad en función de la temperatura, H₂/CO = 1 y 3,3 L·N/g_{cat}·h.

La Tabla 3.18 muestra el gradiente de temperatura y la productividad obtenida con las espumas de aluminio y FeCrAl al operar con un gas de síntesis de relación H₂/CO 1 en función de la temperatura de reacción. Las espumas de aluminio muestran el menor gradiente de temperatura tanto interno como externo, mientras que el EFEC_60_70 exhibe el mayor. Por otro lado, el gradiente de temperatura incrementa en todos los sustratos al aumentar la temperatura de reacción. Cabe mencionar que la mayor productividad volumétrica presenta el EFEC_60_70.

Tabla 3.18. Gradiente de temperatura y productividad de las espumas recubiertas a 220 °C y 3,3 LN/g_{cat}·h utilizando un gas de síntesis de relación H₂/CO 1.

Espuma	Temperatura (°C)	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{C5+} /m ³ ·h)
EAL_40_70	220	0,61	-2	0	26,5
	230	0,76	-1	0	31,4
	240	1,15	-2	2	33,8
	250	1,81	-2	1	34,2
EFEC_40_70	220	0,68	-4	-5	29,6
	230	0,82	-3	-5	34,2
	240	1,26	-4	-5	37,4
	250	1,98	-5	-7	38,1
EFEC_60_70	220	0,83	-4	-9	36,4
	230	1,07	-4	-9	44,9
	240	1,63	-4	-10	48,8
	250	2,54	-5	-12	48,6

^aQ_g calor generado en la reacción.

Una vez estudiado el efecto de la temperatura con la relación H_2/CO 1, se estudió el efecto de la temperatura en monolitos (sustrato estructurados con canales longitudinales) y las espumas, en este caso utilizando un gas de síntesis de relación H_2/CO 2 y velocidad espacial de $6 \text{ LN/g}_{\text{cat}}\text{h}$ (Figura 3.38). Los resultados obtenidos revelan que, la temperatura de reacción afecta de la misma manera, indistintamente del sustrato estructurado empleado: la actividad incrementa al aumentar la temperatura. No obstante, las espumas presentan mayor actividad que los monolitos, siendo dicho aumento del 31 % de media.

En cuanto a la selectividad, las espumas muestran una selectividad a CH_4 ligeramente mayor que los monolitos, incrementando con la temperatura, pero parece mantenerse estable a partir de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.39). Por otro lado, la selectividad a C_{5+} que muestran las espumas es menor a la observada en los monolitos, disminuyendo aún más al incrementar la temperatura de reacción. La selectividad a CO_2 muestra un comportamiento opuesto a lo observado con la selectividad a C_{5+} frente a la temperatura. Asimismo, la espuma presenta selectividades superiores a CO_2 en comparación con el monolito.

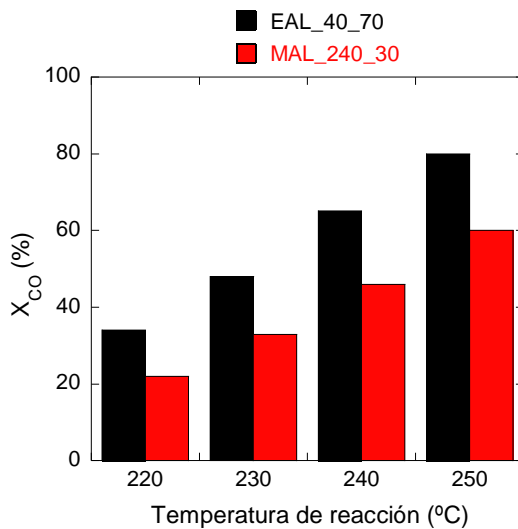


Figura 3.38. Comparación de las conversiones obtenidas con EAL_40_70 y MAL_240_30 en función de la temperatura, $H_2/CO = 2$ y $6 \text{ L}\cdot\text{N/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

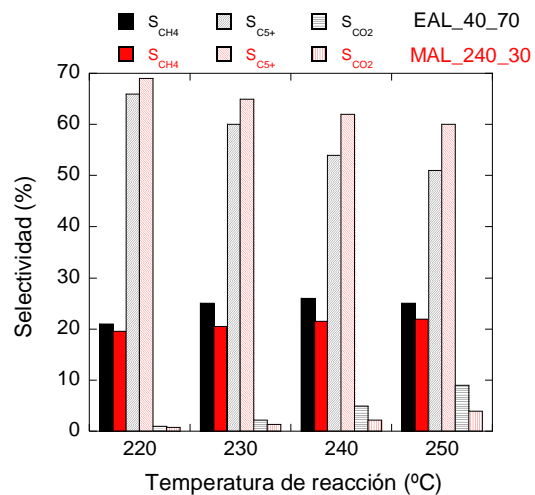


Figura 3.39. Comparación de las selectividades obtenidas con EAL_40_70 y MAL_240_30 en función de la temperatura, $H_2/CO = 2$ y $6 \text{ L}\cdot\text{N/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

La Tabla 3.19 muestra la productividad volumétrica de los hidrocarburos y el gradiente de temperatura para cada sustrato estructurado, donde se observa que la productividad volumétrica de la espuma es mayor. En cuanto se refiere al gradiente de temperatura, las espumas presentan un gradiente interno ligeramente mayor con la misma cantidad de catalizador.

Tabla 3.19. Gradiente de temperatura y productividad de la espuma EAL_40 y monolito MAL_240 en función de la temperatura, utilizando un gas de síntesis de relación H₂/CO 2 y 6 LN/g_{cat}·h.

Espuma	Temperatura (°C)	Q _g ^a (W)	ΔT _{R,int} (°C)	ΔT _{R,ext} (°C)	Productividad (kg _{C5+} /m ³ ·h)
EAL_40_70	220	1,29	-3	-7	56,0
	230	1,82	-2	-10	75,4
	240	2,46	-2	-12	92,2
	250	3,03	-5	-18	96,6
MAL_240_30	220	0,71	-1	-3	31,0
	230	1,08	-3	-6	45,0
	240	1,56	-3	-9	58,3
	250	2,03	-4	-13	64,8

^aQ_g calor generado en la reacción.

3.3.4. Discusión

3.3.4.1. Efecto de la capa catalítica

Como se ha comentado anteriormente, en la actividad y la selectividad de la SFT influyen muchos factores, tales como velocidad espacial, temperatura, la relación H₂/CO del gas de síntesis, etc. Otro factor influyente en la selectividad y la actividad puede ser el tamaño de partícula del catalizador, tal y como se cita en bibliografía [81,80]. El tamaño de partícula en los sistemas estructurados está relacionado con el espesor de la capa. Por lo

tanto, se estudió el efecto que tiene el espesor de la capa catalítica en la SFT al utilizar sistemas estructurados tanto en la conversión como en la selectividad.

El estudio del efecto de la capa se llevó a cabo con las espumas EAL_20, utilizando espesores de capa de entre 30-90 μm (Figuras 3.27 y 3.28). Los resultados revelan que, la actividad se mantiene constante entre 30 y 70 μm de espesor para las dos velocidades espaciales empleadas, mientras que se observa una disminución de la actividad cuando el espesor alcanza 90 μm . En cuanto a la selectividad se aprecia un incremento de la selectividad a CH_4 y una disminución de la selectividad a C_{5+} con el incremento del espesor de la capa. Numerosos autores han estudiado el efecto del espesor de la capa durante la SFT en sustratos estructurados [39,17,82]. Todos ellos observan un aumento de la selectividad a CH_4 y disminución de la selectividad a C_{5+} con el incremento del espesor de la capa catalítica.

En los reactores estructurados recubiertos con catalizador, el aumento de la carga del catalizador da como resultado capas más gruesas, lo que conduce a un aumento del camino difusional de los reactivos y productos. Los poros largos llenos de hidrocarburos limitan la difusión de CO y productos pesados, favoreciendo a los más livianos, especialmente el hidrógeno y el metano [83,80]. Las limitaciones de difusión interna dan como resultado una menor velocidad de reacción (disminución de la eficacia del catalizador) y sobre todo una disminución de la selectividad a los hidrocarburos líquidos [84,39]. De hecho, la difusividad molecular del hidrógeno en las ceras líquidas es dos veces mayor que la del monóxido de carbono [85]. Los reactivos penetran lentamente en la capa de catalizador y no pueden satisfacer la velocidad cinética de las reacciones químicas [84]; esto reduce la efectividad del catalizador y con frecuencia cambia la selectividad del producto. Por consiguiente, la relación de H_2/CO cerca de los centros activos de catalizador puede ser significativamente mayor que en la fase gas [84].

El efecto del espesor del catalizador en la efectividad del catalizador se ha estudiado utilizando monolitos cerámicos y metálicos [4,17,19,39,86,82] y mediante simulaciones numéricas [84]. Si bien se observó en monolitos de cordierita que los recubrimientos de catalizador con un espesor superior a $\sim 50 \mu\text{m}$ la eficacia del catalizador disminuye [39], se ha observado que con monolitos metálicos con distribución de temperatura uniforme

(condiciones isotérmicas) es posible trabajar con capas de catalizador de hasta $\sim 100 \mu\text{m}$ [84,4 ,82]. Sin embargo, los resultados del estudio con muestras espumas demuestran que las limitaciones de difusión juegan un papel para las capas de catalizador a partir de $\sim 70 \mu\text{m}$. Este resultado concuerda con la disminución de la adsorción de CO observado por quimisorción a partir de este espesor de capa (Tabla 3.13). Esto podría sugerir que hay problemas difusionales del CO con el incremento de la capa catalítica. No obstante, no se observaron diferencias significativas en la quimisorción de CO utilizando catalizador en polvo con tamaños comprendidos entre 63 y 605 μm equivalentes a los espesores de capa utilizados (10,5-101 μm).

En principio, parece difícil admitir que al aumentar el espesor del recubrimiento (al agregar más etapas de recubrimiento) la dispersión de Co comience a disminuir solo a partir de 70 μm . Los procesos de recubrimiento por inmersión normalmente se llevan a cabo con una suspensión del catalizador preformado. Es decir, el catalizador en polvo se prepara inicialmente hasta su calcinación y después se prepara la suspensión del catalizador. Por lo tanto, sería difícil explicar la pérdida de dispersión con el grosor del recubrimiento. Sin embargo, debemos recordar que, en nuestro método de preparación, el recubrimiento y la impregnación se llevan a cabo en una sola etapa, ya que la suspensión se prepara con los precursores del catalizador (sales de Co y Re) y la alúmina (el método que llamamos "todo en uno"). Por lo tanto, también es posible que a medida que aumenta el espesor de la capa catalítica, lo que aumenta la porosidad de dicha capa, las fuerzas capilares favorezcan la concentración de la solución de las sales de la fase activa en las zonas profundas de la porosidad durante el proceso de secado. Esto daría como resultado una cierta acumulación de Co que podría conducir a una disminución de la dispersión como la mostrada en los datos de quimisorción de CO (Tabla 3.14).

3.3.4.2. Efecto de la densidad de poro de la espuma

El estudio del efecto de la densidad de poro se llevó a cabo con las espumas de aluminio de 10, 20 y 40 ppi a dos velocidades espaciales distintas (Figura 3.29). Los resultados muestran un ligero incremento del 5 % al aumentar la densidad de poro de 10 a 40 ppi con la velocidad espacial de $3 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. No obstante, dicho incremento es del 17 % al utilizar una velocidad espacial de $6 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

Algunos autores han observado que la densidad de poro de las espumas puede influir en distintas reacciones como combustión de COVs [30], reacción WGS [87] y en la producción de biodiesel [88], obteniendo conversiones superiores al incrementar la densidad de poro de las espumas. Stemmet et al. [89] y Gianni et al. [90] afirman que el coeficiente de transferencia de masa incrementa al aumentar la densidad de poro, siendo dicho incremento mayor al aumentar el flujo [89], tal y como observan Lang y et al. [87] en la reacción WGS al aumentar la velocidad lineal del flujo.

3.3.4.3. Efecto de la relación H₂/CO

La conversión disminuye a la mitad al bajar la relación H₂/CO de 2 a 1, la misma tendencia observada con el catalizador en polvo (Figuras 3.31 y 3.5). En cuanto a la selectividad también se observa un comportamiento parecido (Figuras 3.5 y 3.31). La causa de dicha disminución está relacionada con la velocidad de reacción de SFT que depende de la presión parcial del H₂, tal y como sea explicado en el Apartado 3.2.3.1.1 [52].

3.3.4.4. Efecto de la aleación de la espuma y de la calidad de recubrimiento

La conductividad de los sistemas estructurados es un factor importante a tener en cuenta en la SFT, puesto que se trata de una reacción exotérmica cuya selectividad depende fuertemente de la temperatura. Al incrementar la temperatura se favorece la producción de metano, que es un producto indeseado. Por lo tanto, es importante disipar bien el calor generado durante la reacción, con fin de mejorar la productividad de hidrocarburos.

El efecto de la conductividad se estudió utilizando espumas de FeCrAl y de aluminio, tanto con un gas de síntesis de relación H₂/CO 2 como 1. Con el gas de síntesis de relación H₂/CO 2, se depositaron en los sistemas estructurados diferentes espesores de capa, es decir, se incrementó la cantidad de catalizador depositada. Consecuentemente, al mantener constante la velocidad espacial referida a la cantidad de catalizador, el calor generado en la reacción aumenta con la cantidad de catalizador (Tabla 3.16). Con las espumas de aluminio la temperatura interior se mantiene constante, incluso al aumentar el espesor de la capa catalítica, indicando un control de temperatura adecuado dentro del reactor (Tabla 3.16). Sin

embargo, con las espumas de FeCrAl se observa un gradiente de temperatura interior que incrementa con el espesor de la capa, obteniendo conversiones del 100 % con la espuma de FeCrAl de 90 μm de espesor (Figura 3.32). En la Tabla 3.16 se puede observar que, con esta espuma, el control de la temperatura no es adecuado, alcanzando temperaturas de 290 °C, lo que conlleva la producción de metano (Figuras 3.32 y 3.33). Esto puede estar relacionado con la menor conductividad térmica que ofrece el FeCrAl, que es 10 veces menor que el del aluminio [91] (Apartado 2.3), con lo que la eliminación del calor es más complicada en estos sistemas de poca conductividad térmica.

Con la relación H_2/CO 1 también se estudió el efecto de la aleación utilizando 3 sustratos diferentes: EAL_40, EFEC_40 y EFEC_60. En este caso también el gradiente interior del aluminio es menor que el que ofrecen los sustratos de FeCrAl. Sin embargo, en este caso no se observa ningún disparo de temperatura que conlleve a la producción de CH_4 , probablemente, debido a que el calor generado es menor en dichos sustratos estructurados (Tablas 3.16 y 3.17 y Figura 3.35).

Por otro lado, con la relación H_2/CO 1, se obtienen conversiones de CO similares para todos los sustratos estructurados, a excepción del EFEC_60_70, que muestra conversiones ligeramente menores que los otros sustratos estructurados (Figura 3.34). La Figura 3.35 muestra los perfiles de temperatura para los 3 sustratos estructurados, donde se observa que la temperatura global del EFEC_60_70 es mayor. Consecuentemente, dicha disminución de la conversión de CO no está relacionada con la temperatura, ya que si la temperatura global es mayor se esperaría un aumento de la conversión de CO. Por lo tanto, lo más probable es que dicha disminución sea debida a los problemas asociados al proceso del recubrimiento a partir de un cierto espesor, como se ha observado en el Apartado 3.3.4.1.

3.3.4.5. Polvo vs sistemas estructurados

En bibliografía, aunque hay muchos trabajos publicados en sustratos estructurados, solo unos pocos autores comparan los resultados obtenidos con el sistema estructurado con el polvo. En este apartado se comparan el catalizador en polvo con las espumas y las espumas con los monolitos, bajo las mismas condiciones de reacción (velocidad espacial,

presión, relación H₂/CO, temperatura), con el objetivo de comprender las ventajas y desventajas que proporciona cada sistema en función de la temperatura de reacción.

Las Figuras 3.36 y 3.37 presentan los resultados obtenidos con el polvo (< 63 μm) y las espumas EAL_40_70, EFEC_40_70 y EFEC_60_70 utilizando un gas de síntesis de relación H₂/CO 1. A 220 °C, las conversiones de CO obtenidas tanto para el catalizador en polvo como para las espumas son similares. Comparando la selectividad, las espumas producen más productos indeseados como CH₄ y CO₂, que el catalizador en polvo. No obstante, cabe mencionar que el tamaño de partícula del catalizador en polvo es de < 63 μm, y como se ha comentado anteriormente, el tamaño de partícula del catalizador en polvo influye mucho en la selectividad [92]. Por lo que esta comparación se debería a hacer con un tamaño de partícula equivalente a 70 μm de espesor de capa, que es D_p = 420 μm, para poder confirmar si la estructuración sobre espumas altera la selectividad o no.

En cuanto a la temperatura, los resultados revelan que la influencia del incremento de la temperatura es similar tanto para el polvo como para la espuma en lo referente a la selectividad, indistintamente del sistema de reacción empleado, obteniendo selectividades superiores a CH₄ y CO₂ al incrementar la temperatura (Figuras 3.37), tal y como se ha observado con el catalizador en polvo (Apartado 3.2.3.1.3). En cuanto a la actividad, el catalizador en polvo muestra una actividad mayor a 230 °C. Dicha diferencia es más pequeña al aumentar más la temperatura, obteniendo conversiones de CO ligeramente inferiores a 250 °C. Esto podría ser debido al peor control de la temperatura del catalizador en polvo, lo que estaría de acuerdo con la ligera desactivación que se observa al volver al punto inicial (220 °C) después de realizar la rampa de temperatura. Por otro lado, cabe mencionar que los catalizadores en polvo generan mucha pérdida de carga, que es otro de los inconvenientes principales de los lechos fijos, junto con el peor control de la temperatura [93].

Las Figuras 3.38 y 3.39 presentan los resultados obtenidos con la espuma EAL_40 y el monolito MAL_240 con un gas de síntesis de relación H₂/CO 2. Las conversiones que presenta la espuma EAL_40 son un 30 % de media mayores a todas las temperaturas registradas. En bibliografía se citan distintos trabajos donde se muestran mejoras similares al utilizar espumas [23,26]. Esto es probable que esté relacionado con el mejor mezclado de

los reactivos debido a la tortuosidad de la espuma, y que esto origine un flujo turbulento y una mejora de la transferencia de calor [94], a diferencia del monolito, que se caracteriza por producir un flujo laminar [95]. Respecto a la selectividad, con la espuma se obtienen selectividades mayores a productos indeseados como CH_4 y CO_2 , y selectividades menores a C_{5+} . Aunque la comparación de dichos sustratos estructurados se realice con la misma cantidad de catalizador, al no poseer la misma superficie geométrica, el espesor de la capa del monolito es menor. Por lo tanto, la mayor selectividad a dichos productos indeseados que presenta la espuma puede ser debida al espesor de la capa, puesto que, al aumentar el espesor de la capa, la selectividad a dichos productos incrementa [39], tal y como se ha demostrado anteriormente (efecto del espesor Apartado 3.3.4.1). En cuanto a la temperatura, los resultados revelan que la influencia del incremento de la temperatura es similar en todos los casos en cuanto a selectividad y actividad, indistintamente del sustrato estructurado empleado, obteniendo actividad y selectividades superiores a CH_4 y CO_2 al incrementar la temperatura (Figuras 3.38 y 3.39), tal y como se ha observado con el catalizador en polvo (Apartado 3.2.3.1.3).

Por lo tanto, parece que el mejor sistema para llevar a cabo las reacciones son las espumas, puesto que se evitan los problemas de pérdida de carga asociados a los lechos fijos, sin perder la eficacia del catalizador, puesto que, al depositar la misma cantidad de catalizador, la productividad de la espuma es mayor que en los monolitos. Además, el perfil interior de la espuma es similar al del monolito, que produce menos calor de reacción. Por lo tanto, basando en el perfil radial que ofrecen los dos sustratos estructurados, se puede concluir que el control de la temperatura es mejor en las espumas. En cuanto se refiere a la selectividad, sería conveniente realizar la comparación con el mismo espesor de capa, para poder afirmar que las espumas producen más productos indeseados o no.

3.4. Conclusiones

3.4.1. Catalizador en polvo

Al variar las condiciones de reacción tales como temperatura, velocidad espacial y la relación H_2/CO en la síntesis de Fischer Tropsch con el catalizador $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se han observado diferencias tanto en la actividad como en la selectividad. Al disminuir la relación H_2/CO de 2 a 1 la actividad disminuye a la mitad y aumenta la selectividad a C_{5+} . Asimismo,

al incrementar la temperatura de reacción, el incremento de la selectividad a CH₄ es menos acusada al operar con un gas de síntesis de relación H₂/CO 1, obteniendo selectividades a C₅₊ superiores. No obstante, aunque la selectividad a C₅₊ se mejore, la productividad que se obtiene es muy baja si la comparamos con la obtenida con la relación H₂/CO 2. Está claro que los catalizadores de cobalto, necesitan una relación de H₂/CO 2 para que su productividad sea la máxima posible, puesto que no tienen la capacidad de realizar la reacción WGS. Por lo tanto, es necesario reajustar la relación H₂/CO cuando el gas de síntesis se obtiene a partir de la biomasa. Para reajustar dicha relación hay dos posibilidades, uno, que se reajuste antes de la SFT, u otra posibilidad sería reajustarlo durante la SFT, en el mismo reactor, incorporando un catalizador WGS, que compense el déficit de H₂ dentro del reactor.

3.4.2. Catalizador estructurado

Los reactores de lecho fijo tienen algunos problemas asociados. El problema más característico de dichos sistemas suele ser la pérdida de carga. Este problema se puede remediar utilizando sistemas estructurados. Asimismo, los sistemas estructurados presentan baja densidad volumétrica de catalizador, por lo que se busca depositar más cantidad de catalizador en un determinado volumen. Para ello, se incrementa el espesor de capa lo máximo posible, siendo el espesor límite el punto donde se observan problemas difusionales.

Cabe mencionar que los sustratos estructurados pueden ser de diferentes materiales (aluminio, FeCrAl, cordierita, etc.) y diferentes formas (espumas, monolitos de canales longitudinales, etc.). Dicha selección se realizará dependiendo de las exigencias de la reacción. Por ejemplo, en este trabajo se ha visto que la conductividad térmica del material es fundamental para evitar disparos térmicos y asegurar un control adecuado de la selectividad. Por otro lado, se ha observado que la forma del sustrato estructurado también es influyente en la actividad, puesto que la espuma ofrece mayor efectividad del catalizador (mayor turbulencia) y un mejor control de temperatura radial.

Referencias

- [1] A. Steynberg, M. Dry, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152 (2004) 406-481.

- [2] R. Krishna, S.T. Sie, *Fuel Process. Technol.* 64 (2000) 73-105.
- [3] A. Delparish, A.K. Avci, *Fuel Process. Technol.* 151 (2016) 72-100.
- [4] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033-1042.
- [5] S. Saeidi, M. K. Nikoo, A. Mirvakili, S. Bahrani, N. A. S. Amin, M. R. Rahimpour, *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 209-238.
- [6] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Progress.* (2000) 22-34.
- [7] A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, J. Zhu, D. Chen, *Catal. Today* 216 (2013) 150-157.
- [8] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandía, E.F. Sousa-Aguiar, J.A. Odriozola, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 536-544.
- [9] A. Cybulski, J.A. Moulijn (Eds.), *Structured Catalyst and Reactors*, CRC Press, Boca Raton, FL 2006.
- [10] G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.* 98 (2004) 1-38.
- [11] L.C. Almeida, O. Sanz, J. D'olhaberriague, S. Yunes, M. Montes, *Fuel* 110 (2013) 171-177.
- [12] L.C. Almeida, O. Sanz,; D. Merino, G. Arzamendi, M. Montes, L.M. Gandía, *Catal. Today* 215 (2010) 103-111.
- [13] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, J.A. Odriozola, E. Falabella Sousa-Aguiar, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* 160 (3) (2010) 915-922.
- [14] C. Cao, Y. Wang, S.B. Jones, J. Hu, X.S. Li, D. Elliot, S. Jones, D. Stevens, *ACS Symp. Ser.* 2005, Chapter 17, 273-284
- [15] R. Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* 147 (2009) S301-S304.
- [16] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11-36.
- [17] A.M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvåg, D. Schanke, S. Eri, A. Holmen, *Catal. Today* 69 (2001) 227-232.
- [18] R. Guettel, J. Knochen, U. Kunz, M. Kassing, T. Turek, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (17) (2008) 6589-6597.
- [19] C.G. Visconti, E. Tronconi, G. Groppi, L. Lietti, M. Iovane, S. Rossini, R. Zennaro, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1294-1307.
- [20] G. Groppi, E. Tronconi, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2161-2171.
- [21] G. Groppi, E. Tronconi, *Catal. Today* 105 (2005) 297-304.

- [22] G.E. Voecks, A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1998.
- [23] F.J. Méndez, O. Sanz, M. Montes, J. Guerra, C. Olivera-Fuentes, S. Curbelo, J. L. Brito, *Catal. Today* 289 (2017) 151-161.
- [24] S. Catillon, C. Louis, R. Rouget, *Top. Catal.* 30/31 (1) (2004) 463-467.
- [25] A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin Jr, R.W. Rice, D. Wei, K.R. Butcher, G.W. Roberts, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: General* 281 (2005) 11-18.
- [26] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 166-175.
- [27] E.D. Banus, V.G. Milt, E.E. Miro, M.A. Ulla, Structured Catalysts for Soot Combustion for Diesel. *Appl. Catal. A: General* 379 (2010) 95-104.
- [28] A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Ferreira, S. Kohler, *Catal. Today* 215 (2013) 176-185.
- [29] A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira, S. Kohler, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2846-2870.
- [30] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, *Appl. Catal. A: General* 340 (2008) 125-132.
- [31] J. Łojewska, A. Kołodziej, T. Łojewski, R. Kapica, J. Tyczkowski, *Appl. Catal. A: General* 306 (2009) 206-211.
- [32] R. Philippe, M. Lacroix, L. Dreibine, C. Pham-Huu, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich, *Catal. Today* 147 (2009) S305-S312.
- [33] M. Lacroix, L. Dreibine, B. de Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: General* 397 (2011) 62-72.
- [34] Y. Liu, D. Edouard, L.D. Nguyen, D. Begin, P. Nguyen, C. Pham, C. Pham-Huu, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 265-273.
- [35] L.C. Almeida, O. González, O. Sanz, A. Paul, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 167 (2007) 79-84.
- [36] J.C. Park, N.S. Toh, D.H. Chun, H. Jung, J.I. Yang, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 60-66.
- [37] J.-I. Yang, J.H. Yang, H.-J. Kim, H. Jung, D.H. Chun, H.-T. Lee, *Fuel* 89 (2010) 237-243.
- [38] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, G. Groppi, P. Forzatti, C. Cristiani, R. Zennaro, S. Rossini, *Appl. Catal. A: General* 370 (2009) 93-101.
- [39] F. Kapteijn, R.M. de Deugd, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 105 (2005) 350-356.

- [40] L.C. Almeida, Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2010
- [41] D. Merino, Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2016.
- [42] C.H. Bartolomew, *Catal. Lett.* 7 (1990) 27-52.
- [43] A. M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Lett.* 38 (1996) 143-147.
- [44] K. M. Cook, S. Poudyal, J. T. Miller, C. H. Bartholomev, W. C. Hecker, *Appl. Catal. A: General* 449 (2012) 69-80.
- [45] M.E. Dry, *Catal. Today* 71 (2002) 227-241.
- [46] S. Penthor, K. Mayer, S. Kern, H. Kitzler, D. Woss, T. Proll, H. Hofbauer, *Fuel* 127 (2014) 178-185.
- [47] C. N. Hamelink, A. P. C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, *Energy* 29 (2004) 1743-1771.
- [48] V. R. R. Pendyala, W. D. Shafer, B. H. Davis, *Catal. Lett.* 143 (2013) 895-901.
- [49] V. R. R. Pendyala, W. D. Shafer, G. Jacobs, B. H. Davis, *Catal. Lett.* 144 (2014) 1088-1095.
- [50] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956-3964.
- [51] R. Zennaro, M. Tagliabue, C. H. Bartholomew, *Catal. Today* 58 (2000) 309-319.
- [52] R. M. de Deugd, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Today* 79-80 (2003) 495-501.
- [53] D. Tristantini, S. Logdberg, B. Gevert, O. Borg, A. Holmen, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 643-649.
- [54] M. E. Dry, *Appl. Catal. A: General* 138 (1996) 319-344.
- [55] A. R. de la Osa, A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sanchez, *Fuel* 90 (2011) 1935-1945.
- [56] W. Ma, G. Jacobs, Y. Ji, T. Bhatelia, D. B. Bukur, S. Khalid, B. H. Davis, *Top. Catal.* 54 (2011) 757-767.
- [57] S. Storsaeter, O. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen, *J. Catal.* 231 (2005) 405-419.
- [58] C. J. Bertole, C. A. Mims, G. Kiss, *J. Catal.* 210 (2002) 84-96.
- [59] C. Aaserud, A.M. Hilmen, E. Bergene, S. Eri, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Lett.* 94 (2004) 171-176.
- [60] C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss, *J. Catal.* 221 (2004) 191-203.

- [61] E. Rytter, A. Holmen, *ACS Catal.* 7 (2017) 5321-5328.
- [62] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B. H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 470 (2014) 250-260.
- [63] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, F. Luck, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 299-311.
- [64] T.T. Huu, M. Lacroix, C.P. Huu, D. Schweich, D. Edouard, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 5131-5142.
- [65] O. Sanz, F. J. Echave, F. Romero-Sarria, J. A. Odriozola, M. Montes, *Renewable Hydrogen Technologies*, Chapter 9, Elsevier.
- [66] L.R. Chapmen, C.W. Vigor, J.F. Watton, *US Patent* 4279782,182.
- [67] X. Moriones, Tesis de Máster, UPV/EHU, 2017.
- [68] W. B. Kolb, A.A. Papdimitriou, R.L- Cerro, D. D. Leavit, J.C. Summers, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191-200.
- [69] M. Larsson, A. Hill, J. Duffy, *Annual Transactions of the Nordic rheology society*, 20 (2012).
- [70] Zetasizer Nanosizer User Manual
- [71] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421-1424.
- [72] V. Meille, *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 1-17.
- [73] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 25-33.
- [74] Introduction to viscometry and Rheology, Basics, Rotational testing, Basic Seminar, ThermoFischer Scientific.
- [75] E.B. Gutoff, E.D. Cohen, *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems*, Second Edition, Wiley, 2006.
- [76] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, 167 (2003) 97-105.
- [77] F.J. Echave, O. Sanz, I. Velasco, J.A. Odriozola, M. Montes, *Catal. Today* 213 (2013) 145-154.
- [78] J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1) (1985) 151-206.
- [79] O. Levenspiel, *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores Inc., Corvallis, OR(USA) 1979.
- [80] E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madom, *Advances in Catalysis*, Volume 39, 1993.

- [81] A.M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvag, D. Schanke, S. Eri, A. Holmen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 1163-1168.
- [82] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Fuel* 210 (2017) 49-57.
- [83] M.F.M. Post, A.C. van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, Diffusion limitations in fischer-tropsch catalysts. *AIChE J.* 35 (1989) 1107-1114.
- [84] M. Mandic, B. Todiz, L. Zivanic, N. Nikacevic, D.B. Bukur, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(10) (2017) 2733-2745.
- [85] A. Jung, C. Kern, A. Jess, B.H. Davis, *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. M.L. Occelli (Eds.), CRC, Press, Boca Raton, 2010.
- [86] A.M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvag, D. Schanke, S. Eri, A. Holmen, *Catal. Today* 105 (2005) 357-361.
- [87] C. Lang, X. Sécorel, A. Kiennemann, C. Courson, *Fuel Process. Technol.* 156 (2017) 246-252.
- [88] X. Yu, Z. Wen, Y. Lin, S. Tu, Z. Whang, J. Yan, *Fuel* 89 (2010) 3450-3456.
- [89] C. P. Stemment, J. van der Schaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (A12) (2006) 1134-1141.
- [90] L. Gianni, G. Groppi, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4993-5002.
- [91] E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 512-528
- [92] D. Merino, I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, M. Montes, *Top. Catal.* 59 (2016) 207-218.
- [93] C.H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second Edition, Wiley, 2010.
- [94] L. Gianni, G. Groppi, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9078-9085.
- [95] D. Schweich, J.P. Leclerc, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Elsevier, 1991.

Capítulo 4

Incorporación del catalizador WGS en la SFT

ÍNDICE

4.1	Introducción	163
4.2	Incorporación del manganeso	168
4.2.1	Caracterización de los catalizadores	169
4.2.1.1	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	169
4.2.1.2	Adsorción de N ₂	170
4.2.1.3	Difracción de rayos X	173
4.2.1.4	Químisorción de H ₂	174
4.2.1.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	176
4.2.1.6	Microscopía electrónica (SEM y TEM)	177
4.2.2	Actividad catalítica	178
4.2.3	Discusión de los resultados	181
4.3	Incorporación de CuZnAl	187
4.3.1	Caracterización de los catalizadores	188
4.3.1.1	Adsorción de N ₂	188
4.3.1.2	Difracción de rayos X	190
4.3.1.3	Químisorción de H ₂	192
4.3.1.4	Cromatografía frontal reactiva de N ₂ O	193
4.3.1.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	193
4.3.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	194
4.3.2	Actividad catalítica	195
4.3.3	Discusión de los resultados	199
4.4	Incorporación del Pt/CeO₂	203
4.4.1	Caracterización de los catalizadores	204
4.4.1.1	Adsorción de N ₂	204

Síntesis de Fischer-Tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa

4.4.1.2	Difracción de rayos X	208
4.4.1.3	Quimisorción de H ₂ y CO	211
4.4.1.4	Dispersión del platino mediante DRIFTS	213
4.4.1.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	214
4.4.2	Actividad catalítica	218
4.4.2.1	Actividad catalítica SFT del catalizador Pt/CeO ₂ a condiciones de operación de la SFT	218
4.4.2.2	Efecto de la incorporación del catalizador Pt/CeO ₂ al catalizador CoRe/Al ₂ O ₃	219
4.4.2.3	Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO ₂ en la actividad SFT	226
4.4.2.4	Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT	232
4.4.2.5	Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO ₂ por el método de preparación “todo en uno”	233
4.4.3	Discusión de los resultados	236
4.4.3.1	Incorporación del Pt/CeO ₂ al catalizador SFT a baja temperatura de reacción SFT (220 °C)	237
4.4.3.2	Efecto de la temperatura de calcinación del Pt/CeO ₂ en la mezcla de catalizadores	238
4.4.3.3	Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT	241
4.4.3.4	Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO ₂ en la actividad SFT	242
4.5	Conclusiones	247
4.6	Referencias	248

4.1. Introducción

El gas de síntesis obtenido a partir de la biomasa posee una relación H_2/CO menor que 2. De hecho, suele estar aproximadamente entre 0,6 y 1,5, dependiendo del método de gasificación y de la calidad de la materia prima utilizada [1,2,3,4].

En el capítulo anterior se ha estudiado como afecta la relación H_2/CO en la SFT, donde se observa un efecto negativo en la productividad de hidrocarburos con la disminución de la relación H_2/CO del gas de síntesis al utilizar catalizadores de cobalto. En ese capítulo se veía la necesidad de incorporar la reacción WGS para incrementar dicha productividad. Al incorporar esta reacción, se incrementaría la proporción de hidrógeno en el gas de síntesis, lo que conllevaría a un incremento de la productividad de hidrocarburos, debido al efecto positivo de la presión parcial del H_2 en la velocidad de reacción [5,6,7].

Tradicionalmente, el reajuste de la relación H_2/CO se realiza utilizando la reacción WGS. Por lo tanto, antes de incorporar el gas de síntesis de baja relación H_2/CO en el reactor de SFT, se realiza un paso previo donde una parte del CO reacciona con agua para producir H_2 . En este trabajo se estudia la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente la reacción WGS y la SFT en un solo reactor. De esta forma, se simplifica el proceso, ya que no se necesitaría un reactor adicional para reajustar la relación H_2/CO .

Cuando se lleva a cabo la SFT con un gas de síntesis de relación $H_2/CO=1$ el reactivo limitante es el H_2 y la máxima conversión de CO que puede obtenerse es 50 %. Si el catalizador tiene actividad WGS, el agua producida por la SFT puede consumir parte del CO produciendo CO_2 y más hidrógeno que puede reaccionar con más CO. El máximo rendimiento del CO a hidrocarburos que se puede obtener es 0,67, cuando la X_{CO} es 1 y la selectividad a hidrocarburos es 0,67 como se muestra en el esquema de reacción presentado en la Figura 4.1.

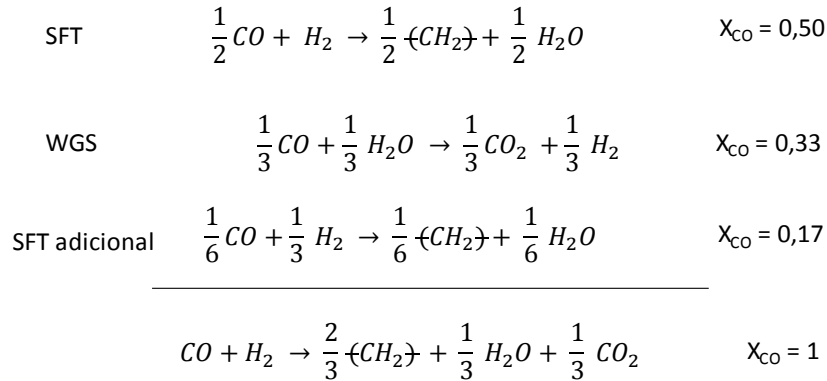


Figura 4.1. Esquema de reacción de la suma de SFT y WGS.

Por lo tanto, al incorporar el catalizador WGS además de observar un aumento en la conversión de CO, se observará una disminución de la relación H₂/CO consumida o utilizada en la formación de los productos. Este parámetro en bibliografía se denomina como “usage ratio” [32]. Para su cálculo, se utiliza la Ecuación 4.1, que proporciona una estimación del hidrógeno que se consume por cada mol de CO en el transcurso de la reacción [32].

$$\frac{H_2}{CO} \text{ consumida} = 3 S_{CH_4} + 2,1 S_{C_2-C_4} + 2 S_{C_{5+}} - S_{CO_2} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

La Ecuación 4.1 utiliza la relación H₂/CO consumida en la formación de cada producto para estimar dicho parámetro, puesto que la formación de cada producto tiene un consumo de H₂/CO independiente (Figura 4.2). Por ejemplo, la formación del metano tiene un consumo de 3 moles de H₂/mol CO. La formación de hidrocarburos cortos (C₂-C₄) tanto olefinas como parafinas tiene aproximadamente un consumo de 2,1 moles de H₂ de media por cada mol de CO, mientras que la formación de hidrocarburos largos tiene un consumo de 2 moles de H₂/mol de CO. Por último, la formación del CO₂ reduce el consumo de H₂ durante la reacción. Cuanto mayor sea la importancia de la WGS, menor será la relación H₂/CO consumida. Su valor sería 2 para una selectividad a C₅₊ del 100 %, pero podría ser mayor de 2 por la formación de CH₄ y C₂-C₄.

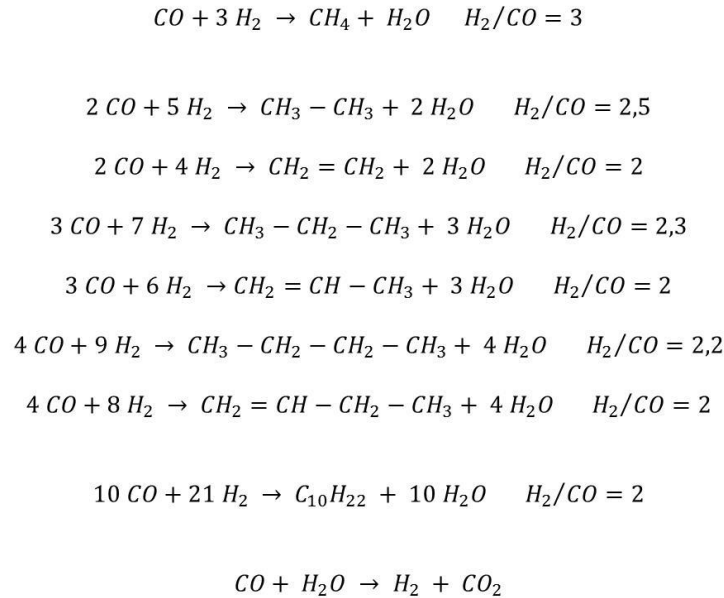
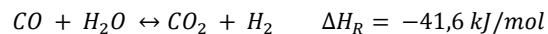


Figura 4.2. Relación H₂/CO consumida en la formación de cada producto.

La reacción WGS es una reacción reversible y exotérmica entre el CO y el H₂O para producir H₂ y CO₂. Esta reacción se puede llevar a cabo tanto a baja (180 - 250 °C) como a alta (350 - 550 °C) temperatura de reacción. Cuando se opera a baja temperatura la reacción está favorecida termodinámicamente, pero está controlada por la cinética. En cambio, al operar a alta temperatura ocurre justo lo contrario, está favorida cinéticamente, pero está limitada por la termodinámica.



Los catalizadores comerciales utilizados para llevar a cabo la reacción WGS de alta temperatura son catalizadores basados en óxidos de Fe-Cr [8]. En dichos catalizadores la fase activa es la magnetita (Fe₃O₄) y se le añade cromo para evitar el sinterizado de la fase activa durante la reacción [9]. Durante la activación del catalizador es conveniente evitar la formación de carburo de hierro y hierro metálico, puesto que pueden catalizar la SFT o promover la reacción de Boudouard, respectivamente [10].

El catalizador comercial utilizado para llevar a cabo la reacción WGS a baja temperatura es el $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Este catalizador no es caro y es muy activo. No obstante, presenta problemas como son su carácter pirofórico y sensibilidad al sinterizado a temperaturas no muy elevadas [10,11,12,13]. Algunos autores han estudiado el desarrollo de nuevos catalizadores basados en Cu, para mejorar las propiedades del catalizador comercial. Por ejemplo, las espinelas de Cu-Al y Cu-Mn ofrecen mejores actividades que el catalizador comercial [14,15].

Últimamente, los catalizadores con metales nobles dispersados en soportes de óxidos reducibles (tales como óxidos de cerio, zirconio, torio y titanio) están despertando interés debido a su alta actividad y carácter no pirofórico [16]. El óxido de cerio y los materiales basados en CeO_2 tienen la capacidad de almacenar oxígeno y cambiar fácilmente de estado de oxidación (Ce^{3+} , Ce^{4+}) [8]. Los ciclos redox implican la formación de vacantes de oxígeno, lo que se relaciona con la capacidad de activar especies oxigenadas [17]. Debido a las propiedades que muestra el CeO_2 para la reacción WGS, en los últimos años se ha estudiado tanto el uso de metales nobles [18,19,20,21,22,23] como el de otros metales (Cu, Ni) [24,25] soportados sobre el CeO_2 para la reacción WGS. Luengnaruemitchai et al. [26] estudiaron la actividad catalítica de los catalizadores Pt/ CeO_2 , Au/ CeO_2 y Au/ Fe_2O_3 para la reacción WGS a baja temperatura y observaron que los catalizadores de Pt son más activos que los catalizadores de Au. En cambio, Odriozola y cols. [17] observaron que los catalizadores de Au eran más activos por debajo de 200 °C, siendo mayor la actividad de los catalizadores de Pt a partir de esa temperatura.

Otro catalizador interesante para la reacción WGS es el óxido de manganeso. Estos óxidos son más baratos que los soportes basados en óxido de cerio y también son activos para llevar a cabo la reacción WGS [27], ofreciendo mejor actividad a baja temperatura al incorporar un promotor como el platino [27,16]. Cabe señalar que la actividad que ofrecen los catalizadores Pt/ CeO_2 es superior. Por otro lado, algunos autores han observado que es posible incrementar la actividad WGS de los catalizadores de cobalto al incorporar manganeso sin la presencia de ningún promotor. Observaron un aumento de la actividad WGS con el incremento de la cantidad de manganeso en los catalizadores de cobalto [28].

En la bibliografía se citan trabajos donde se estudian la posibilidad de llevar a cabo la reacción SFT y WGS de manera conjunta en un solo paso. En estos trabajos se estudia la incorporación de catalizadores de cobre [29,30,31,32,33] o hierro [34,35] a los catalizadores SFT de cobalto. Algunos autores valoran positivamente sus logros [29,34], mientras otros indican que no logran aumentar la productividad de hidrocarburos por la incorporación de la reacción WGS [32,35]. Debido a la controversia que existe en literatura, nos propusimos estudiar si la incorporación de un catalizador WGS podría incrementar la productividad de hidrocarburos en los catalizadores de cobalto.

Para poder escoger un catalizador WGS adecuado se deben tener en cuenta las condiciones de operación que se utilizarán. La reacción SFT en este trabajo se lleva a cabo a baja temperatura (220 - 250 °C) y a 20 bares. Por lo tanto, el catalizador adecuado para operar a estas condiciones será un catalizador WGS de baja temperatura. Por otro lado, normalmente esta reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, mientras que la SFT se lleva a cabo a presión. Sin embargo, la reacción WGS no tiene ningún cambio de moles durante la reacción, por lo que la presión no tiene ningún efecto significativo en la termodinámica de la reacción [10]. Por todo ello, se escogieron tres catalizadores WGS de baja temperatura: manganeso en forma de criptomelano (OMS-2), CuZnAl y PtCeO₂.

El manganeso se escogió como catalizador WGS por diversos motivos. En primer lugar por la actividad WGS que ofrece su incorporación [28]. Por otro lado, se ha reportado el efecto positivo puede aportar a la reacción respecto a la selectividad, puesto que diferentes autores observan un incremento de la selectividad C₅₊ con la incorporación del manganeso [36,37]. La incorporación de este compuesto se puede realizar en forma de nitrato u óxido de manganeso (MnO_x). Sin embargo, se decidió incorporarlo también en forma de criptomelano (OMS-2) por su carácter meso-macroporoso, ya que la reacción SFT es una reacción que presenta problemas difusionales de reactivos y productos, por lo que la selectividad a hidrocarburos suele estar condicionada por estos problemas difusionales. Como observaron Merino et al. [38] la porosidad del soporte puede afectar a la selectividad de los productos. Estos autores observaron una disminución de la selectividad a CH₄ al incorporar macroporosidad al soporte. Por último, los catalizadores CuZnAl y Pt/CeO₂ se escogieron por la actividad WGS que ofrecen a baja temperatura.

Por lo tanto, en este apartado se estudia la utilización de un gas de síntesis de baja relación H_2/CO ($H_2/CO = 1$), con catalizadores de cobalto incorporando un catalizador WGS. Para ello, se estudió la adición de distintos catalizadores WGS, como manganeso en forma de criptomelano (OMS-2), CuZnAl y Pt/CeO₂ con el objetivo de ajustar dicha relación, utilizando el agua que se produce en la SFT. De esta forma, se pretende incrementar la productividad a hidrocarburos y simplificar el proceso, al evitar la etapa del reajuste de la relación H_2/CO que se debería realizar previamente cuando se utilizan los catalizadores de cobalto.

4.2. Incorporación del manganeso

La incorporación del manganeso se estudió agregando dicho compuesto en forma de nitrato de manganeso o criptomelano (óxido de manganeso con carácter meso-macroporoso) al catalizador SFT (CoRe/Al₂O₃). Esta incorporación se ha realizado por 3 métodos distintos:

- *Mezcla física:* se realizó la mezcla física de CoRe/Al₂O₃ y criptomelano en distintas proporciones.
- *Incorporación durante el método de preparación "todo en uno" con criptomelano:* en la preparación del catalizador de referencia se sustituyó parte de la alúmina por el criptomelano, en distintas proporciones.
- *Incorporación durante el método de preparación "todo en uno" de nitrato de manganeso:* en la preparación del catalizador de referencia se incorporó el nitrato de manganeso, disolviéndolo junto con el nitrato de cobalto y el óxido de renio.

A continuación, se describe la nomenclatura utilizada para referirse a los distintos catalizadores utilizados en el presente apartado (Tabla 4.1).

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores.

Nomenclatura	Método de preparación	Catalizador	Criptomelano	Al ₂ O ₃	Relación	Co	Re	Mn
		CoRe/Al ₂ O ₃ (p%)	(p%)	(p%)	(Cripto./Al ₂ O ₃)	(p%)	(p%)	(p%)
MF_82-18	Mezcla física	82	18	-	-	-	-	-
MF_50-50	Mezcla física	50	50	-	-	-	-	-
TUC_2-98	todo en uno	-	1,6	77,9	2/98	20	0,5	-
TUC_50-50	todo en uno	-	39,7	39,7	50/50	20	0,5	-
TUC_100-0	todo en uno	-	79,5	-	100/0	20	0,5	-
TUMn	todo en uno	-	-	78,2	-	20	0,5	1,3

4.2.1. Caracterización de los catalizadores

En este apartado se estudia el efecto de la incorporación del manganeso por distintos métodos. Para ello, se utilizan distintas técnicas de caracterización como ICP, adsorción de N₂, difracción de Rayos X, TPR, quimisorción de H₂, SEM y TEM.

4.2.1.1. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Los análisis de ICP muestran la cantidad de Co, K, Re y Mn que contienen los distintos catalizadores (Tabla 4.2). Estos análisis demuestran que la cantidad de cobalto y renio presente en las muestras es muy similar a la cantidad nominal. Además, se observa que los catalizadores que contienen criptomelano tienen distintas cantidades de potasio, aumentando su concentración al aumentar la proporción de criptomelano. Asimismo, la cantidad de manganeso incorporado en el catalizador TUMn es muy parecida al catalizador que contiene 2 % de criptomelano (TUC_2-98).

Tabla 4.2. Análisis ICP de los distintos catalizadores.

Catalizador	Co (p%)	Re (p%)	Mn (p%)	K (p%)
CoRe/Al₂O₃	21 ± 2	0,05 ± 0,01	n.d.	n.d.
TUC_2-98	22 ± 1	0,05 ± 0,01	1,3 ± 0,1	0,11 ± 0,01 (1100 ppm)
TUC_50-50	22 ± 1	0,05 ± 0,01	26 ± 1	2,2 ± 0,1 (22000 ppm)
TUC_100-0	19 ± 1	0,04 ± 0,01	50 ± 1	4,4 ± 0,1 (44000 ppm)
TUMn	23 ± 1	0,05 ± 0,01	1,3 ± 0,1	n.d.
Criptomelano	n.d.	n.d.	75 ± 4	6,4 ± 0,1

4.2.1.2. Adsorción de N₂

La Tabla 4.3 expone las propiedades texturales de todos los catalizadores. La superficie BET depende de la cantidad añadida de óxido de manganeso, debido a la menor superficie específica que presenta el criptomelano. Con el volumen de poro ocurre justo lo contrario, aumenta al incrementar la cantidad de criptomelano, dado que éste posee un volumen de poro mayor que la alúmina.

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

Tabla 4.3. Propiedades texturales del catalizador CoRe/Al₂O₃, criptomelano y la mezcla de los catalizadores.

Muestra	Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
CoRe/Al₂O₃	168	0,25	5,9
MF_82-18	166	0,31	7,4
MF_50-50	131	0,38	11,5
TUC_2-98	159	0,24	6,6
TUC_50-50	120	0,31	10,4
TUC_100-0	68	0,34	20
TUMn	173	0,24	5,5
Criptomelano	82	0,40	19,5

La distribución de tamaño de poros de los catalizadores muestra una distribución trimodal para los catalizadores que contienen alúmina y criptomelano (Figura 4.3). El doble pico que se observa a bajo diámetro de poro ($D_p < 10$ nm) corresponde a la alúmina, y el pico que aparece a mayor diámetro corresponde al criptomelano ($D_p > 10$ nm). Por tanto, se puede deducir que la incorporación del óxido de manganeso como criptomelano no altera la distribución de tamaño de poros del catalizador CoRe/Al₂O₃, puesto que la contribución de cada pico depende de la cantidad de cada compuesto.

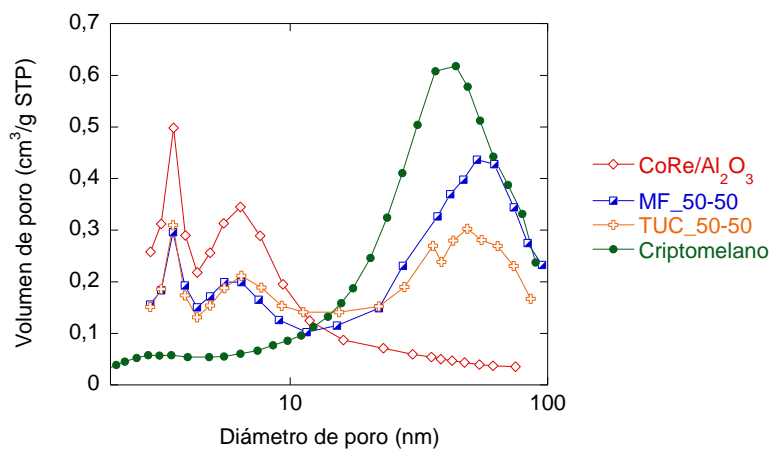


Figura 4.3. Distribución de poro del CoRe/Al₂O₃, criptomelano y de la mezcla de los catalizadores.

Por otro lado, se estudió el efecto de la reducción (paso previo que se realiza antes del test de actividad para activar el catalizador SFT) en las propiedades texturales del criptomelano y del catalizador TUC_50-50 (Figura 4.4 y Tabla 4.4). Para ello, las muestras se redujeron a 350 °C durante 10 h con una rampa de 2 °C/min. Los resultados muestran que la superficie del criptomelano disminuye considerablemente, mientras que la superficie BET del catalizador TUC_50-50 no disminuye en la misma medida.

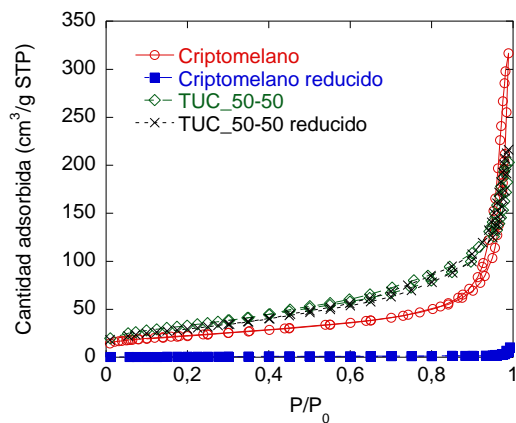


Figura 4.4. Adsorción de N₂ del criptomelano y del catalizador TUC_50-50 antes y después de la etapa de reducción.

Tabla 4.4. Propiedades texturales del criptomelano y TUC_50-50 antes y después de la etapa de reducción.

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
Criptomelano	82	0,40	19,5
Criptomelano reducido	2,2	0,02	28,7
TUC_50-50	120	0,31	10,4
TUC_50-50 reducido	107	0,33	12,5

4.2.1.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas de Rayos X revelan la presencia de óxido de cobalto, alúmina y/o criptomelano en los catalizadores (Figura 4.5). La incorporación del óxido de manganeso no desplaza la reflexión del cobalto, indicando que no hay ninguna modificación aparente por su incorporación. Para comprobar que el tamaño del cristal de cobalto no sufre ninguna modificación por dicha incorporación, se intentó calcular el tamaño mediante esta técnica. Sin embargo, no fue posible realizar dicho cálculo, debido a las reflexiones que presenta el criptomelano, que se solapan con las reflexiones del cobalto.

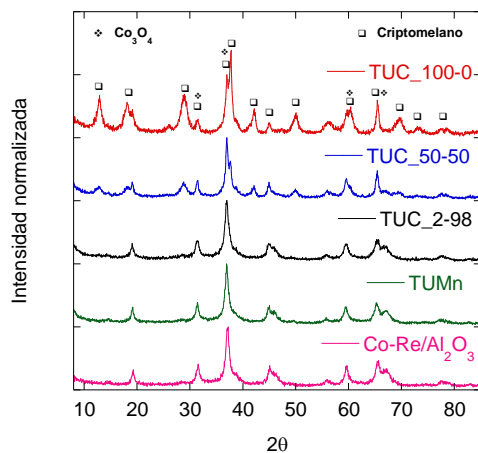


Figura 4.5. Difractograma de Rayos X de CoRe/Al₂O₃, criptomelano y mezcla de los catalizadores.

En este caso también se estudió el efecto de la etapa de reducción en la estructura del criptomelano y del catalizador TUC_50-50 (Figura 4.6). El difractograma de Rayos X indica que el criptomelano se reduce para dar otro óxido de manganeso, el MnO, que tiene una estructura cúbica centrada en las caras (CCC). Sin embargo, el difractograma refleja dos reflexiones ($2\theta = 32,7^\circ$ y $2\theta = 29,9^\circ$), que no pertenecen al MnO. La identificación inequívoca de estas reflexiones no se alcanzó, pero es probable que correspondan a óxidos de manganeso y/o potasio. En el catalizador TUC_50-50 también se observa dicho cambio de fase, el criptomelano se convierte en MnO. No obstante, en este caso el MnO que se forma no parece tan cristalina, puesto que el ensanchamiento que muestra el catalizador TUC_50-50 reducido es mucho mayor que el del criptomelano reducido.

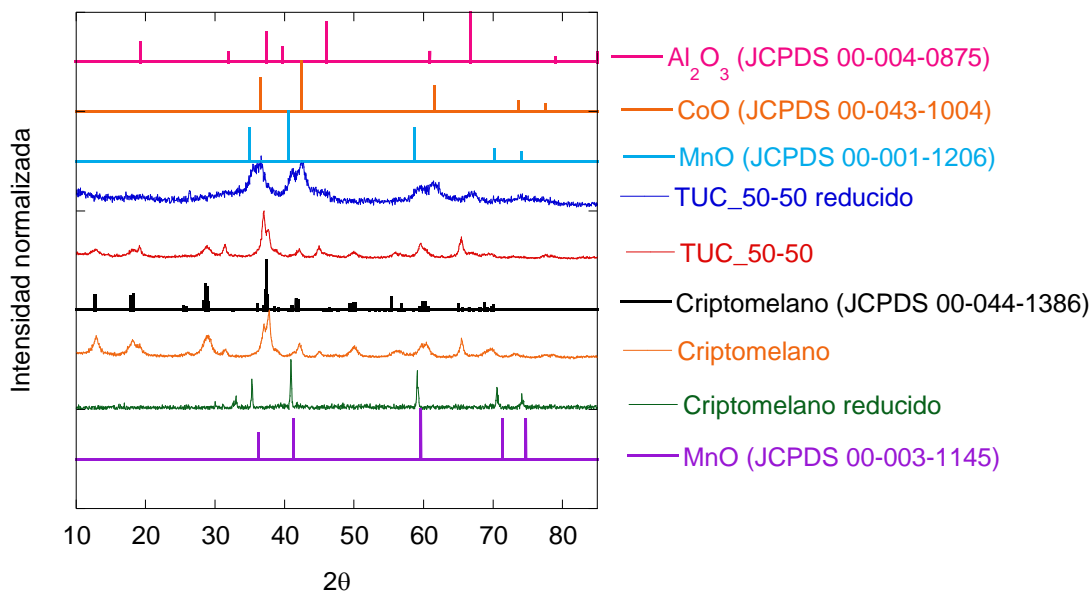


Figura 4.6. Difractograma de Rayos X del criptomelano, TUC_50-50, criptomelano reducido y TUC_50-50 reducido.

4.2.1.4. Quimisorción de H₂

Los datos de la dispersión para cada catalizador se muestran en la Tabla 4.5. El manganeso quimisorbe muy débilmente el hidrógeno, en consecuencia, no se detecta adsorción medible, tal y como se refleja en la Tabla 4.5. Por lo tanto, la dispersión del

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

cobalto se puede estudiar mediante quimisorción de H₂ en los dos métodos de preparación (mezcla física y “todo en uno”) sin interferencia del Mn.

Tabla 4.5. Dispersión y tamaño de partícula del Co de distintos catalizadores mediante quimisorción de H₂.

Catalizador	Adsorción total (cm ³ /g STP)	D (%) total	Adsorción irreversible (cm ³ / g STP)	D (%) irreversible	% R	d _{Co} (nm)
CoRe/Al ₂ O ₃	3,14	8,2	1,39	3,6	79,9	9,3
MF_82-18	3,08	8,0	1,43	3,7	-	-
MF_50-50	3,23	8,4	1,48	3,8	-	-
TUC_2-98	3,13	8,2	1,36	3,5	-	-
TUC_50-50	1,72	4,5	0,69	1,8	-	-
TUC_100-0	1,19	3,0	0,45	1,1	-	-
TUMn	2,99	7,8	1,35	3,5	-	-
Criptomelano	0	-	0	-	*	-

Adsorción total = Adsorción irreversible + adsorción reversible.

D (%): dispersión del cobalto, calculado utilizando la adsorción total o la adsorción irreversible.

R (%): Grado de reducción del cobalto.

d_{Co} (nm): Tamaño del cristal del cobalto calculado mediante la adsorción total y la reducibilidad del cobalto.

* El criptomelano consume 36 mL O₂/g criptomelano a 400 °C. Por lo tanto, suponiendo que el manganeso se reduce a MnO en la etapa de reducción, y que el MnO se oxida a MnO₂, el grado de reducción del manganeso es 22 %.

Cuando se realiza la mezcla de los catalizadores por mezcla física, no se observa una diferencia significativa en la dispersión del cobalto. Asimismo, cuando los catalizadores se preparan por el método “todo en uno”, la dispersión del cobalto no varía al incorporar una pequeña cantidad de manganeso (TUC_2-98 y TUMn). No obstante, disminuye considerablemente al aumentar dicha proporción. El estudio del grado de reducción del cobalto no se llevó a cabo por esta técnica, puesto que el criptomelano se reduce y consume oxígeno en la etapa de oxidación, por lo que no se pudo calcular el tamaño del cristal de cobalto reducido.

4.2.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR revelan que la reducibilidad del cobalto no se modifica al incorporar el criptomelano por mezcla física (Figura 4.7), debido a que no se observa un desplazamiento del pico del cobalto a mayor temperatura al realizar la mezcla de los catalizadores. En cuanto al criptomelano, el perfil de TPR presenta un pico ancho que engloba numerosas etapas de reducción del manganeso, como muestra la bibliografía estas etapas son las siguientes: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2O_4 \rightarrow MnO$ [39].

Por otra parte, los catalizadores preparados por el método de todo uno (Figura 4.8), muestran una peor reducibilidad del cobalto al incorporar el criptomelano, dado que el pico de reducción del cobalto se desplaza hacia temperaturas mayores. Dicha tendencia se observa a partir de 2 % de criptomelano. No obstante, la incorporación de pequeñas cantidades de manganeso no parece influir en la reducibilidad del cobalto (TUC_2-98 y TUMn).

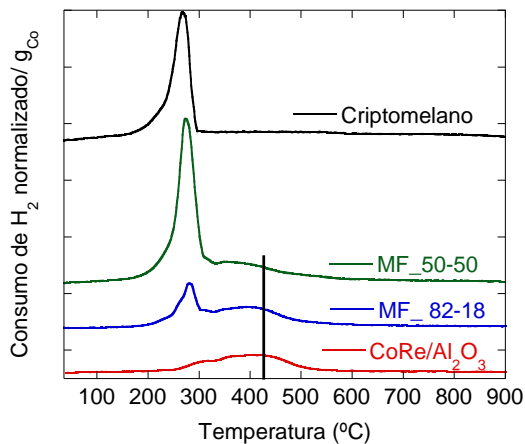


Figura 4.7. TPR del catalizador $CoRe/Al_2O_3$, criptomelano y mezclas de los catalizadores por mezcla física.

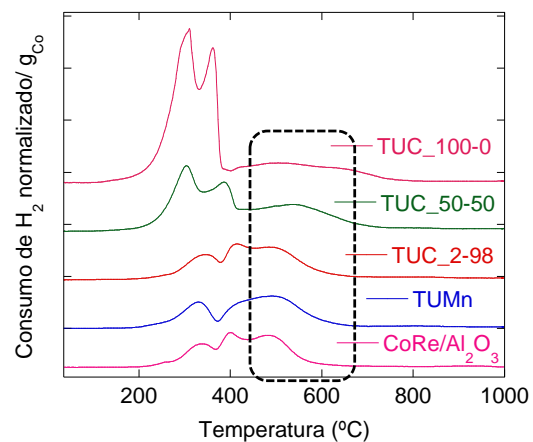


Figura 4.8. TPR del catalizador $CoRe/Al_2O_3$ y mezclas de los catalizadores por el método "todo en uno".

4.2.1.6. Microscopía electrónica (SEM y TEM)

Como se ha mencionado anteriormente, el criptomelano es un óxido de manganeso ($K_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$). Dicho óxido pertenece a la familia de las OMS-2 que está formada por unidades octaédricas de $[MnO_6]$ que se combinan para formar canales de diferentes tamaños. La dimensión del canal depende del catión de compensación. Dicha estructura fibrosa se puede apreciar en las imágenes de SEM y TEM (Figura 4.9). Sin embargo, la reducción del criptomelano conlleva la pérdida de la estructura fibrosa para obtener un compuesto con morfología cúbica (Figura 4.9 D). Tal y como se ha observado por TPR y difracción de Rayos X, el criptomelano se reduce, y pasa a ser MnO. Este cambio de fase cristalina puede ser responsable del cambio en la morfología, dado que la morfología se ajusta a la observada en bibliografía para MnO [40].

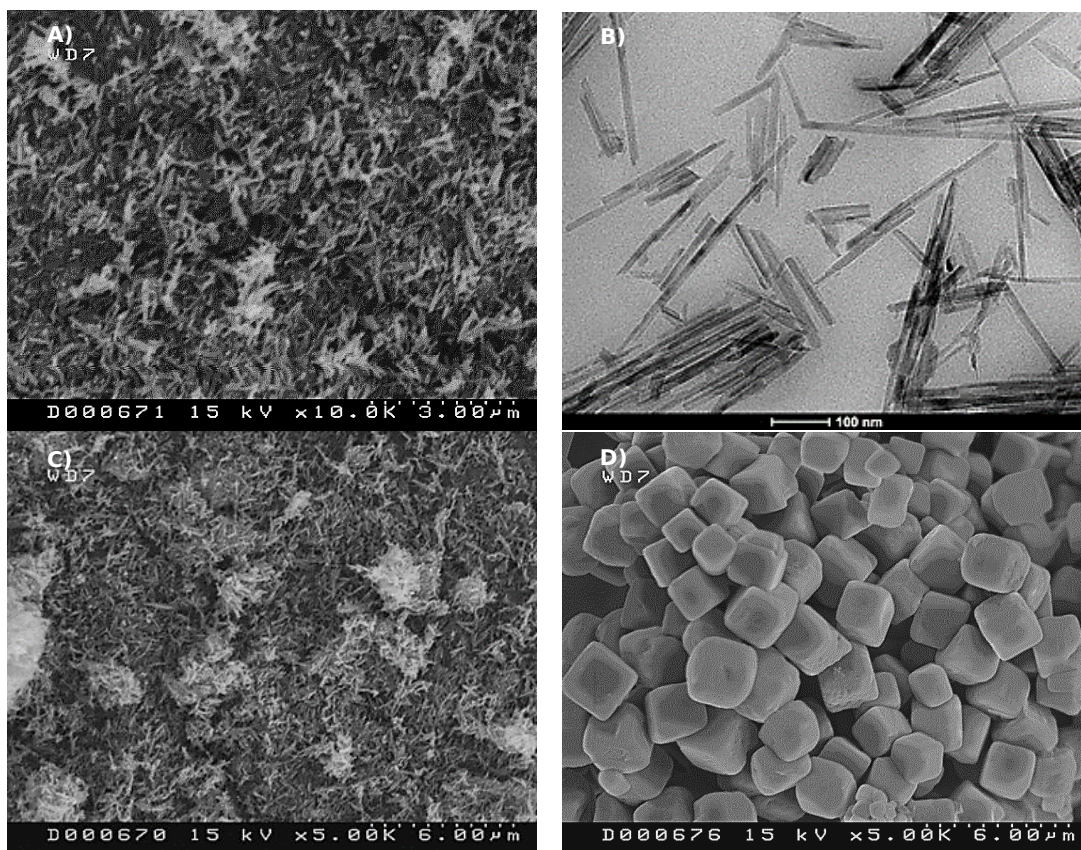


Figura 4.9. Imágenes de microscopía electrónica: imagen de SEM del criptomelano (A y C), imagen de TEM de criptomelano (B) e imagen de SEM del criptomelano reducido (D).

Aunque el criptomelano sufre un cambio drástico en la morfología (Figura 4.9), en el caso del catalizador TUC_50-50 no se observa un cambio semejante, no observándose cristales tan grandes (Figura 4.10). Estos datos coinciden con lo observado por fisorción de N_2 y difracción de rayos X, ya que la disminución de la superficie BET no es tan acusada para el TUC_50-50 y el ensanchamiento de las reflexiones de MnO es mayor, indicando la formación de cristales mucho más pequeños.

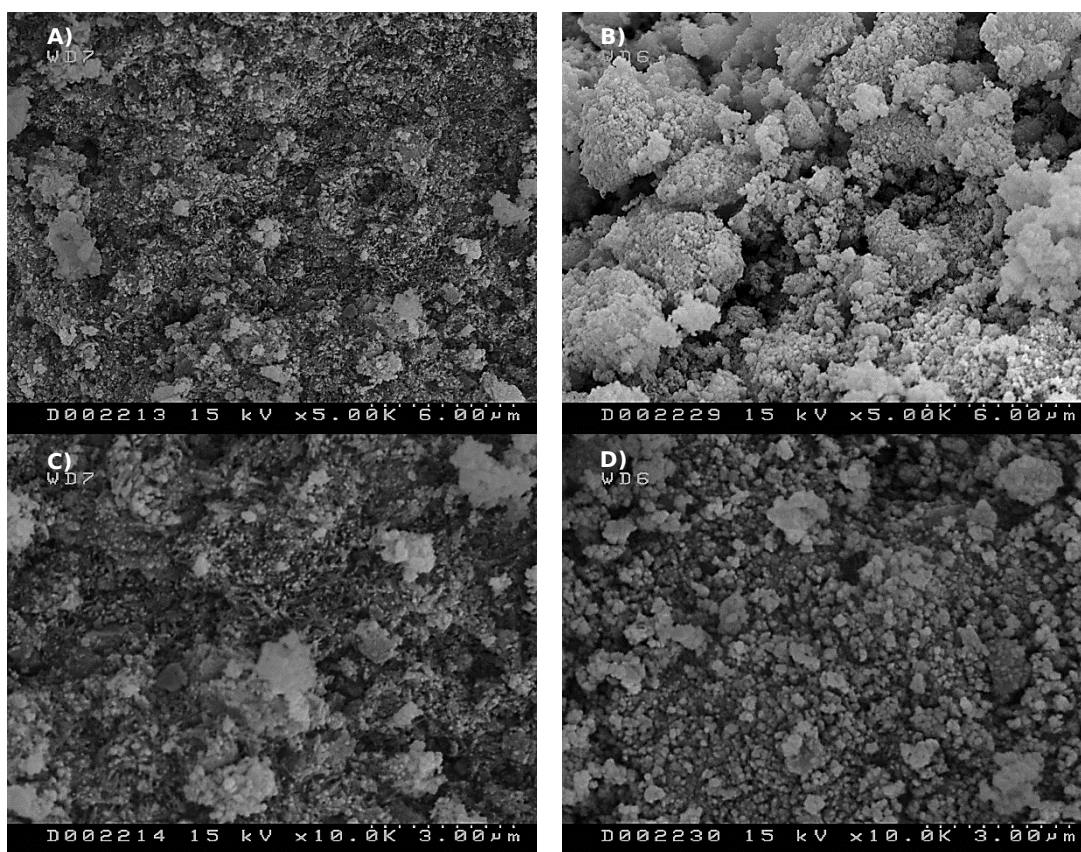


Figura 4.10. Imágenes de microscopía electrónica: imagen de SEM del TUC_50-50 sin reducir (A, C) y reducido (B, D).

4.2.2. Actividad catalítica

La actividad de los distintos catalizadores se muestra en las Figuras 4.11 y 4.12. Cabe destacar que en todos los ensayos realizados se incorpora la misma cantidad de cobalto, es decir, cuando se realiza la mezcla física de los catalizadores la cantidad de $CoRe/Al_2O_3$ se

mantiene constante y el criptomelano se considera un diluyente. Además, todas las reacciones se llevan a cabo con un gas de síntesis de relación H_2/CO 1.

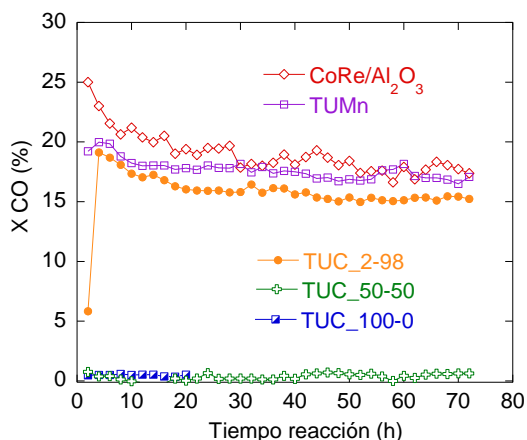


Figura 4.11. Actividad catalítica de los catalizadores preparados por el método “todo en uno. Condiciones: Reducción (350 °C, 10 h) Reacción (220 °C, WHSV = 6,6 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40.

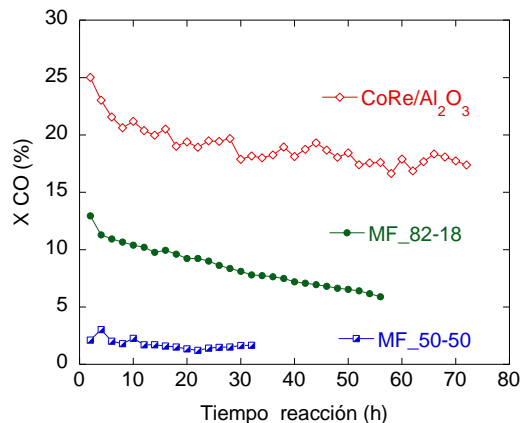


Figura 4.12. Actividad catalítica de los catalizadores preparados por mezcla física, en este caso la cantidad de CoRe/Al₂O₃ se mantiene constante. Condiciones: Reducción (350 °C, 10 h) Reacción (220 °C, WHSV = 6,6 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40.

Los catalizadores preparados por el método “todo en uno”, no presentan actividad al sustituir alúmina por criptomelano al 50 o al 100 %. Asimismo, se observa una disminución considerable de la actividad al incorporar un 2% de criptomelano. Sin embargo, al preparar un catalizador a partir de nitrato de manganeso, manteniendo la cantidad de manganeso, no se percibe esa disminución en la actividad (Figura 4.11). No obstante, al incorporar criptomelano mediante mezcla física, se aprecia una tendencia similar a la observada con los catalizadores TUC (Figura 4.12), al aumentar la cantidad de criptomelano, la actividad del catalizador es menor.

Las selectividades obtenidas en las reacciones se muestran en la Tabla 4.6. Tal y como se ha comentado en el Capítulo 3, la cantidad de agua producida en la reacción puede afectar en la selectividad a CH₄ y a C₅₊. Por lo tanto, la comparación de las selectividades de diferentes catalizadores se ha realizado a la misma conversión, ajustando la conversión con la velocidad espacial.

Tabla 4.6. Conversión, selectividad y α obtenidos en las distintas reacciones.

Catalizador	X CO (%)	S CO₂ (%)	S CH₄ (%)	S C₅₊ (%)	α (ASF)^a	α (ecu.)^b	$\Delta\alpha$ (%)^c
CoRe/Al₂O₃	18	1,1	3,6	93,4	0,91	0,92	1,1
TUC_2-98	16	1,1	2,9	94,4	0,92	0,93	1,1
TUMn	18	0,8	3,0	94,5	0,91	0,93	2,2
CoRe/Al₂O₃	10 ^d	0,8	4,6	86	-	-	-
MF_82-18	8	1,7	3,3	92,1	0,91	0,91	0

^a α calculado a partir de la recta Anderson-Schulz-Flory (ASF) (Figura 4.13).

^b α calculada mediante la aproximación de la aproximación de Hamelinck y cols. [41].

^c La diferencia de los α , calculadas por distintos métodos.

^d En esta reacción la WHSV utilizada ha sido de 13,2 L·N/g_{cat}·h, en el resto de las reacciones la WHSV utilizada ha sido de 6,6 L·N/g_{cat}·h.

Las selectividades obtenidas con el catalizador que incorpora un 1,3 % de manganeso, tanto partiendo de criptomelano (TUC_2-98) o nitrato de manganeso (TUMn), presentan unas selectividades muy similares. En los dos casos, la selectividad a CH₄ disminuye ligeramente respecto al catalizador de referencia, y la selectividad a C₅₊ aumenta ligeramente. En cuanto a la selectividad a CO₂, se mantiene prácticamente constante en los tres casos.

Al comparar las selectividades obtenidas con el catalizador preparado por mezcla física (MF_82-18) y el catalizador de referencia, se percibe que la selectividad a CH₄ disminuye y aumenta la selectividad a C₅₊ al incorporar el criptomelano (Tabla 4.6), mostrando una tendencia parecida a la observada con los catalizadores “todo en uno”. Sin embargo, en este caso la selectividad a CO₂ aumenta.

Por último, se realizaron las curvas de ASF para los distintos catalizadores (Figura 4.13). Mediante estas curvas se calcula el valor de alfa, y luego, se compara con el valor obtenido aplicando la aproximación de Hamelinck y cols. [41]. La Tabla 4.6 revela que los valores de alfa obtenidos por distintos métodos son muy similares entre ellos, siendo la

diferencia menor que el 5 % entre los dos métodos en todos los casos. Por otro lado, todos los catalizadores exhiben valores de alfa muy similares.

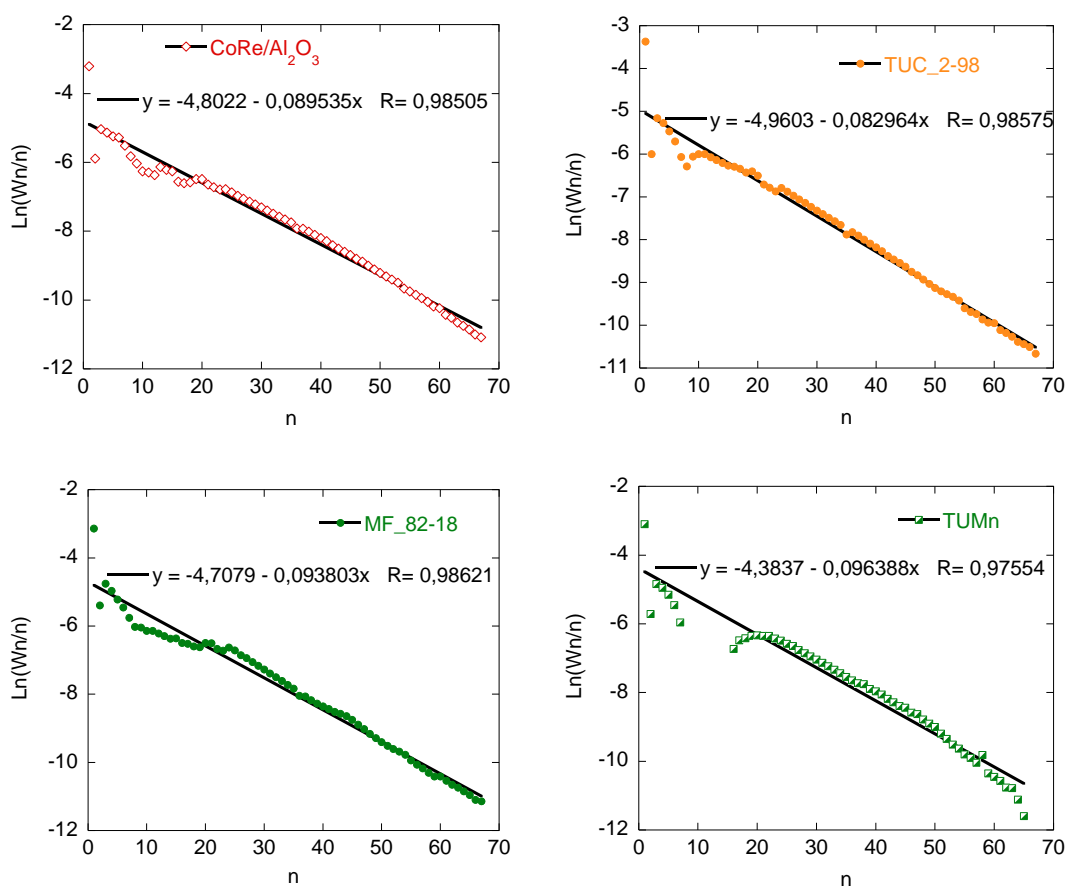


Figura 4.13. Curva Anderson-Schulz-Flory (ASF) para los distintos catalizadores.

4.2.3. Discusión de los resultados

Al incorporar el criptomelano al catalizador de referencia (CoRe/Al₂O₃), tanto por el método de “todo en uno” como por mezcla física, se percibe una disminución en la actividad respecto a la referencia, disminuyéndose aún más al aumentar la cantidad de criptomelano,

y siendo nula la actividad al incorporar 50 % de criptomelano por los dos métodos (Figuras 4.11 y 4.12).

Una de las posibles causas de la menor actividad que presentan los catalizadores, puede ser la incorporación del manganeso, puesto que numerosos autores han comprobado que la incorporación de grandes cantidades de manganeso dificulta la reducibilidad de los catalizadores de cobalto, debido a la formación de óxidos de Co-Mn [42,36,37,43,44,45]. No obstante, algunos autores [36,44] observan que pequeñas cantidades de manganeso no afectan a la reducibilidad del cobalto significativamente.

La caracterización mediante TPR y quimisorción de H₂ de las muestras preparadas por mezcla física no muestran cambios en la reducibilidad del cobalto (Figura 4.7 y Tabla 4.5). Sin embargo, los catalizadores preparados por el método “todo en uno”, muestran un empeoramiento de la reducibilidad de cobalto (Figura 4.8 y Tabla 4.5). El perfil de TPR revela un desplazamiento de la temperatura de reducción del cobalto de 490 a 660 °C, al incorporar grandes cantidades de criptomelano (Figura 4.8). Asimismo, el análisis de quimisorción de H₂ indica una disminución de la dispersión del cobalto al incorporar el criptomelano, siendo la disminución del 65 % en el peor de los casos. A pesar de que las medidas de quimisorción de H₂ y los perfiles de TPR muestran cambios en el catalizador, la técnica de difracción de Rayos X no muestra la formación de óxidos mixtos (Figura 4.5), puesto que la reflexión del cobalto no sufre ningún desplazamiento hacia ángulos menores, como cabría esperar debido a la incorporación del manganeso en la celda unidad del Co₃O₄ [46]. Por otro lado, es posible que la menor actividad que presentan los catalizadores TUC esté relacionada con el cambio estructural que sufre el criptomelano en la etapa de reducción (Figuras 4.6 y 4.9). Este cambio provoca una disminución de la superficie BET (Figura 4.4 y Tabla 4.4). En consecuencia, podría afectar a la dispersión del cobalto, ya que después del cambio estructural no se sabe dónde se podría encontrar el cobalto.

Por lo tanto, la poca reducibilidad del catalizador no parece ser la responsable, o por lo menos la única responsable de la menor actividad del catalizador, puesto que los perfiles de TPR y los análisis de quimisorción de H₂ no manifiestan ningún cambio en la reducibilidad del cobalto al realizar la mezcla física de los catalizadores.

Otra posible causa de la menor actividad de los catalizadores de cobalto citada en la bibliografía, es la presencia de metales alcalinos, tales como Na, K, etc. [47,48,49,50,51,52]. Cabe destacar que, la estructura del criptomelano está compuesta por manganeso y potasio, y aunque el potasio se encuentre dentro de la estructura del criptomelano, el estudio del efecto de la etapa reducción en el criptomelano, demuestra que se descompone transformándose en MnO (Figuras 4.6, 4.7 y 4.9). Por lo que la menor actividad que presentan los catalizadores de cobalto, podría deberse a la cantidad de potasio presente en el criptomelano, ya que el potasio no podría quedarse dentro de la estructura del criptomelano.

Para confirmar que la causa de la menor actividad del cobalto es la cantidad de potasio presente en el catalizador, se preparó un catalizador a partir de nitrato de manganeso (TUMn) con la cantidad equivalente de manganeso que contiene el TUC_2-98 (Tabla 4.2). Los dos catalizadores no revelan diferencias por TPR y quimisorción de H₂ (Figura 4.8 y Tabla 4.5), lo que se ajusta a lo observado en bibliografía, puesto que Bezemer et al. [36] y Felters et al. [44] no percibieron cambios en la reducibilidad del cobalto al incorporar pequeñas cantidades de manganeso. Sin embargo, el catalizador TUMn presenta la misma actividad que el catalizador de referencia, a diferencia del TUC_2-98, que presenta menor actividad (Figura 4.11). Por lo tanto, es posible que la cantidad de potasio presente en el catalizador sea la responsable de la menor actividad que muestran estos catalizadores.

El efecto negativo de la presencia del potasio también lo observaron Eri et al. [53]. Estos autores estudiaron cómo afecta la relación K/Co en la actividad del catalizador, siendo más acusada la bajada de la actividad al incrementar la proporción de potasio en el catalizador (Figura 4.14). En este trabajo se observa una tendencia muy similar (Figura 4.16).

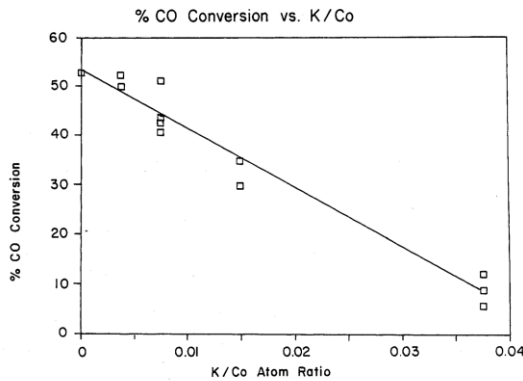


Figura 4.14. Efecto de la relación K/Co en la actividad y en la probabilidad de crecimiento de cadena (α) [53].

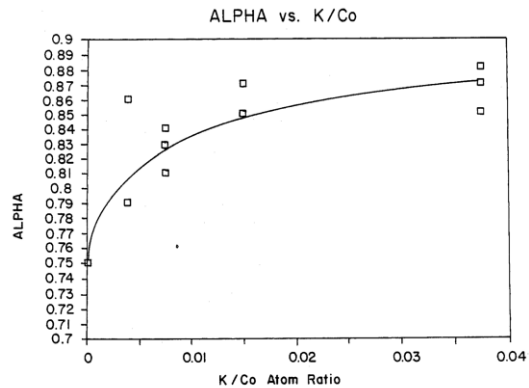


Figura 4.15. Efecto de la relación K/Co en la actividad y en la probabilidad de crecimiento de cadena (α) [53].

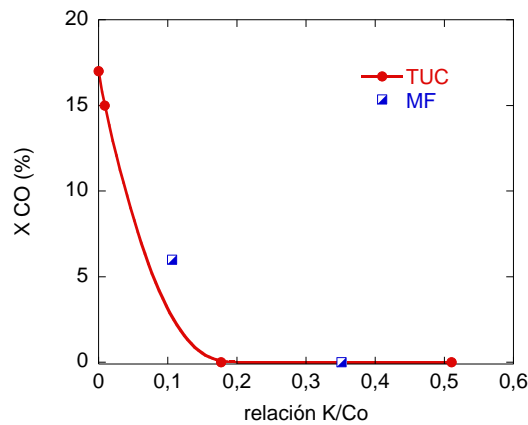


Figura 4.16. Efecto de la relación K/Co en la actividad.

Algunos autores sugieren que la menor actividad por la presencia de metales alcalinos, puede ser debida al bloqueo del centro activo por dichos metales en la superficie, o debida a los efectos electrónicos, que pueden afectar en la adsorción y disociación del H_2 y CO [47]. Borg et al. [48] observaron diferencias en la quimisorción de H_2 al incorporar pequeñas cantidades metales alcalinos al catalizador. Sin embargo, otros autores [47,49,51] no apreciaron diferencias significativas en el análisis de quimisorción de H_2 hasta incorporar grandes cantidades (> 10.000 ppm). L. Gavrilovic et al. [51,52] tampoco observaron ningún cambio usando diferentes técnicas de caracterización por la presencia de potasio en

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

catalizadores de cobalto, pero sí en la actividad. Estos autores sugieren que el K es móvil, y que tiene la capacidad para llegar e influenciar centros específicos durante la síntesis de Fischer-Tropsch. Esta movilidad podría estar relacionada con el agua formada en la reacción.

En los resultados obtenidos en este trabajo no se distingue ninguna diferencia en la quimisorción de H₂ por la presencia de potasio (Tabla 4.7). No obstante, dicho efecto negativo sí se percibe en la actividad (Tabla 4.7), tal y como observaron L. Gavrilovic et al. [51].

Tabla 4.7. Cantidad aproximada de potasio en cada muestra.

Catalizador	K ppm	Adsorción total		Actividad (mol CO/g _{Co})*10 ⁻⁴
		(cm ³ /g STP)	% D (total)	
CoRe/Al ₂ O ₃	0	3,14	8,2	13
TUC_2-98	1100 ± 100	3,13	8,2	11
MF_82-18	~ 11000*	3,08	8,0	7
MF_50-50	~ 32000*	3,23	8,4	1,5

D (%): Dispersión del cobalto calculada mediante quimisorción de H₂, utilizando la adsorción total (irreversible + reversible).

K (ppm): cantidad de potasio presente en las muestras a partir de los datos de ICP.

Actividad (mol CO/g_{Co}): Actividad del catalizador por gramo de cobalto.

*Cantidad de potasio estimada a partir de la concentración de potasio que tiene el criptomelano.

En cuanto a la selectividad, la bibliografía sugiere que, la incorporación de metales alcalinos tales como potasio y sodio en el catalizador, mejoran la selectividad a C₅₊ y disminuyen la selectividad a CH₄ [47,48,51,53]. Algo similar se ha reportado también al añadir pequeñas cantidades de manganeso al catalizador [36,44]. En este trabajo, se aprecia un ligero incremento de la selectividad a C₅₊ y también una ligera disminución de la selectividad a CH₄ al incorporar potasio en el catalizador (Tabla 4.6). Asimismo, se observa la misma tendencia (incremento de la selectividad a C₅₊ y una disminución de la selectividad a CH₄) por la incorporación del manganeso, lo que coincide con lo observado en bibliografía [36,44]. Sin embargo, no se percibe un cambio significativo en la probabilidad de crecimiento de cadena (Figura 4.13 y Tabla 4.6), a diferencia de lo observado en bibliografía [53] (Figura

4.15). No obstante, no fue posible calcular la probabilidad de crecimiento de cadena en los catalizadores que contienen mayor cantidad de potasio, por falta de actividad. Además, cabe destacar que las condiciones de reacción empleadas no son las mismas. En el presente trabajo se utiliza un gas de síntesis con relación H_2/CO 1, y en bibliografía utilizaron una relación de H_2/CO mayor. En el capítulo anterior (Capítulo 3), se vió que la relación H_2/CO del gas de síntesis influye considerablemente en la selectividad, y por tanto, en la probabilidad de crecimiento de cadena, aumentando el valor de alfa al disminuir la relación H_2/CO del gas de síntesis. Cabe la posibilidad de que, al obtener valores de alfa elevados por las condiciones de reacción, no se aprecie tanto el cambio en la probabilidad de crecimiento de cadena por la incorporación del potasio.

El objetivo de este trabajo era encontrar un catalizador que fuera capaz de realizar la reacción SFT y WGS de manera conjunta. La bibliografía sugiere que los óxidos de manganeso son activos para llevar a cabo la reacción WGS [27]. Además, la incorporación de un promotor como puede ser el platino mejora la actividad de estos catalizadores a menores temperaturas de reacción [27,16]. Asimismo, algunos autores afirman que la incorporación del manganeso aumenta la selectividad a C_{5+} , lo que puede ser interesante [36,37]. Por lo tanto, se pensó en incorporar un catalizador de óxido de manganeso promovido con platino al catalizador de referencia, con el objetivo de conseguir nuestro propósito. El trabajo se planteó en dos pasos, primero se estudió la incorporación del soporte para luego estudiar el efecto de la adición del platino. Sin embargo, debido a los resultados obtenidos en la incorporación del criptomelano, se decidió no abordar la adición del platino.

El óxido de manganeso escogido fue de tipo OMS-2 (criptomelano). Estos óxidos presentan superficie BET elevadas y una meso-macroporosidad que puede ser interesante en la SFT, ya que el aumento del diámetro de poro puede influir en la selectividad, favoreciendo la selectividad a C_{5+} al aumentar el diámetro de poro [38]. S. Suib y cols. [54] obtuvieron buenos resultados en la SFT utilizando catalizadores de cobalto soportados sobre criptomelano (OMS-2), lo que nos hizo pensar que podía ser una opción acertada. No obstante, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo revelan que, el criptomelano no es un catalizador WGS o soporte adecuado para el catalizador SFT, dado que contiene potasio, que afecta negativamente a los catalizadores SFT de cobalto.

Finalmente, y dado al papel negativo que juega el K en la SFT, cabe plantearse su eliminación del criptomelano. Diferentes autores han estudiado esta eliminación por intercambio iónico (tratamiento ácido), ya que se encuentra ocupando posiciones de intercambio en la estructura octaédrica del MnO_2 cuyo estado de oxidación es ligeramente menor de +4 [55,56]. Sin embargo, dichos estudios muestran que la sustitución progresiva del K^+ por H^+ conlleva una pérdida gradual de estabilidad térmica del criptomelano. La razón de este fenómeno es el papel estabilizador de la estructura túnel del criptomelano (túnel de 2×2 octaedro de MnO_2) que juega el K^+ cuyo tamaño atómico se ajusta perfectamente al tamaño de dichos túneles (0,46 x 0,46 nm). Así pues, el K juega un papel de plantilla alrededor de la que se estabiliza la estructura del criptomelano y la sustitución de H^+ produce el colapso de dicha estructura.

4.3. Incorporación del CuZnAl

En este apartado se estudia el efecto de la incorporación del catalizador CuZnAl por mezcla física al catalizador de referencia de la SFT, el $\text{CoRe/Al}_2\text{O}_3$. Para ello, se utilizaron dos catalizadores CuZnAl sintetizados por distintos métodos.

- *Síntesis del CuZnAl por co-precipitación:* la preparación del CuZnAl se realizó por co-precipitación utilizando Na_2CO_3 como agente precipitante (véase Capítulo 2.2.2.2).
- *Síntesis del CuZnAl por precipitación homogénea:* la preparación del CuZnAl por precipitación homogénea, se llevó a cabo empleando la descomposición térmica de la urea (NH_2CONH_2) para producir la precipitación (véase Capítulo 2.2.2.2), evitando así la utilización de metales alcalinos en la preparación del catalizador.

A continuación, se detalla la nomenclatura utilizada para referirse a las diferentes muestras preparadas (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Nomenclatura de los catalizadores empleados en este apartado.

Nomenclatura	Método de preparación de la mezcla de los catalizadores			Método de preparación del CuZnAl			
	Método de preparación	CoRe/Al ₂ O ₃ (p%)	CuZnAl (p%)	Método de síntesis	CuO (p%)	ZnO (p%)	Al ₂ O ₃ (p%)
CuZnAl_CP	-	-	-	Co-precipitación	33,3	33,3	33,3
CuZnAl_PH	-	-	-	Precipitación homogénea	52,0	10,3	37,7
MF_CP_82-18	Mezcla física	82	18	Co-precipitación	33,3	33,3	33,3
MF_CP_50-50	Mezcla física	50	50	Co-precipitación	33,3	33,3	33,3
MF_PH_66-33	Mezcla física	66,6	33,3	Precipitación homogénea	52,0	10,3	37,7

4.3.1. Caracterización de los catalizadores

En este apartado se caracterizan los catalizadores CuZnAl, por distintas técnicas como adsorción de N₂, difracción de Rayos X, TPR, quimisorción de H₂, SEM y cromatografía frontal reactiva de N₂O.

4.3.1.1. Adsorción de N₂

Las propiedades texturales de los dos catalizadores CuZnAl se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18 y la Tabla 4.9. El catalizador sintetizado por co-precipitación (CuZnAl_CP) presenta mayor superficie BET y mayor volumen de poro que el sintetizado por precipitación homogénea CuZnAl_PH (Tabla 4.9). Aunque la distribución de tamaño poros de los dos catalizadores es similar, el máximo de la distribución de poros del catalizador CuZnAl_PH se encuentra a tamaño de poros ligeramente mayor (Figura 4.18).

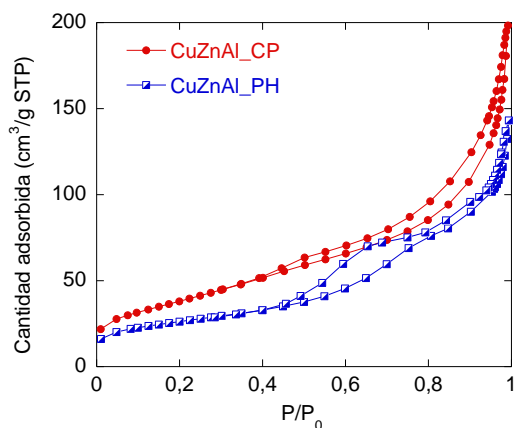


Figura 4.17. Isoterma de adsorción del CuZnAl_CP y CuZnAl_PH.

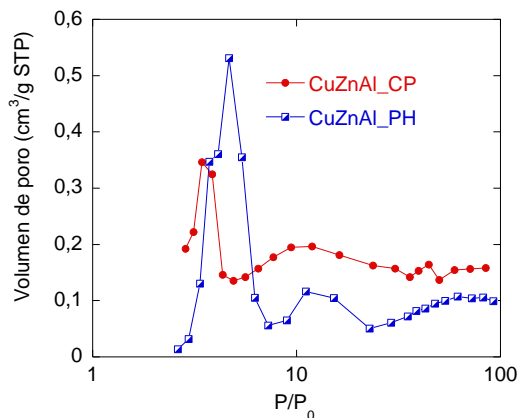


Figura 4.18. Distribución de tamaño de poros del CuZnAl_CP y CuZnAl_PH.

Tabla 4.9. Propiedades texturales del CuZnAl_CP y CuZnAl_PH.

Muestra	Reducción (h)	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
CuZnAl_CP	-	140	0,31	8,8
CuZnAl_PH	-	91,2	0,22	9,7
CuZnAl_PH	2	83,1	0,21	10,0
CuZnAl_PH	10	76,2	0,21	11,0

Por otro lado, en las Figuras 4.19 y 4.20 y la Tabla 4.9, se analizan las propiedades texturales del catalizador sintetizado con urea, tras diferentes tiempos de reducción a 350 °C (temperatura de reducción de SFT). Aunque las isotermas de adsorción son parecidas, la superficie BET del catalizador reducido durante 2 h es ligeramente menor que la muestra sin reducir, disminuyéndose aún más al reducirlo durante 10 h (Tabla 4.9), pero la distribución de tamaño de poros de los catalizadores es similar (Figura 4.20). No obstante, los poros de

5 nm se desplazan ligeramente hacia poros mayores, y los poros de 12 nm desaparecen al reducirlo (Figura 4.20).

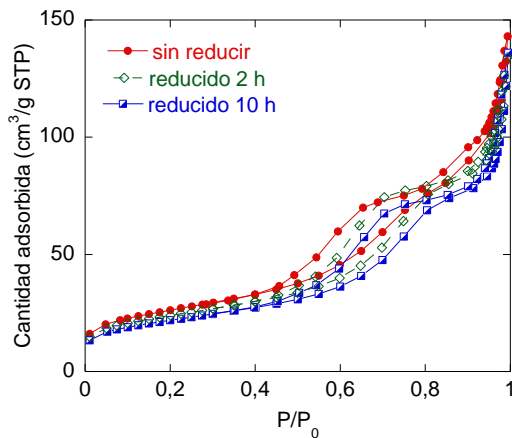


Figura 4.19. Isotherma de adsorción del CuZnAl_PH sin reducir, reducido durante 2 h y reducido durante 10 h.

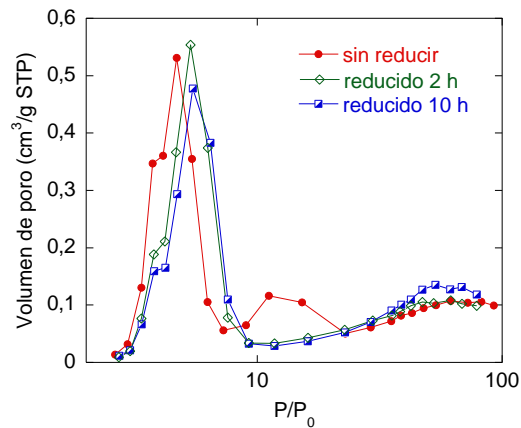


Figura 4.20. Distribución del tamaño de poros del CuZnAl_PH sin reducir, reducido durante 2 h y reducido durante 10 h.

4.3.1.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las Figuras 4.21 y 4.22 indican, que en los dos casos los precursores que se forman son distintos. Por el método de co-precipitación se obtiene hidrotalcita, en cambio, por precipitación homogénea se obtiene auricalcita y malaquita mayoritariamente, entre otros precursores. La formación de los distintos precursores es razonable teniendo en cuenta que se cambia el método de síntesis y la proporción de las sales precursoras (Tabla 4.8). Una vez calcinada el sólido precursor que se obtiene en la síntesis, se obtienen los óxidos mixtos correspondientes. En el difractograma del catalizador preparado por el método de co-precipitación, se aprecian óxidos de zinc y cobre (Figura 4.21). En cambio, en el difractograma del sólido obtenido por precipitación homogénea muestra mayoritariamente la presencia de óxido de cobre, probablemente, debido a su mayor contenido en cobre y menor contenido en zinc (Figura 4.22).

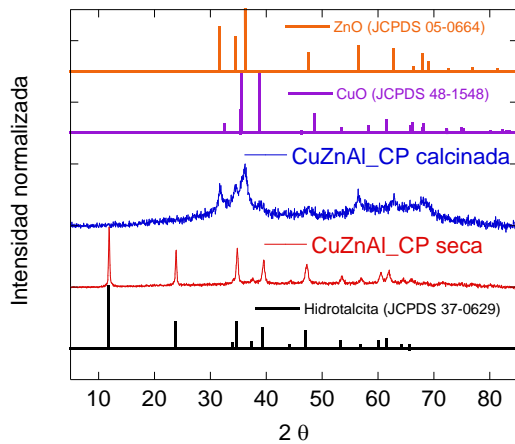


Figura 4.21. Difractograma de Rayos X de CuZnAl_CP.

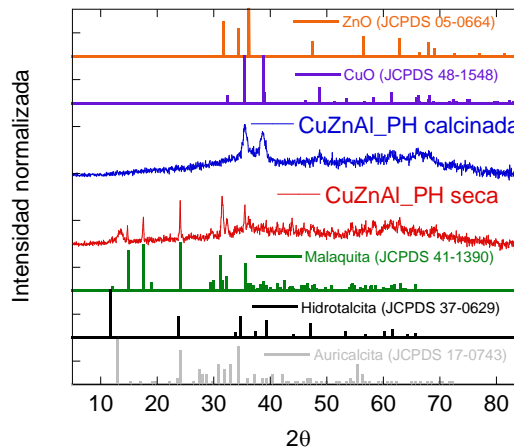


Figura 4.22. Difractograma de Rayos X de CuZnAl_PH.

El catalizador CuZnAl_PH se redujo durante 2 y 10 h, para estudiar el grado de sinterizado que sufre este catalizador durante la etapa de reducción. Los difractogramas indican que en la etapa de reducción se forma Cu metálico en los dos casos (Figura 4.23). Además, revela que, al incrementar el tiempo de reducción, el tamaño de cristal del cobre aumenta ligeramente (Tabla 4.10).

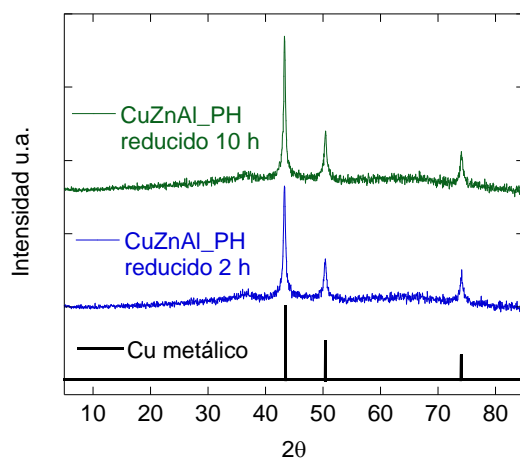


Figura 4.23. Difractograma de Rayos X de CuZnAl_PH reducido a 350 °C, durante 2 h y 10 h.

Tabla 4.10. Tamaño del cristal de cobre del CuZnAl_PH por difracción de Rayos X.

	d_{Cu} (nm)
CuZnAl_PH reducido 2h	16,7
CuZnAl_PH reducido 10 h	18,3

4.3.1.3. Quimisorción de H₂

La dispersión del cobalto se estudió mediante quimisorción de H₂, tanto para el CoRe/Al₂O₃ como para las mezclas físicas de los catalizadores (Tabla 4.11). Antes de realizar la quimisorción de las mezclas, hay que tener en cuenta la capacidad de quimisorber que tiene el cobre, dado que podría interferir en el análisis. Como muestra la Tabla 4.11, el catalizador CuZnAl tiene poca capacidad de quimisorber el H₂, puesto que el cobre al igual que el manganeso quimisorbe débilmente el H₂, es decir, la adsorción de H₂ del CuZnAl es muy pequeña (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Dispersión y tamaño de partícula del Co de distintos catalizadores mediante quimisorción de H₂.

Catalizador	Reducción (h)	Adsorción total (cm ³ /g STP)	D (%) total	Adsorción irreversible (cm ³ /g STP)	D (%) irreversible	% R	d _{Co} (nm)
CoRe/Al ₂ O ₃	10	3,14	8,2	1,39	3,6	79,9	9,3
MF_PH_66-33	10	3,12	8,1	1,45	3,8	-	-
MF_PH_66-33	2	2,69	7,0	0,87	2,3	-	-
CoRe/Al ₂ O ₃	2	2,68	7,0	0,86	2,2	73,4	10
CuZnAl	10	0,32	-	0,13	-	-	-

Reducción (h): Tiempo de reducción empleada en la etapa de reducción.

Adsorción total: Adsorción irreversible + adsorción reversible.

D (%): Dispersión del cobalto, calculado utilizando la adsorción total o la adsorción irreversible.

R (%): Grado de reducción del cobalto.

d_{Co} (nm): Tamaño de cristal de cobalto calculado mediante la adsorción total y el grado de reducción del cobalto.

Cuando se estudia la mezcla de los catalizadores por mezcla física, no se aprecia una diferencia significativa en la dispersión del cobalto (Tabla 4.11). Por lo tanto, no parece que se mejore la reducibilidad del cobalto por la incorporación del catalizador CuZnAl. Sin embargo, se observa que la dispersión del cobalto en el catalizador de referencia (CoRe/Al₂O₃) aumenta al incrementar el tiempo de reducción de 2 a 10 h.

4.3.1.4. Cromatografía frontal reactiva de N₂O

Esta técnica nos permite medir la superficie metálica del cobre presente en el catalizador. Este estudio se realizó con el CuZnAl_PH, reduciéndolo durante 2 y 10 h (Tabla 4.12). Los resultados revelan, que la superficie metálica del cobre disminuye considerablemente al aumentar el tiempo de reducción de 2 a 10 h.

Tabla 4.12. Resultados de dispersión y superficie metálica del Cu por cromatografía frontal reactiva de N₂O.

Catalizador	Reducción (h)	Cantidad de N ₂ producido		D (%)	S _{Cu} (m ² /g _{Cu})
		(cm ³ /g STP)			
CuZnAl_PH	2	1,42		1,9	12,5
CuZnAl_PH	10	0,95		1,3	8,4

4.3.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 4.24 se representan los perfiles de TPR de los catalizadores CuZnAl y el patrón de CuO (Sigma Aldrich, 99,99%). Los dos catalizadores CuZnAl exhiben un pico de reducción a ~330 °C, el cual coincide con el pico del CuO. Además de dicho pico, los catalizadores CuZnAl revelan un pico a menor temperatura ~ 220 °C, el cual probablemente sea debido a la mejor reducibilidad que presenta el cobre por la presencia del zinc [57,58,59]. En todos los casos la reducibilidad del cobre es del ~99 ± 3 %.

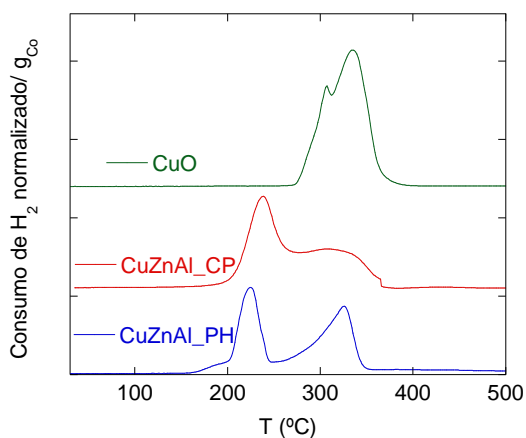


Figura 4.24. TPR de los catalizadores CuZnAl y CuO, normalizados en función de la cantidad de Cu.

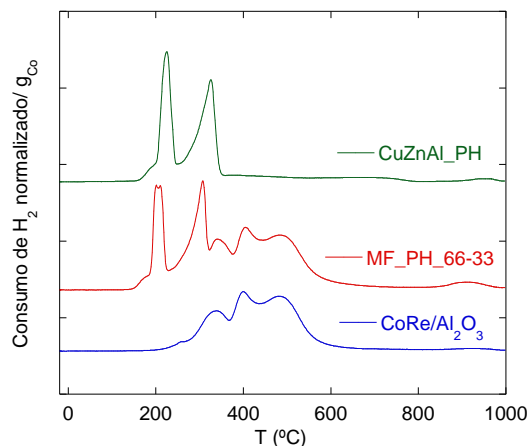


Figura 4.25. TPR del catalizador CoRe/Al₂O₃, CuZnAl y mezcla física de los dos catalizadores.

Con el objetivo de estudiar si la incorporación del cobre puede mejorar la reducibilidad del cobalto, puesto que el cobre tiene la capacidad de realizar spillover [60,61,62], se analizó la mezcla de los catalizadores por TPR. En la Figura 4.25, no se aprecia un desplazamiento de los picos del cobalto por la incorporación del catalizador CuZnAl, y tampoco un aumento de consumo de H₂ en la mezcla física de los catalizadores. Con lo cual, parece que la incorporación del CuZnAl no altera la reducibilidad del catalizador CoRe/Al₂O₃.

4.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica se estudió el cambio de la morfología del CuZnAl_PH y del CuZnAl_CP por el proceso de calcinación (Figura 4.26). Previa a la calcinación se aprecian pequeñas placas entre otras estructuras, que desaparecen después de la calcinación formando un compuesto con morfología granular (Figura 4.26 A y B). Este cambio es acorde con la transformación de la mezcla de los precursores (auricalcita, malaquita, etc. [63]) a óxidos mixtos o mezclas de óxidos que se ha visto por DRX y en bibliografía [64,65]. En el caso de CuZnAl_CP también se observa un ligero cambio en la morfología con la calcinación (Figura 4.26 C y D)

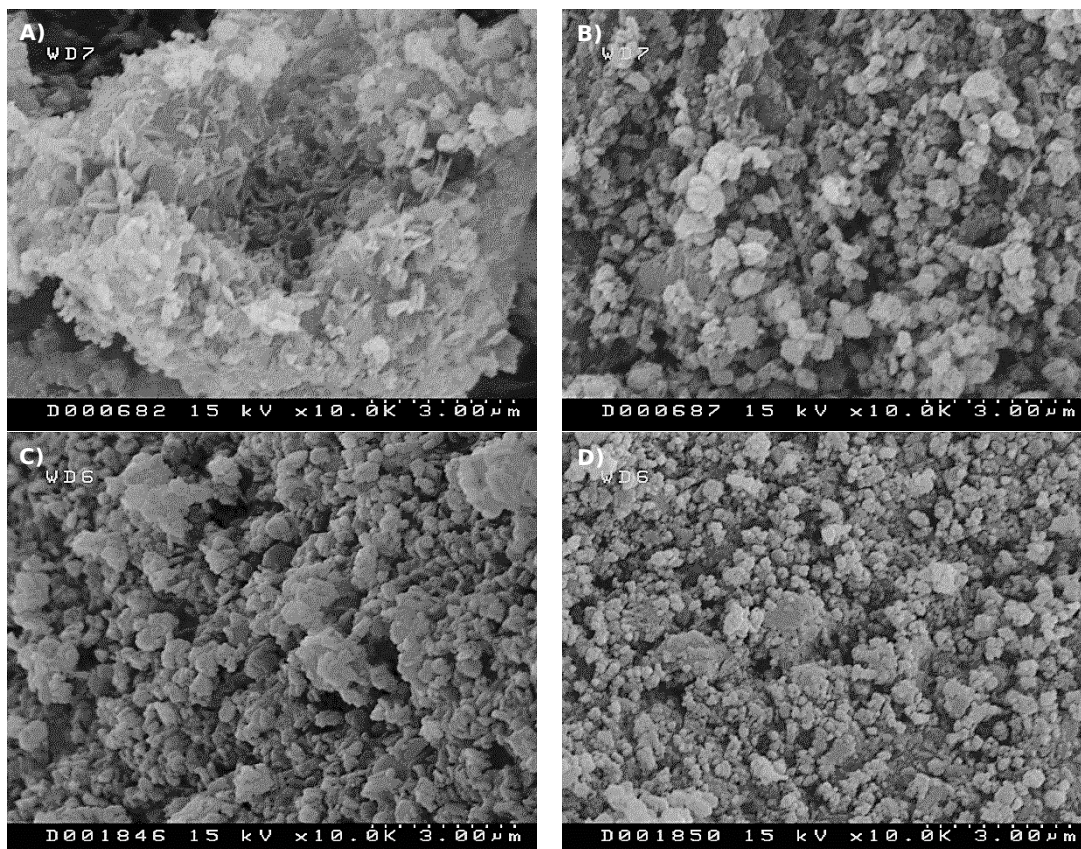


Figura 4.26. Imagen del CuZnAl_PH A) sin calcinar y B) calcinado y del CuZnAl_CP C) sin calcinar y D) calcinado.

4.3.2. Actividad catalítica

Antes de estudiar la actividad de la mezcla de catalizadores, los catalizadores CuZnAl fueron testados en la reacción WGS (Figura 4.27 y 4.28). Este test de actividad se realizó en el laboratorio del Prof. Jose Antonio Odriozola (Universidad de Sevilla). Los resultados desvelan que los dos catalizadores son activos para la reacción WGS, incluso a muy baja temperatura (Figura 4.27). El CuZnAl_PH presenta conversiones mayores que el CuZnAl_CP a baja temperatura, lo que es esperable teniendo en cuenta que la proporción de cobre es mayor en dicho catalizador (Tabla 4.8). Por otra parte, también se confirmó que los catalizadores son activos en las condiciones de reacción de la SFT, dado que son unas condiciones poco favorables comparando con las condiciones utilizadas normalmente para la reacción WGS (Figura 4.28).

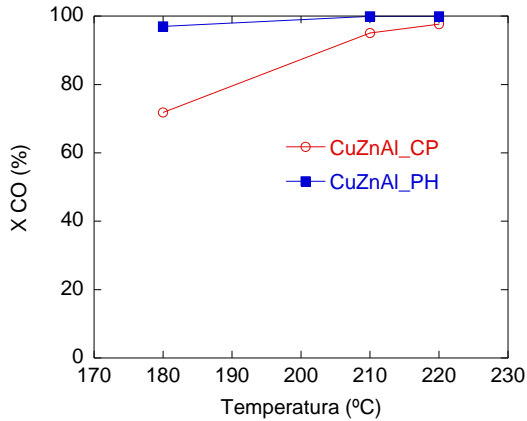


Figura 4.27. Actividad WGS de CuZnAl a condiciones típicas de WGS. Condiciones: $T_{\text{reducción}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h, $\text{WHSV} = 6 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2) = (4/0/30/66)$

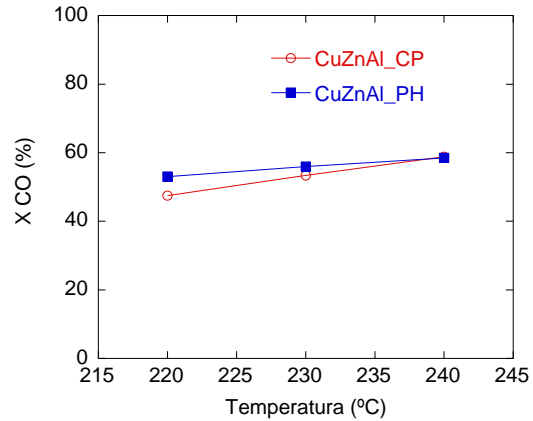


Figura 4.28. Actividad WGS de CuZnAl a condiciones similares a la SFT. Condiciones: $T_{\text{reducción}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h, $\text{WHSV} = 6 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2) = (19/12/12/58)$

Una vez confirmado que los catalizadores son activos para la WGS, se estudió el efecto de la cantidad de CuZnAl en el catalizador $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la SFT. Cabe destacar que en todos los ensayos realizados se incorpora la misma cantidad del catalizador SFT, es decir, la cantidad de $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se mantiene constante y el CuZnAl se considera un diluyente. Los resultados catalíticos revelan que, la mezcla del catalizador MF_CP, presenta una actividad menor respecto a la de la referencia, disminuyendo conforme aumenta la cantidad de CuZnAl_CP (Figura 4.29).

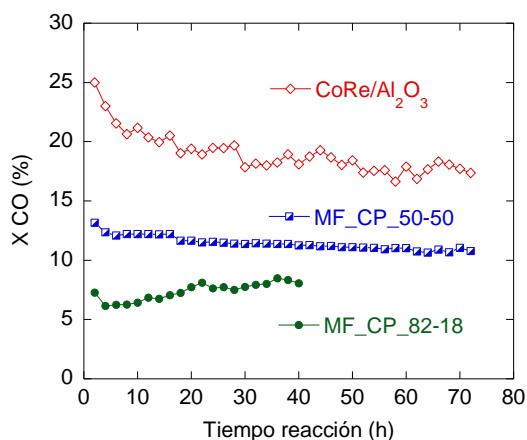


Figura 4.29. Actividad catalítica de CoRe/Al₂O₃, MF_CP_82-18 y MF_CP_50-50. Condiciones: Reducción: (350 °C, 10 h). Reacción: 220 °C, WHSV = 6,6 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂)=30/30/40.

Tabla 4.13. Selectividades de CoRe/Al₂O₃, MF_CP_82-18 y MF_CP_50-50 (%X CO ~ 10).

	S CO ₂ (%)	S CH ₄ (%)	S C ₅₊ (%)
CoRe/Al₂O₃ *	0,8	4,6	86
MF_CP_82-18	1,8	4	87
MF_CP_50-50	1,4	5	84

* En esta reacción la WHSV utilizada fue de 13,2 L·N/g_{cat}·h, en el resto de las reacciones la WHSV empleada fue de 6,6 L·N/g_{cat}·h.

En cuanto a la selectividad, cabe mencionar que, la comparación de las selectividades se realizó a una misma conversión variando el tiempo espacial, dado que la selectividad varía con la conversión como se ha mencionado con anterioridad (Capítulo 3). Los valores de selectividad revelan que, la incorporación del CuZnAl_CP aumenta la selectividad a CO₂, no observándose una tendencia clara al aumentar la cantidad de CuZnAl_CP (Tabla 4.13). En la selectividad a CH₄ y a C₅₊ tampoco se percibe una tendencia con el incremento del catalizador WGS.

Por otro lado, al incorporar el catalizador MF_PH_66-33 no se aprecia un efecto negativo en la actividad del catalizador SFT, al reducir la mezcla de los catalizadores durante 10 h a 350 °C (Figura 4.30). Sin embargo, tampoco se percibe ninguna mejoría por su incorporación, ni en la actividad ni en la selectividad.

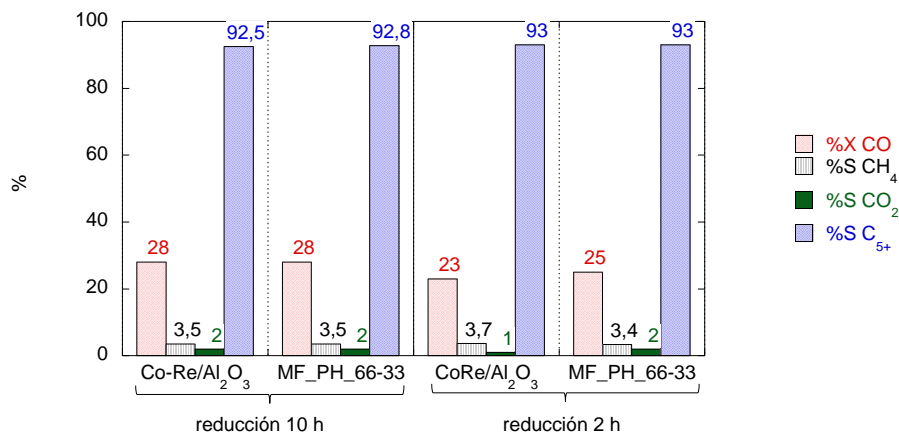


Figura 4.30. Actividad catalítica y selectividad del catalizador CoRe/Al₂O₃ y de la mezcla de catalizadores de CoRe/Al₂O₃ y CuZnAl por mezcla física. Condiciones: Reducción (350 °C, 10 o 2 h). Reacción: 220 °C, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40, t = 80 h.

Se realizó otro test de actividad, pero en este caso reduciendo la mezcla de los catalizadores CuZnAl_PH_66-33 solo durante 2 h, con el fin de comprobar si la falta de actividad se debe al sinterizado del cobre que pueda ocurrir durante la etapa de reducción. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 4.30, donde se percibe un ligero aumento de la selectividad a CO₂ y de la conversión, al comparar con los resultados obtenidos con el catalizador SFT reducido en las mismas condiciones. Sin embargo, al inicio de la reacción se observa un aumento considerable de la selectividad a CO₂, que va disminuyéndose a lo largo de la reacción (Figura 4.31). Cabe destacar que el catalizador CoRe/Al₂O₃ presenta conversiones menores al reducirlo solo durante 2 h (Figura 4.30). No obstante, las selectividades se mantienen prácticamente estables, a excepción de la selectividad a CO₂, que disminuye al reducirlo solo durante 2 h.

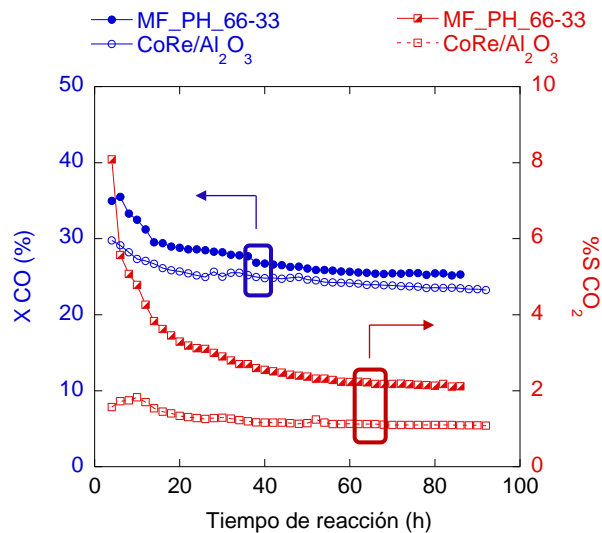


Figura 4.31. Disminución de la selectividad a CO₂ a lo largo de la reacción. Condiciones: Reducción (350 °C, 2 h). Reacción (220 °C, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40).

4.3.3. Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que, los catalizadores CuZnAl preparados son muy activos para realizar la reacción WGS a baja temperatura (Figuras 4.27 y 4.28). No obstante, el catalizador CuZnAl_{PH} presenta mayores conversiones que el CuZnAl_{CP}. Esta tendencia se puede explicar con el contenido en cobre que tienen los catalizadores, dado que el catalizador sintetizado por el método de urea contiene una cantidad mayor de cobre (Tabla 4.8), que es el metal activo en la reacción de WGS [66,67,68].

Por otro lado, se estudió la actividad WGS de los catalizadores en las condiciones de reacción empleadas para la SFT, obteniendo una disminución del 50 % en la actividad, al cambiar las condiciones de reacción (Figuras 4.27 y 4.28). Dicha disminución de la actividad es esperable, puesto que la reacción WGS es un equilibrio, y la presencia de un producto y disminución de la proporción de los reactivos, provoca una disminución en la conversión del

CO [69]. No obstante, los resultados sugieren que puede ser un catalizador WGS interesante para que opere junto el catalizador SFT de cobalto [29].

Inicialmente, se estudió la actividad de la mezcla de los catalizadores, variando la cantidad de CuZnAl_CP (MF_CP_82-18 y MF_CP_50-50) (Figura 4.29). Parece ser que el catalizador SFT es menos activo al incorporar el catalizador CuZnAl_CP, siendo menor la actividad con la mezcla que contiene más cantidad de CuZnAl_CP, una tendencia muy similar a la observada con el criptomelano (Figura 4.12). Cabe destacar que el catalizador CuZnAl_CP fue sintetizado empleando Na_2CO_3 como agente precipitante, por lo que se lavó meticulosamente hasta que el agua filtrada diera una conductividad muy similar a la del agua destilada, para confirmar que se elimina todo el sodio durante el lavado. Sin embargo, los resultados catalíticos estarían de acuerdo con que el catalizador contenga trazas de sodio, y que este sea la causa de la desactivación del cobalto [47,48,49]. Para confirmar que realmente la menor actividad del catalizador se debe a la presencia de trazas de sodio, se realizó la misma operación, pero utilizando un catalizador CuZnAl donde no se utilizó ningún metal alcalino en su preparación, el CuZnAl_PH. La Figura 4.30 muestra los resultados obtenidos durante el test catalítico, donde se observa que la presencia del CuZnAl no desactiva el catalizador de referencia. Por lo tanto, se podría pensar que la menor actividad que presentan los catalizadores se debe a la cantidad de sodio que contiene el CuZnAl_CP.

No obstante, aunque el catalizador CuZnAl_PH no desactive el catalizador de referencia, tampoco se aprecia una mejoría por su incorporación, y tampoco aumenta la selectividad a CO_2 (Figura 4.30). El aumento de la selectividad a CO_2 , indica que el catalizador está realizando la reacción WGS, de manera que, nuestros resultados sugieren que el CuZnAl_PH no parece muy activo para la reacción WGS durante la SFT. Cabe destacar que, las condiciones de reducción empleadas para estudiar la actividad WGS y para la SFT no son las mismas (condiciones reducción WGS: 350 °C, 1 h, condiciones reducción SFT: 350 °C, 2 o 10 h). Por lo tanto, es posible que las condiciones de reducción utilizadas para reducir la mezcla de catalizadores (350 °C, 10 h), condiciones necesarias para reducir el catalizador SFT de cobalto, sean muy severas para el cobre, debido a que el cobre es muy sensible al sinterizado a partir 300 °C [11,12,13].

Para comprobar si el cobre es capaz de soportar las condiciones de reducción empleadas para la mezcla de los catalizadores, se realizó otro test catalítico. En este caso, la mezcla de los catalizadores se redujo a 350 °C, pero solo durante 2 h. El catalizador CoRe/Al₂O₃ necesita 350 °C para reducirse, es por eso que no se disminuyó la temperatura reducción, y se disminuyó el tiempo de reducción (Figura 4.25). La Tabla 4.11 indica que, el catalizador de referencia se reduce menos al reducirlo solo durante 2 h, dado que presenta una conversión inferior a la obtenida reduciéndolo durante 10 h (Figura 4.30). Esto mismo se confirma por quimisorción de H₂, puesto que el catalizador reducido durante 2 h, presenta una dispersión del cobalto y grado de reducción menor que la reducida durante 10 h (Tabla 4.11). Por otro lado, si se compara el resultado obtenido con la mezcla de los catalizadores respecto a la referencia reducida durante 2 h, se observa que la conversión y la selectividad a CO₂ aumentan ligeramente (Figura 4.31). Esta ligera diferencia puede ser a causa de dos motivos: uno, que la presencia de CuZnAl mejore la reducibilidad del cobalto, ya que el cobre tiene la capacidad de realizar spillover [60,61,62], o que el CuZnAl realice la reacción WGS, y que ese hidrógeno producido mejore la actividad.

Con el fin estudiar si la reducibilidad del cobalto se mejora al incorporar el catalizador CuZnAl, se realizaron perfiles de TPR y análisis de quimisorción de H₂ de la mezcla de los catalizadores. El perfil de TPR revela que no hay una mejora aparente de la reducibilidad del cobalto al incorporar el CuZnAl (Figura 4.25). Además, la dispersión del cobalto no varía por la incorporación del CuZnAl (Tabla 4.11). Es probable que el contacto por mezcla física no sea suficiente para observar el efecto spillover que tenga el cobre, puesto que A.M. Hilmen et al. [70] tampoco observaron el efecto promotor del Re sobre el catalizador de Co al realizar la mezcla física de Re/Al₂O₃ y Co/Al₂O₃. No obstante, P. Baeza et al. [71], observaron que el H₂ spillover puede viajar varios milímetros entre dos lechos separados por Al₂O₃ y SiO₂, no observándose dicho efecto al separar los lechos con SiC. Estos autores sugieren que, el H₂ migra a través de la superficie de Al₂O₃ y SiO₂. Teniendo en cuenta que la mezcla de los catalizadores consta mayoritariamente de Al₂O₃, se podría esperar una mejora de la reducibilidad del cobalto por la incorporación del cobre. Sin embargo, cabe también la posibilidad de que, el renio presente en el catalizador de cobalto, sea suficiente para promover la reducibilidad del catalizador, y que la incorporación de otro metal capaz de

realizar spillover no mejore más la reducibilidad del cobalto, no apreciándose una mejoría por la adición del cobre.

Por consiguiente, parece que esa ligera mejora de la selectividad a CO₂ se debe a la actividad WGS que presenta el catalizador CuZnAl. Cuando la reacción se estabiliza la actividad WGS del catalizador es muy pequeña. Sin embargo, al inicio de la reacción se observa que la selectividad a CO₂ aumenta considerablemente, disminuyendo dicha actividad a lo largo de la reacción (Figura 4.31). Por lo tanto, parece que el catalizador CuZnAl_PH se desactiva durante la etapa de reducción de 10 h, y también a lo largo de la reacción al reducirlo solo durante 2 h. La posible causa de la desactivación puede ser el sinterizado del cobre, ya que por las técnicas de caracterización empleadas se observa una disminución de la superficie metálica del cobre y de la superficie específica, y aumento del tamaño del cristal de cobre (Tablas 4.9, 4.10 y 4.12 y Figura 4.23).

La bibliografía demuestra que los catalizadores CuZnAl son unos catalizadores muy activos para llevar a cabo la reacción WGS a baja temperatura, lo que nos hizo pensar que podía ser un catalizador adecuado para operar junto con el catalizador SFT (CoRe/Al₂O₃). Algunos autores estudiaron el efecto de la incorporación del CuZnAl al catalizador CoRe/Al₂O₃, obteniendo unos resultados contradictorios entre ellos. Chanenchuk et al. [29] consiguieron mejorar la productividad a hidrocarburos al incorporar el catalizador CuZnAl al catalizador SFT, mientras que Lualdi et al. [32], no consiguieron dicho efecto positivo al incorporar el catalizador CuZnAl. De hecho, en vez de mejorar la productividad a hidrocarburos, observaron una disminución de la misma al incorporar el catalizador WGS, atribuyendo dicho efecto al consumo de agua producido por el catalizador de Cu. Estos autores sugieren que el agua mejora la cinética de la reacción.

Nuestros resultados revelan que, el catalizador CuZnAl no es un catalizador adecuado para operar junto con el catalizador CoRe/Al₂O₃, debido al desacuerdo entre las condiciones de activación y de funcionamiento estable de ambos catalizadores. En efecto, al utilizar las condiciones de reducción necesarias para reducir el catalizador SFT (350 °C, 10 h), el CuZnAl se desactiva, puesto que el cobre es muy sensible al sinterizado como se ha mencionado previamente y no soporta dichas condiciones. Asimismo, al utilizar unas condiciones menos severas para reducir la mezcla de catalizadores, lo que conlleva

inevitablemente a una actividad menor del catalizador SFT que se reduce parcialmente, el CuZnAl muestra una actividad a tiempo cero para WGS significativa que se manifiesta en una alta selectividad inicial a CO₂. Sin embargo, las condiciones de reacción son demasiado severas para el Cu, observándose una caída de la selectividad a CO₂, del 8 % inicial a poco más de 2 % al cabo de 60 horas.

Con el estudio realizado en este apartado, se puede concluir que, el CuZnAl no parece un catalizador WGS adecuado para operar junto con el CoRe/Al₂O₃, dado que se sinteriza al utilizar las condiciones de reducción adecuadas para el catalizador SFT, e incluso durante el desarrollo normal de la reacción de SFT.

4.4. Incorporación del Pt/CeO₂

En este apartado se estudia la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ al catalizador de referencia, CoRe/Al₂O₃. Previamente, se sintetizó el soporte (CeO₂), se impregnó con 1 % de Pt mediante impregnación a volumen de poro, y se calcinó a diferentes temperaturas (300 - 750 °C). Después, se estudió la incorporación del Pt/CeO₂ al catalizador de referencia (CoRe/Al₂O₃) por dos métodos distintos:

- *Mezcla física:* se realizó la mezcla de CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ o CeO₂ en distintas proporciones.
- *Incorporación del Pt/CeO₂ durante el método de preparación "todo en uno":* en la preparación del catalizador de referencia se incorporó el catalizador Pt/CeO₂ previamente preparada, junto con el nitrato de cobalto, el óxido de renio y la alúmina.

A continuación, se detalla la nomenclatura utilizada para referirse a los distintos catalizadores utilizados en este apartado (Tabla 4.14).

Tabla 4.14. Nomenclatura de los catalizadores empleados en este apartado.

Nomenclatura	Método de preparación	CoRe/Al ₂ O ₃ (p%)	Pt/CeO ₂ (p%)	Co ^a (p%)	Re ^a (p%)	Al ₂ O ₃ ^a (p%)	AL2O ^a (p%)
MF_66-33_T*	Mezcla física	66	33	-	-	-	-
MF_50-50_T*	Mezcla física	50	50	-	-	-	-
MF_33-66_T*	Mezcla física	33	66	-	-	-	-
MF_66-33_CeO ₂	Mezcla física	66	33 (sin Pt)	-	-	-	-
MF_50-50_CeO ₂	Mezcla física	50	50 (sin Pt)	-	-	-	-
TU_66-33_T*	Todo en uno	-	33	20	0,05	76	4
TU_50-50_T*	Todo en uno	-	50	20	0,05	76	4
TU_25-75_T*	Todo en uno	-	75	20	0,05	76	4
Pt ^b /CeO ₂ _T*	Impregnación a volumen de poro	-	-	-	-	-	-
CoRe/Al ₂ O ₃	Todo en uno	-	-	20	0,05	76	4

T*: Temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO₂ que varía entre 350 y 750 °C.

a: Porcentaje calculado respecto al catalizador CoRe/Al₂O₃, a estas cantidades se le añade la cantidad correspondiente del catalizador Pt/CeO₂.

b: El catalizador contiene un 1 % de Pt.

4.4.1. Caracterización de los catalizadores

En este apartado se caracterizan los catalizadores Pt/CeO₂ por distintas técnicas como adsorción de N₂, difracción de Rayos X, TPR, quimisorción de H₂ y CO y DRIFTS.

4.4.1.1. Adsorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores Pt/CeO₂ calcinados a diferentes temperaturas se muestran en las Figuras 4.32 y 4.33 y la Tabla 4.15. Todos los catalizadores presentan superficie específica y volumen de poro similares al soporte de CeO₂, indicando

que las propiedades texturales del CeO_2 no sufren ningún tipo de cambio en la preparación de los catalizadores, al variar la temperatura de calcinación (Tabla 4.15).

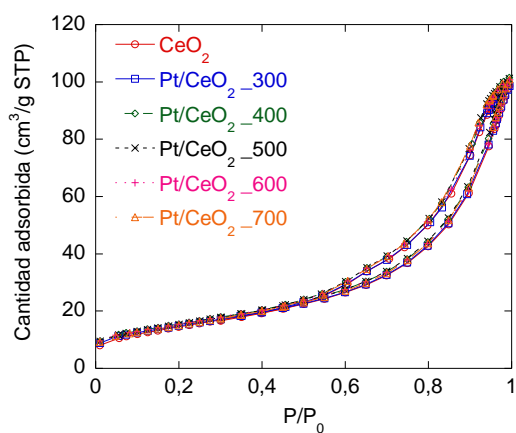


Figura 4.32. Isotherma de adsorción del soporte CeO_2 y de los catalizadores Pt/CeO_2 .

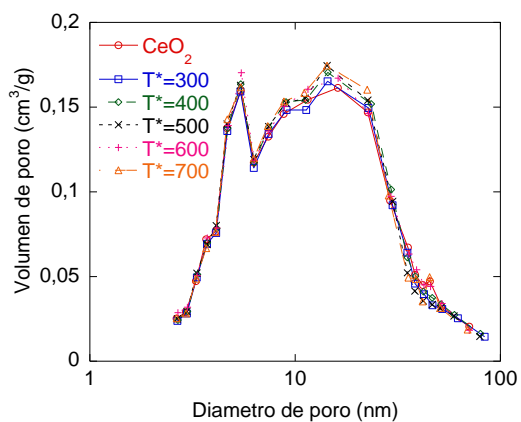


Figura 4.33. Distribución de tamaño de poros del soporte CeO_2 y de los catalizadores $\text{Pt/CeO}_2_{T^*}$.

Tabla 4.15. Propiedades texturales de los catalizadores Pt/CeO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Muestra	Superficie BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
CeO₂	53,6	0,153	11,4
Pt/CeO₂_300	53,6	0,152	11,4
Pt/CeO₂_350	53,7	0,152	11,4
Pt/CeO₂_400	55,9	0,157	11,2
Pt/CeO₂_450	55,1	0,154	11,2
Pt/CeO₂_500	55,6	0,156	11,2
Pt/CeO₂_550	54,5	0,156	11,4
Pt/CeO₂_600	55,9	0,156	11,1
Pt/CeO₂_650	54,9	0,156	11,4
Pt/CeO₂_700	54,6	0,156	11,4
Pt/CeO₂_750	50,3	0,148	11,8

Las propiedades texturales de la mezcla de catalizadores se presentan en las Figuras 4.34 y 4.35 y la Tabla 4.16. La Tabla 4.16 muestra que las propiedades texturales de la mezcla de los catalizadores preparados por mezcla física y por el método “todo en uno” dependen de la proporción de cada catalizador y no del método de preparación. Puesto que la mezcla de los catalizadores con la misma proporción presenta las mismas propiedades que la preparada por el método “todo en uno” (Tabla 4.16). Las propiedades texturales varían al cambiar la proporción de los catalizadores: la superficie BET de las mezclas disminuye al aumentar la cantidad de Pt/CeO₂ o CeO₂ añadida al catalizador, debido a la menor superficie específica que presenta el CeO₂. El volumen de poro de la mezcla de catalizadores también disminuye en función de la cantidad añadida de CeO₂ o Pt/CeO₂, al incrementar dicha cantidad, el volumen de poro del catalizador disminuye. Además, la distribución de tamaño de poros es similar para todos los catalizadores (Figura 4.35).

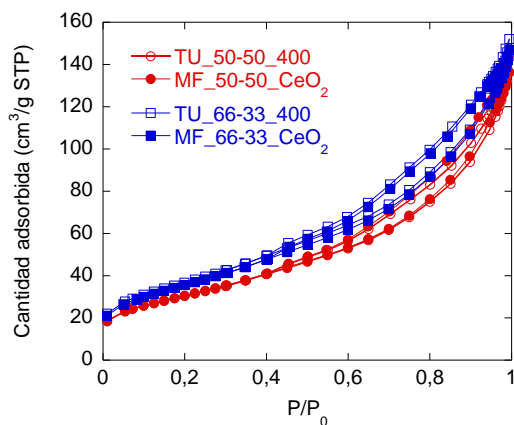


Figura 4.34. Isotherma de adsorción de la mezcla de los catalizadores $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/CeO_2 .

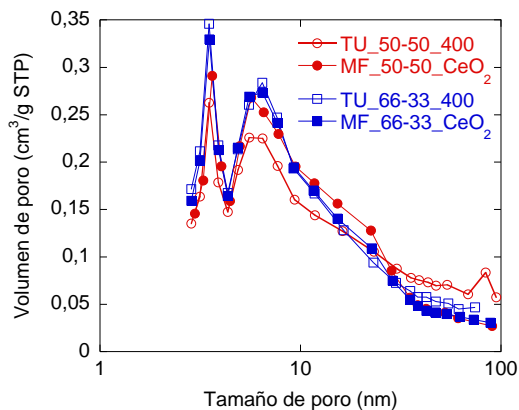


Figura 4.35. Distribución de tamaño de la mezcla de catalizadores $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/CeO_2 .

Tabla 4.16. Propiedades texturales de la mezcla de catalizadores $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/CeO_2 .

Muestra	Superficie BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro equivalente (nm)
CoRe/Al₂O₃	168	0,250	5,9
CeO₂	53,6	0,153	11,4
MF_66-33_CeO₂	128,5	0,227	7,1
MF_50-50_CeO₂	110,4	0,211	7,6
TU_66-33_400	132,8	0,235	7,1
TU_50-50_400	109,4	0,221	8,1
TU_25-75_400	80,4	0,186	9,3
TU_66-33_500	132,0	0,237	7,2
TU_66-33_600	130,1	0,236	7,3
TU_66-33_700	131,3	0,228	7,0

4.4.1.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de la Figura 4.36 indican la presencia del CeO₂ en todos los catalizadores Pt/CeO₂. Con el objetivo de estudiar si la temperatura de calcinación afecta al tamaño del cristal del CeO₂ en los catalizadores Pt/CeO₂, se calculó el tamaño por esta técnica. Esta técnica, no revela un incremento del tamaño de cristal al aumentar la temperatura de calcinación, obteniendo un tamaño del cristal de CeO₂ de entorno 7-9 nm en todos los casos sin una tendencia clara (Tabla 4.17).

Por otro lado, se estudió la variación del tamaño del cristal de platino en función de la temperatura de calcinación (Figuras 4.36 y 4.37). En la mayoría de los catalizadores no se aprecia la presencia de Pt (350 - 650 °C), parece que el tamaño del cristal es muy pequeño para ser detectado por esta técnica, sugiriendo que el Pt está bien disperso en el soporte. No obstante, al calcinar los catalizadores a 700 o 750 °C, en los difractogramas se aprecia la reflexión del Pt, esto implica que el platino se sinteriza a temperaturas elevadas (Figura 4.37). La estimación del cristal del Pt calculado por la ecuación de Scherrer se muestra en la Tabla 4.17.

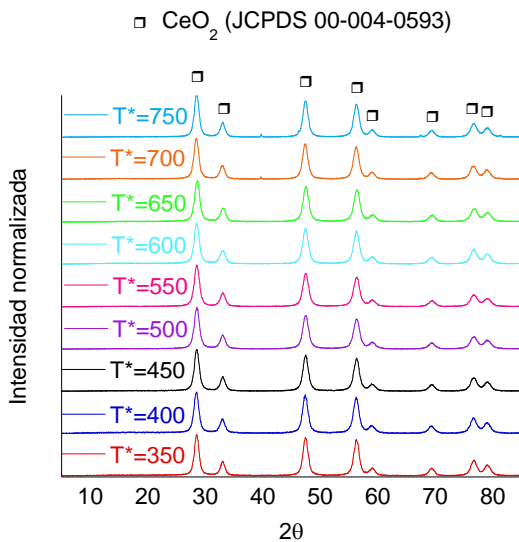


Figura 4.36. Difractograma de Rayos X de los catalizadores Pt/CeO₂_T*.

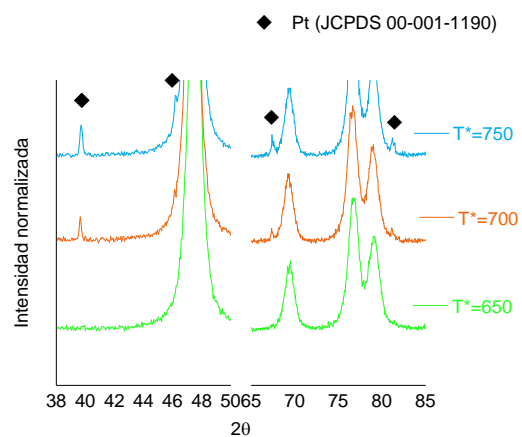


Figura 4.37. Difractograma de Rayos X de los catalizadores Pt/CeO₂_T* en la zona de las reflexiones del Pt.

Tabla 4.17. Tamaño de cristal de la CeO₂ y del Pt.

Catalizador	d CeO ₂ (nm)	d _{Pt} (nm)
CeO ₂	7,8	-
Pt/CeO ₂ _350	8,6	-
Pt/CeO ₂ _400	7,8	-
Pt/CeO ₂ _450	8,8	-
Pt/CeO ₂ _500	7,7	-
Pt/CeO ₂ _550	7,3	-
Pt/CeO ₂ _600	7,3	-
Pt/CeO ₂ _650	7,7	-
Pt/CeO ₂ _700	7,6	32
Pt/CeO ₂ _750	8,2	43

Por último, en las Figuras 4.38 y 4.39 se muestran los difractogramas de la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno” y mezcla física, con el objetivo de estudiar cómo afecta al tamaño del cristal de cobalto el método de preparación “todo en uno”.

La Figura 4.38 muestra los difractogramas de la mezcla de catalizadores con distinta proporción de Pt/CeO₂. Dichos difractogramas presentan reflexiones correspondientes al CoRe/Al₂O₃ y al CeO₂, siendo la intensidad de las reflexiones de cobalto más pequeñas para las mezclas que tienen menor cantidad de cobalto para los dos métodos de preparación, lo que es esperable, dado que su contribución en la mezcla de catalizadores es menor. Con el fin de comprobar si el tamaño del cristal de cobalto se ve afectada por el método de preparación, se calculó dicho tamaño aplicando la ecuación de Scherrer (Tabla 4.18). Los resultados muestran que, el tamaño de cristal de cobalto disminuye al incrementar la proporción del Pt/CeO₂ al 50 % en la mezcla. Además, esta disminución es más acusada al incorporar 75 % de Pt/CeO₂.

Por otro lado, en la Figura 4.39 se representan los DRX de la mezcla de catalizadores al 66-33 %, con el catalizador Pt/CeO₂ calcinado a distintas temperaturas. Dichos difractogramas revelan la presencia de CoRe/Al₂O₃ y CeO₂ en la mezcla de catalizadores, no observándose ninguna diferencia entre los distintos catalizadores por esta técnica.

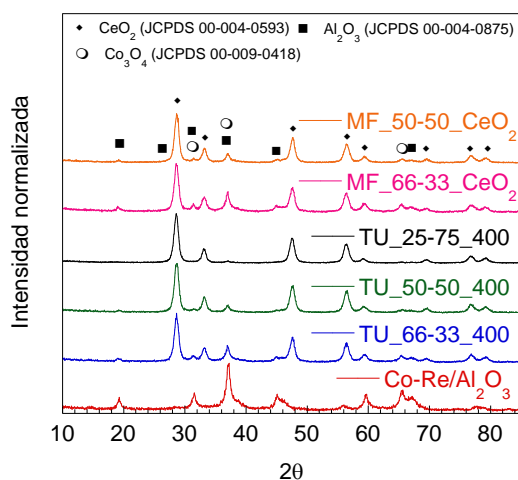


Figura 4.38. Difractograma de Rayos X de la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno” y mezcla física.

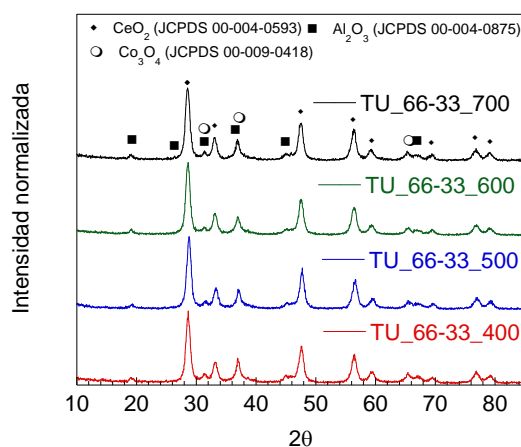


Figura 4.39. Difractogramas de Rayos X de la mezcla de los catalizadores preparados por el método “todo en uno”, con diferentes temperaturas de calcinación del Pt/CeO₂.

Tabla 4.18. Tamaño del cristal de Co₃O₄ en la mezcla de catalizadores.

Catalizador	d Co ₃ O ₄ (nm)
CoRe/Al ₂ O ₃	11,9
TU_66-33_400	12,1
TU_50-50_400	10,4
TU_25-75_400	4,8
MF_66-33_CeO ₂	11,9
MF_50-50_CeO ₂	12,2

4.4.1.3. Quimisorción de H₂ y CO

En este apartado se estudia la dispersión del platino por quimisorción de H₂ y CO en función de la temperatura de calcinación. Por otro lado, cabe mencionar que, no se estudió como afecta la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ a la reducibilidad del catalizador CoRe/Al₂O₃ por esta técnica, puesto que el catalizador Pt/CeO₂ quimisorbe H₂ y CO, e interfiere en el análisis.

El estudio del efecto de la temperatura de calcinación en el catalizador Pt/CeO₂, tanto por quimisorción de H₂ como por quimisorción de CO se muestra en las Figuras 4.40 y 4.41 y las Tablas 4.19 y 4.20. A pesar de que el valor del tamaño del cristal de platino calculado a partir de quimisorción de H₂ y CO no coinciden, se observa una misma tendencia por las dos técnicas. El tamaño del cristal de platino aumenta al incrementar la temperatura de calcinación, siendo este aumento más acusado con los catalizadores calcinados a 700 y 750 °C.

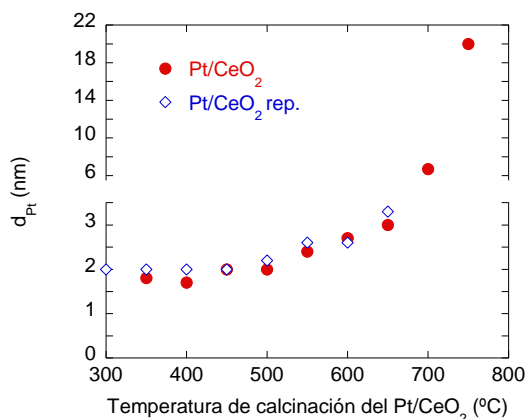


Figura 4.40. Tamaño del cristal del Pt por quimisorción de H₂ variando la temperatura de calcinación.

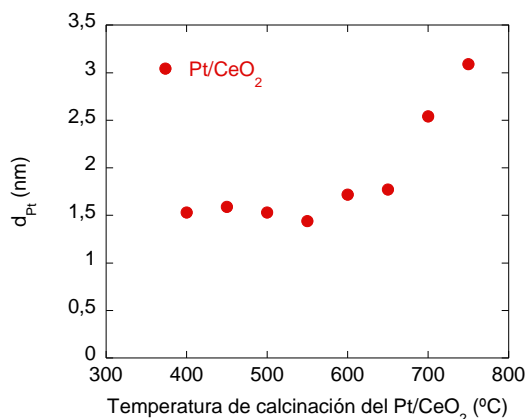


Figura 4.41. Tamaño del cristal del Pt por quimisorción de CO variando la temperatura de calcinación.

Tabla 4.19. Dispersión y tamaño de partícula del Pt de distintos catalizadores mediante quimisorción de H₂.

Catalizador	Adsorción H₂ total (cm³/g STP)	D (%) H₂ total	Adsorción H₂ irreversible (cm³/g STP)	D (%) H₂ irreversible	d_{Pt} (H₂) (nm)
Pt/CeO₂_300	0,47	81,3	0,32	56,7	2,0
Pt/CeO₂_350	0,47	81,6	0,32	55,2	2,0
Pt/CeO₂_400	0,46	79,8	0,32	55,9	2,0
Pt/CeO₂_450	0,47	81,1	0,32	55,0	2,1
Pt/CeO₂_500	0,46	80,2	0,30	51,9	2,2
Pt/CeO₂_550	0,40	69,6	0,25	44,1	2,6
Pt/CeO₂_600	0,38	65,9	0,25	42,8	2,6
Pt/CeO₂_650	0,30	53,0	0,20	34,2	3,3
Pt/CeO₂_700	0,14	24,4	0,10	16,9	6,6
Pt/CeO₂_750	0,05	8,4	0,03	5,7	19,8

Adsorción total = Adsorción irreversible + adsorción reversible

D(%): Dispersión del platino, calculado utilizando la adsorción irreversible.

d_{Pt}: Tamaño de cristal del platino calculado mediante la adsorción irreversible.

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

Tabla 4.20. Dispersión y tamaño de partícula del Pt de distintos catalizadores mediante quimisorción de CO.

Catalizador	Adsorción CO total (cm ³ /g STP)	D (%) CO total	Adsorción CO irreversible (cm ³ /g STP)	D (%) CO irreversible	d _{Pt} (CO) (nm)
Pt/CeO ₂ _400	1,20	104,2	0,92	80,3	1,4
Pt/CeO ₂ _450	1,06	92,1	0,82	71,1	1,6
Pt/CeO ₂ _500	1,14	98,9	0,85	74,0	1,5
Pt/CeO ₂ _550	1,18	102,5	0,90	78,5	1,4
Pt/CeO ₂ _600	1,02	89,1	0,76	65,7	1,6
Pt/CeO ₂ _650	1,00	86,5	0,73	63,8	1,8
Pt/CeO ₂ _700	0,71	61,9	0,51	44,5	2,5
Pt/CeO ₂ _750	0,63	55,0	36,6	0,42	3,1

Adsorción total = Adsorción irreversible + adsorción reversible

D(%): Dispersión del platino, calculado utilizando la adsorción irreversible.

d_{Pt}: Tamaño de cristal del platino calculado mediante la adsorción irreversible.

4.4.1.4. Dispersión del platino mediante DRIFTS

Para llevar a cabo el análisis, la muestra se reduce previamente en las mismas condiciones que antes del test catalítico. Luego, la muestra se desgasificó para limpiar la superficie de la muestra, y finalmente, se introdujeron los pulsos de CO a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.42 y 4.43. Por un lado, la Figura 4.43 muestra la integración de la banda ν (CO) en función de la cantidad de CO introducida. Por otro lado, en la Figura 4.42 se observa como la intensidad de la banda a 2035-2010 cm⁻¹, que corresponde al CO adsorbido linealmente sobre Pt, incrementa al aumentar la cantidad de CO incorporado. También se observan enlaces correspondientes al CO adsorbido de forma puente sobre Pt a 1820 cm⁻¹. No obstante, la contribución de dicha

banda es muy pequeña, pudiendo llegar a ser algo significativo cuando se alcanza la saturación. Por lo tanto, esto demuestra que la estequiometría entre el CO y el Pt es de 1:1.

La Figura 4.43 muestra la integración de la banda de CO en función de la cantidad de CO introducida. En dicha gráfica se observa un cambio de pendiente, el cual indica la saturación de la muestra, es decir, que en ese punto pasamos de la adsorción monocapa a multicapa. La dispersión de Pt obtenida mediante esta técnica es del 89 %, que está sobre estimado, puesto que el espectro IR revela la presencia de carbonatos. Dichos carbonatos se forman debido a la adsorción de CO sobre el CeO₂ (bandas a 1620 - 1200 cm⁻¹) [72].

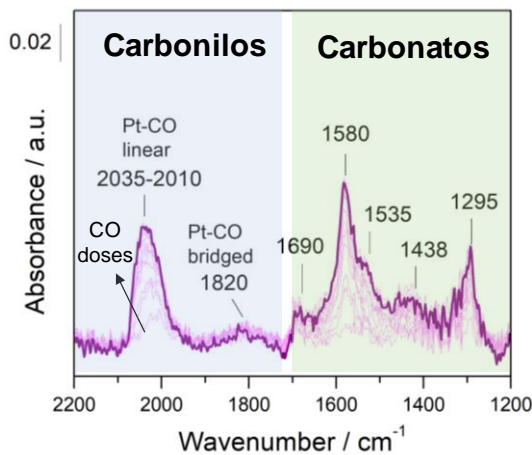


Figura 4.42. Diferencia de los espectros al incrementar la cantidad de CO por pulsos sobre el catalizador Pt/CeO₂_400 .

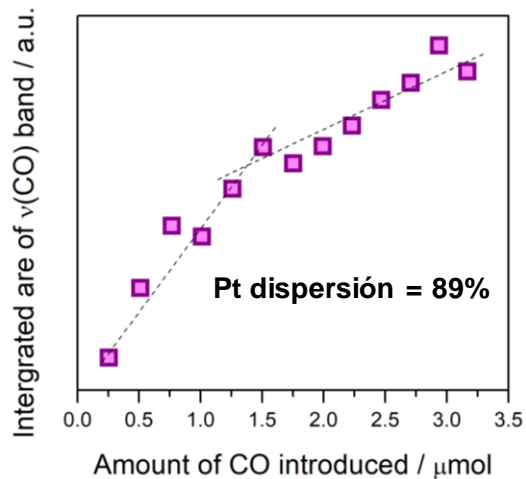


Figura 4.43. Integración de la banda de 2035 - 2010 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción lineal de CO sobre el Pt en función de la cantidad de CO introducida.

4.4.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 4.44 se representan los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/CeO₂ calcinados a diferentes temperaturas. Como se cita en bibliografía, los soportes de CeO₂ se caracterizan por presentar dos picos principales. Uno corresponde a la reducción del CeO₂ superficial (~ 500 °C), y la otra, a la reducción del CeO₂ "bulk" (~ 800 °C) [73]. La incorporación de un metal noble como el Pt, desplaza la temperatura de reducción del CeO₂

superficial a temperaturas menores, pero la temperatura de reducción del “bulk” se mantiene cerca de 800 °C [73].

En cuanto a la reducción del CeO₂ superficial no está muy claro a qué se debe cada pico, puesto que en dicha reducción pueden tener lugar diferentes fenómenos tales como la liberación de los carbonatos superficiales, reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y la formación de puentes OH [74,75].

Los perfiles de TPR obtenidos en este trabajo muestran numerosos picos entre 100 y 400 °C, que están relacionados con la reducción de Pt y del CeO₂ (Figura 4.44). Panagiotopoulou et al. [76], mencionan que los picos que aparecen a baja temperatura (< 150 °C) son debidos a las especies de PtO_x formadas en la etapa de oxidación. Los picos que aparecen a ~ 200 °C los atribuyen a la reducción del CeO₂ que está alrededor de los cristales de Pt, y los picos que aparecen a ~ 400 °C los atribuyen a la reducción del CeO₂ superficial promovida por el Pt.

Por lo tanto, los catalizadores utilizados en este trabajo presentan reducción de especies de PtO_x, de la reducción del CeO₂ promovida por el Pt y de la reducción del CeO₂ “bulk”. Asimismo, los perfiles de TPR revelan, que la reducibilidad de Pt y CeO₂ superficial de los catalizadores Pt/CeO₂ varía con la temperatura de calcinación. Al incrementar la temperatura de calcinación de 300 a 500 °C, dicha temperatura se desplaza a temperaturas menores, mientras que al incrementar de 500 a 750 °C, se desplaza a temperaturas mayores. N. Barrabés et al. [74] observaron que al incrementar la temperatura de calcinación del catalizador 0,2%Pt/CeO₂ disminuía la señal del pico de reducción, y que se desplazaba a temperaturas menores. En cuanto al desplazamiento del pico, en este trabajo se observa algo similar al incrementar la temperatura de calcinación de 350 a 500 °C. Estos autores sugieren que dicho comportamiento puede ser debido por el sinterizado que puedan sufrir el platino y el soporte a temperaturas de calcinación más elevadas. No obstante, cabe mencionar que en este trabajo el CeO₂ está previamente calcinado a altas temperaturas (750 °C), y no se observa un cambio del tamaño de cristal del CeO₂ por DRX (Tabla 4.17).

Por otro lado, la Tabla 4.21 indica que, la reducibilidad de los catalizadores Pt/CeO₂ es de entre 55 y 60 %, es decir, que todo el CeO₂ presente en la muestra no se reduce a Ce₂O₃.

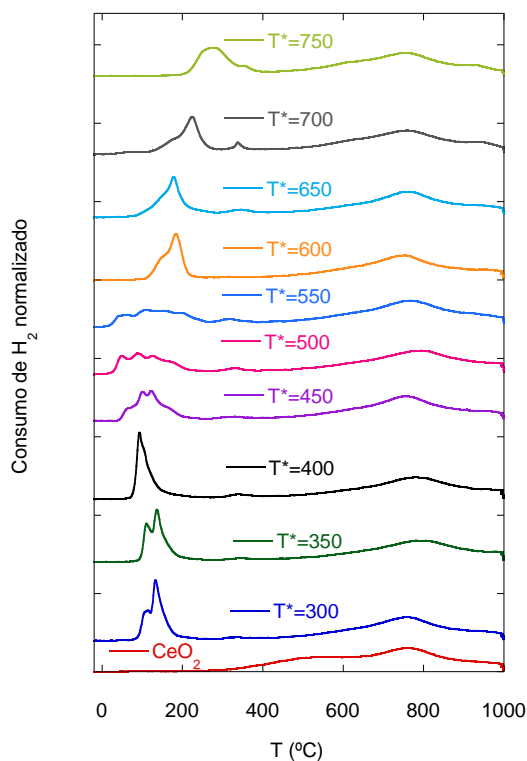


Figura 4.44. TPR de los catalizadores Pt/CeO₂_T*.

Tabla 4.21. Reducibilidad de catalizadores

Pt/CeO₂_T* hasta 1000 °C.

Catalizador	R (%)
T* = 300	56
T* = 350	55
T* = 400	56
T* = 450	58
T* = 500	61
T* = 550	64
T* = 600	59
T* = 650	60
T* = 700	55
T* = 750	56

R(%): Reducibilidad del catalizador Pt/CeO₂ hasta 1000 °C.

Con el objetivo de estudiar si la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ puede mejorar la reducibilidad del cobalto, puesto que el platino tiene la capacidad de realizar spillover, se analizó la mezcla física de los catalizadores por TPR. En la Figura 4.45, no se aprecia un desplazamiento de los picos del cobalto por la incorporación del catalizador Pt/CeO₂, y tampoco un aumento de consumo de H₂ en la mezcla física de los catalizadores. Con lo cual, parece que la incorporación del Pt/CeO₂ no altera la reducibilidad del catalizador CoRe/Al₂O₃.

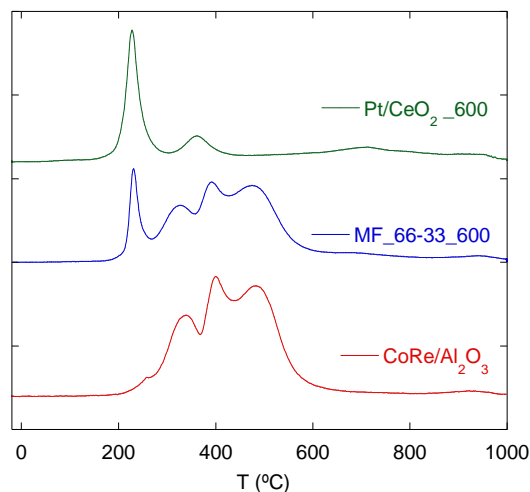


Figura 4.45. TPR de los catalizadores Pt/CeO₂, CoRe/Al₂O₃ y mezcla de los catalizadores CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂_600.

Por último, en las Figuras 4.46 y 4.47 se compararon los perfiles de TPR de la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno” y mezcla física con CeO₂ solo (sin Pt). En la Figura 4.46 se observa que al incrementar la cantidad de Pt/CeO₂ en los catalizadores “todo en uno”, los picos correspondientes al catalizador Pt/CeO₂ son más pronunciados, lo que es razonable dado que el consumo está normalizado por gramo de cobalto y al haber más cantidad de Pt/CeO₂, la contribución de dichos picos es mayor. No obstante, si se comparan los perfiles de TPR de los catalizadores preparados por el método “todo en uno”, con los preparados mediante mezcla física, se aprecia la presencia de un pico adicional en los catalizadores preparados por el método “todo en uno” en torno a 950 °C. Además, la contribución de este pico aumenta al incrementar la proporción del Pt/CeO₂. Al utilizar este método de preparación, el cobalto se puede soportar sobre la alúmina o sobre el catalizador de Pt/CeO₂, que puede conllevar a la formación de compuestos de interacción menos reducibles. Cabe destacar que, al realizar la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno” a la proporción 66-33 %, la contribución de dicho pico no es significativa.

Por otro lado, en la Figura 4.47 se presentan los catalizadores preparados por el método “todo en uno” empleando el catalizador Pt/CeO₂ calcinado a distintas temperaturas. En dicha figura se observa que el pico correspondiente al platino se desplaza a mayores

temperaturas, algo similar a lo que ocurre al estudiar por separado los catalizadores Pt/CeO₂ calcinados a distintas temperaturas.

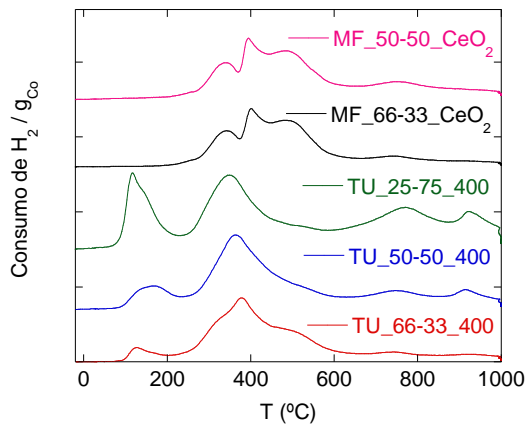


Figura 4.46. Perfiles de TPR de la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno” y mezcla física.

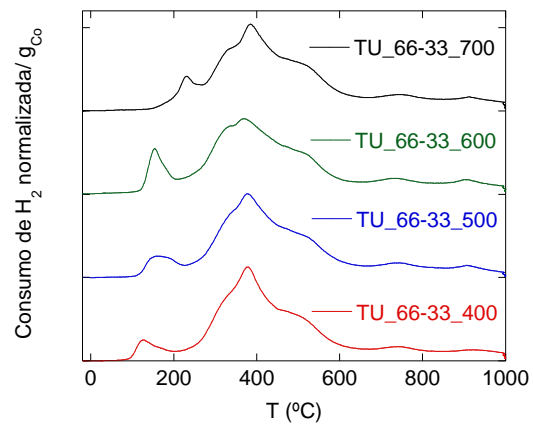


Figura 4.47. Perfiles de TPR de la mezcla de los catalizadores preparados por el método “todo en uno” utilizando diferentes temperaturas de calcinación para el Pt/CeO₂.

4.4.2. Actividad catalítica

4.4.2.1. Actividad catalítica SFT del catalizador Pt/CeO₂ a condiciones de operación de la SFT.

Antes de estudiar la actividad de la mezcla de los catalizadores, se estudió la actividad del catalizador Pt/CeO₂ calcinado a 400 °C, en las condiciones de reacción SFT, para comprobar si el catalizador es activo. La Figura 4.48 muestra la actividad y selectividades obtenidas en la reacción. El catalizador no es muy activo en la reacción, obteniendo conversiones de CO de entre 0,8 y 5 % al variar la temperatura de reacción de 220 °C a 300 °C. Los productos obtenidos en la reacción son CH₄, CO₂, MeOH, EtOH, PrOH, C₂ y C₃. En cuanto a la selectividad, casi a todas las temperaturas, el producto mayoritario es el MeOH, excepto a 300 °C, que el producto mayoritario es el CO₂. Al aumentar la temperatura de reacción, se observa un incremento de la selectividad a CO₂ y a CH₄, mientras que la selectividad a los otros productos disminuye sin observarse una tendencia clara.

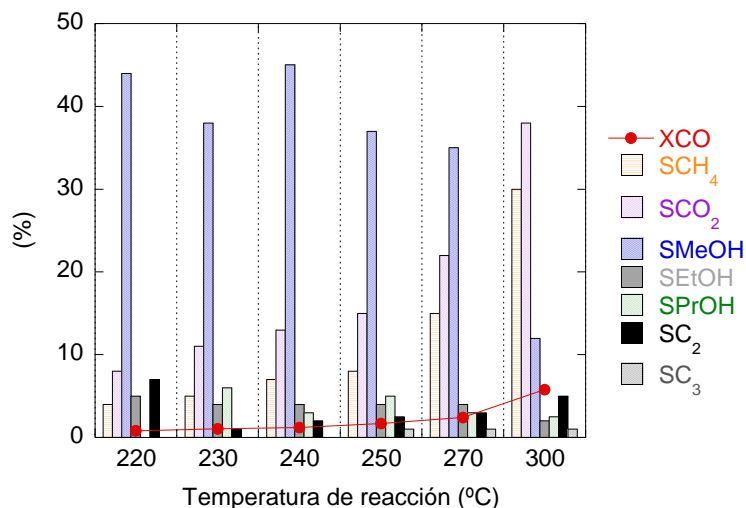


Figura 4.48. Actividad SFT del catalizador Pt/CeO₂ a condiciones SFT. Condiciones: T_{reducción} = 350 °C 10 h, WHSV = 1,5 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = (30/30/40).

4.4.2.2. Efecto de la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ al catalizador CoRe/Al₂O₃

Una vez confirmado que la actividad SFT que presenta el Pt/CeO₂ es pequeña, se estudió la mezcla de los dos catalizadores por mezcla física en la SFT. Cabe destacar que, en todos los ensayos realizados se usa la misma cantidad del catalizador SFT, es decir, la cantidad de CoRe/Al₂O₃ se mantiene constante y el Pt/CeO₂ se considera un diluyente.

Primero, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO₂ en la reacción SFT a 220 °C, utilizando la mezcla física de catalizadores (Figura 4.49). Los resultados catalíticos muestran que la actividad que presenta la mezcla de los distintos catalizadores varía con la temperatura de calcinación del Pt/CeO₂. En todos los casos, la actividad respecto al catalizador CoRe/Al₂O₃ incrementa ligeramente al incorporar el catalizador Pt/CeO₂. No obstante, se observan dos máximos donde dicho incremento de la actividad es más significativo, al incorporar el catalizador Pt/CeO₂_400 y Pt/CeO₂_600.

En cuanto a la selectividad, se observa un ligero aumento de la selectividad a CO₂ al incorporar los catalizadores Pt/CeO₂ calcinados de 350 a 650 °C, no observándose dicho aumento con los catalizadores Pt/CeO₂ 700 y 750 (Tabla 4.22). Por otra parte, la selectividad

a CH₄ también aumenta ligeramente con la incorporación del Pt/CeO₂ en todos los casos, y disminuye también ligeramente la selectividad a C₅₊.

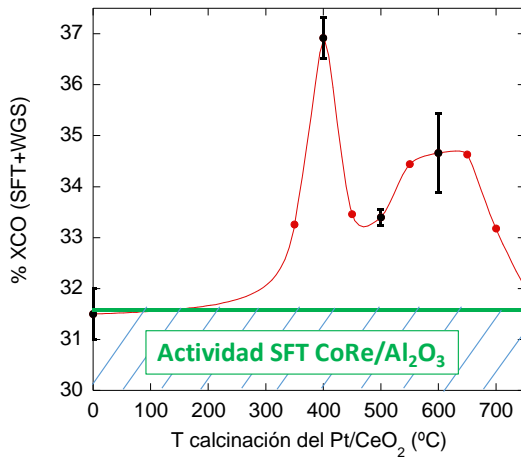


Figura 4.49. Efecto de la temperatura de calcinación del Pt/CeO₂ en la actividad catalítica para las mezclas CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂. Condiciones: Reducción (350 °C, 10 h) Reacción (220 °C, 20 bar, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h)

Tabla 4.22. Selectividades de las mezclas de catalizadores MF_66-33_T*.

	S CO ₂ (%)	S CH ₄ (%)	S C ₅₊ (%)
CoRe/Al₂O₃	2,1	3,6	89
T*: 350	2,7	4,6	86
T*: 400	2,6	4,5	86
T*: 450	2,7	4,1	87
T*: 500	2,7	4,1	87
T*: 550	2,7	4,2	87
T*: 600	2,3	4,1	88
T*: 650	2,5	4,1	87
T*: 700	2,0	4,4	87
T*: 750	1,9	4,7	87

Por lo tanto, no parece que la actividad WGS sea responsable del aumento de actividad, puesto que la selectividad a CO₂ no incrementa en el mismo grado en que lo hace la conversión de CO (Tabla 4.22). Cabe destacar que, aunque todos los catalizadores muestren selectividades similares a CO₂, el rendimiento o la producción de CO₂ varía en función de cada catalizador. En la Figura 4.50 se representa el rendimiento de CO₂ respecto a la temperatura de calcinación del Pt/CeO₂, donde se observa una disminución de la producción a CO₂, y por tanto, menos actividad WGS al aumentar la temperatura de calcinación, siempre suponiendo que el incremento del CO₂ se debe a la actividad WGS.

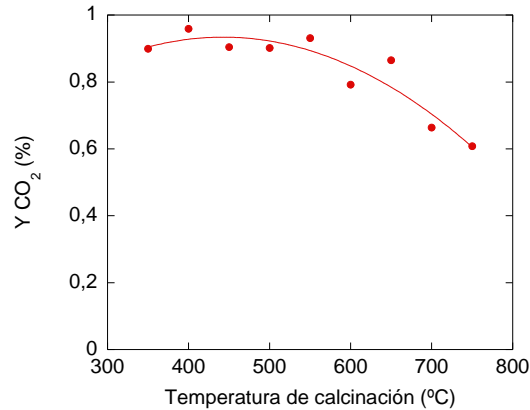


Figura 4.50. Rendimiento de CO₂ en función de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO₂.

Con el objetivo de comprender el papel del catalizador Pt/CeO₂ en la reacción, se realizaron cálculos teóricos aproximados, de cuanto debería ser el aumento de la conversión de CO por la actividad WGS que muestran dichos catalizadores Pt/CeO₂ (Figura 4.51). En dicha figura se representan los valores experimentales y teóricos calculados para las reacciones de las mezclas. En ella figuran:

- La actividad SFT de catalizador de referencia sin la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ (triángulo rojo).
- La actividad WGS adicional que presentan las mezclas de los catalizadores por la incorporación del Pt/CeO₂, calculada utilizando como referencia el incremento de la selectividad a CO₂ (cuadrado azul).
- La actividad SFT adicional que se debería producir por la cantidad de H₂ producido por la reacción WGS (rombo verde), suponiendo que todo el H₂ producido reacciona en la SFT.
- La suma de todas las actividades mencionadas anteriormente, que se denomina como conversión de CO teórico (cuadrado con equis negro),
- La conversión de CO experimental obtenida (cuadrado abierto morado). En este caso no se ha tenido en cuenta la actividad SFT que presentan los catalizadores Pt/CeO₂, puesto que la actividad es muy baja a 220 °C (~ 0,8 % de conversión de CO, Figura 4.48).

Al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ en todos los casos se observa un aumento de la conversión de CO. En algunos casos, dicho incremento se podría explicar con la actividad WGS (MF_66-33_350, MF_66-33_450, MF_66-33_500, MF_66-33_700 y MF_66-33_750). No obstante, en los casos donde el incremento de la conversión de CO es mayor, no se podría explicar con la actividad WGS (MF_66-33_400, MF_66-33_550, MF_66-33_600 y MF_66-33_650).

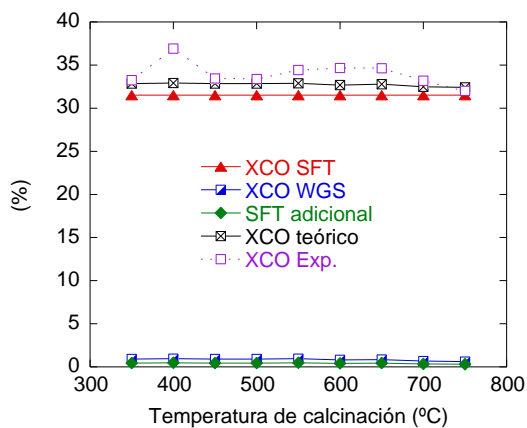


Figura 4.51. Conversión teórica, que engloba la actividad SFT, WGS y SFT adicional producida por el H₂ generado, frente a la experimental obtenida.

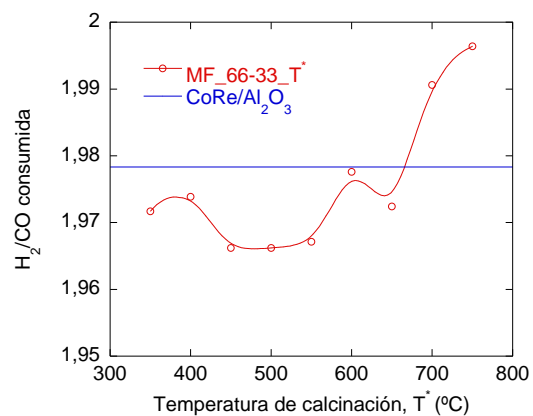


Figura 4.52. Relación H₂/CO consumida para la producción de los productos.

Por otro lado, se calcula la relación H₂/CO que consume la reacción para la obtención de los productos (Figura 4.52). Dicho parámetro se calcula mediante la Ecuación 4.1 [32]. Esta fórmula, además de la selectividad a hidrocarburos, tiene en cuenta la cantidad de CO₂ que se produce, el que proporciona la reacción WGS. Por lo tanto, si se baja dicha relación sería una señal de que se está produciendo la reacción WGS.

Los resultados muestran que los catalizadores MF_66-33_400 y MF_66-33_600 no son los que presentan una menor relación de H₂/CO consumida. Por consiguiente, la actividad WGS que proporciona el catalizador Pt/CeO₂ no parece ser responsable del aumento de la actividad. Por otro lado, en el caso de los catalizadores MF_66-33_700 y MF_66-33_750, la relación de H₂/CO de la reacción aumenta respecto a la referencia, esto probablemente es debido al aumento de la productividad de CH₄.

Por lo tanto, los resultados obtenidos (Figuras 4.51 y 4.52) indican que la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ mejora la productividad de hidrocarburos de alguna otra forma.

Con el objetivo de averiguar a qué se debe dicho incremento de la conversión de CO, se realizó un análisis más exhaustivo de los productos obtenidos durante la reacción. Como se ha comentado anteriormente, la capacidad de hidrogenar el CO que presenta el catalizador Pt/CeO₂ es insignificante a las condiciones de operación empleadas (Figura 4.48). No obstante, cabe la posibilidad que exista algún tipo de sinergia entre los dos catalizadores y que la presencia de CoRe/Al₂O₃ mejore la capacidad de hidrogenar el CO del Pt/CeO₂. Por lo tanto, se analizaron los alcoholes producidos durante la reacción, puesto que el metanol es el producto mayoritario obtenido al realizar el ensayo del blanco del Pt/CeO₂.

La Figura 4.53 muestra la producción de alcoholes que tiene la mezcla de los catalizadores MF_66-33_T* y el catalizador CoRe/Al₂O₃ con el gas de síntesis de relación H₂/CO 1 y 2. Los resultados revelan que al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ aumenta la producción de los alcoholes respecto a la referencia. Sin embargo, no se observa una tendencia clara entre la capacidad de cada catalizador para producir alcoholes y el aumento de conversión de CO que se observa al realizar la mezcla de los catalizadores.

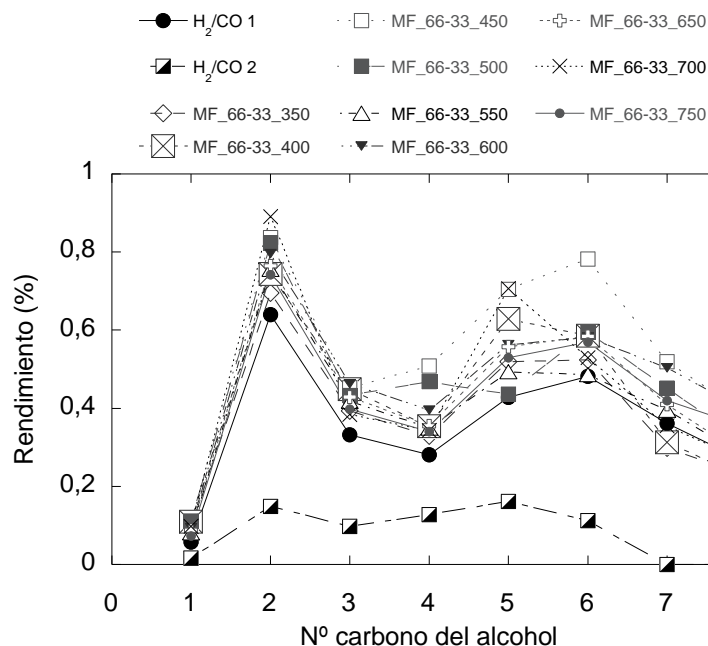


Figura 4.53. Producción de los alcoholes con la mezcla de los catalizadores MF_66-33 y CoRe/Al₂O₃ con gas de síntesis de relación H₂/CO 1 y 2.

Como el producto mayoritario de la hidrogenación del CO con Pt/CeO₂ es el metanol (Figura 4.48), se analizó la cantidad de metanol producido en cada reacción (Figura 4.54). Los datos muestran que la producción de metanol aumenta al incorporar el catalizador Pt/CeO₂. No obstante, no se observa una relación clara entre la actividad del Pt/CeO₂ para producir metanol con el incremento de la actividad que muestran las mezclas de los catalizadores. Por lo tanto, en principio, parece que el aumento de la actividad de las mezclas, no está relacionado solo con la actividad del catalizador Pt/CeO₂ para producir metanol.

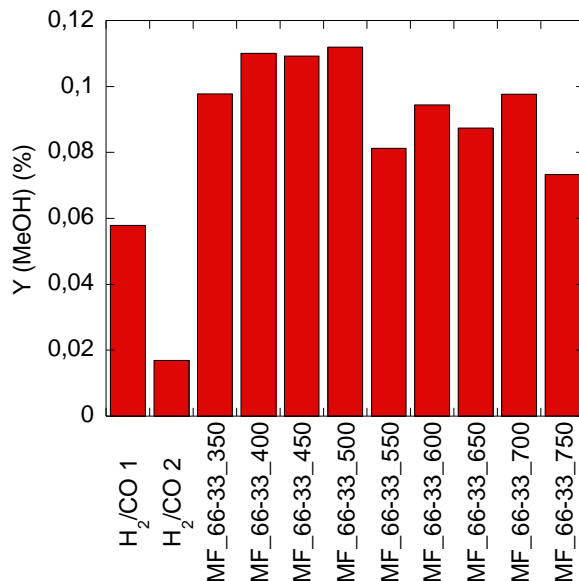


Figura 4.54. Rendimiento a metanol con la mezcla de los catalizadores MF_66-33 y CoRe/Al₂O₃ con gas de síntesis de relación H₂/CO 1 y 2.

Cabe mencionar que al estudiar la actividad del catalizador Pt/CeO₂ solo tenemos la presencia de H₂, CO y N₂. No obstante, al realizar la mezcla de los catalizadores, además de tener estos productos, están presentes todos los productos de la Síntesis de Fischer-Tropsch, por lo que de alguna forma podría influir en la actividad del catalizador Pt/CeO₂. Además, los catalizadores Pt/CeO₂ a baja temperatura no son solo activos en la reacción WGS y en la hidrogenación de CO, sino que son activos para hidrogenar dobles enlaces, para llevar a cabo la oxidación parcial de alcoholes, etc. Al operar junto con un catalizador SFT, hay muchos hidrocarburos (olefinas, parafinas) y alcoholes en contacto con el catalizador, por lo que hay muchas posibilidades de que haya reacciones secundarias. Para estudiar si cabe la posibilidad de que el catalizador Pt/CeO₂ lleve a cabo la hidrogenación de las olefinas formadas en la SFT, se analizó la relación O/P de los hidrocarburos.

La Figura 4.55 muestra la relación O/P de los hidrocarburos para las distintas reacciones. La relación O/P que proporciona el catalizador CoRe/Al₂O₃ al operar con un gas de síntesis de relación H₂/CO 1 es mayor que al operar con la relación H₂/CO 2, lo que es lógico, dado que al tener menos H₂ disponible al operar con la relación H₂/CO 1, la producción de parafinas estará menos favorecida. Al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ al catalizador de

referencia se observa una disminución de relación O/P, lo que también podría ser lógico, ya que la reacción WGS proporcionaría más H_2 y la producción de parafinas estaría más favorecida. No obstante, dicha disminución de la relación O/P no va acorde con la cantidad de CO_2 que produce el catalizador $Pt/CeO_2_{T^*}$ (Figura 4.50). Por lo tanto, dicha disminución también podría estar relacionado con la capacidad que tiene el catalizador Pt/CeO_2 para hidrogenar las olefinas, puesto que este catalizador también es activo en la hidrogenación de los enlaces dobles como se ha comentado anteriormente [77].

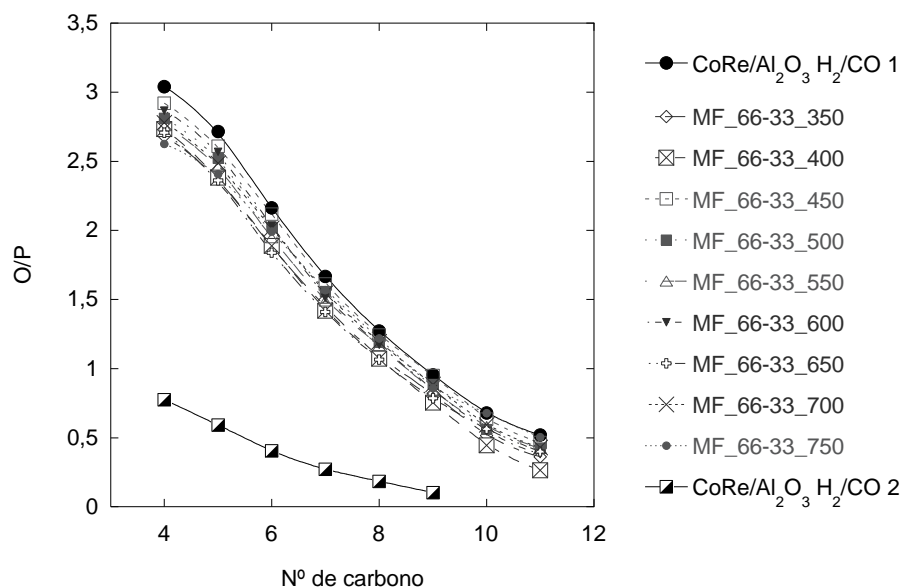


Figura 4.55. Relación olefina/parafina de los hidrocarburos con los catalizadores MF_66-33 ($H_2/CO=1$) y del $CoRe/Al_2O_3$ (H_2/CO 1 y 2).

4.4.2.3. Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO_2 en la actividad SFT.

Al llevar a cabo la reacción a $220\text{ }^\circ\text{C}$, la selectividad a CO_2 no aumenta considerablemente al incorporar el catalizador Pt/CeO_2 . Con el objetivo de aumentar dicha selectividad, es decir, aumentar la actividad WGS dentro del reactor, se aumentó la temperatura de reacción y la proporción del catalizador WGS, utilizando el catalizador que presentó los mejores resultados en los ensayos anteriores, el Pt/CeO_2_{400} . La Figura 4.56 muestra cómo afecta en la conversión de CO incrementar la temperatura de reacción, y

aumentar la proporción del Pt/CeO₂. Al incrementar la temperatura de reacción, la conversión de CO aumenta considerablemente. Asimismo, la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ mejora la conversión respecto a la referencia (CoRe/Al₂O₃). Dicha mejora se ve afectada con la proporción de Pt/CeO₂ que contienen los catalizadores, los catalizadores MF_66-33_400 y MF_50-50_400 presentan actividades similares, mientras que el MF_33-66_400 muestra conversiones superiores.

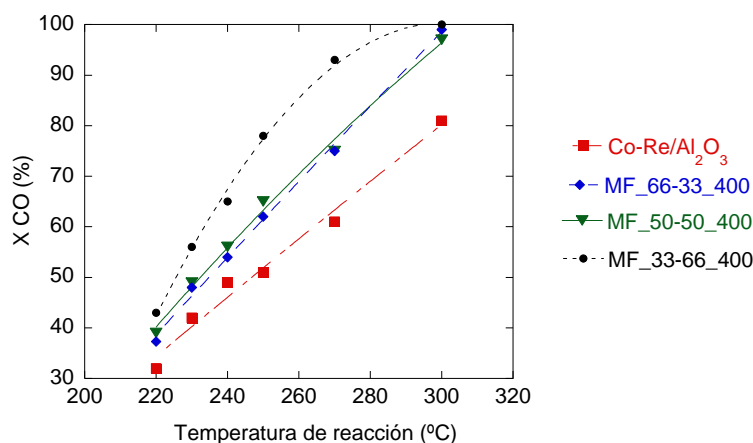


Figura 4.56. El efecto de la temperatura de reacción y de la proporción de Pt/CeO₂ 400 por mezcla física. Condiciones: Reducción (350 °C, 10). Reacción: 220 °C, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40.

En cuanto a la selectividad, los valores obtenidos para estas reacciones se muestran en la Figura 4.57, donde se observa que la selectividad a CO₂ aumenta al incrementar la temperatura de reacción. Sin embargo, al aumentar la proporción de Pt/CeO₂ en el catalizador no se observa una tendencia clara, observándose un ligero descenso al aumentar la proporción del Pt/CeO₂ del 33 al 50 %. No obstante, al incrementar la proporción en un 66 %, se observa un aumento considerable de la selectividad a CO₂ (Figura 4.57 A). En cuanto a la selectividad a CH₄ (Figura 4.57 B), aumenta al incrementar la temperatura de reacción, pero se mantiene prácticamente constante respecto a la referencia al incrementar la proporción de Pt/CeO₂. A diferencia de la selectividad a CO₂, la selectividad a C₅₊ disminuye al aumentar la temperatura de reacción y al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, disminuyéndose aún más al incorporar un 66 % de Pt/CeO₂.

Por otro lado, la productividad de hidrocarburos incrementa respecto a la referencia al incorporar el Pt/CeO₂ (Figura 4.57). Dicha productividad se aumenta en un 6 - 7 % de media, incorporando 33 % y 66 % de Pt/CeO₂ al catalizador respectivamente, obteniendo una productividad del 4,6 % en el peor de los casos y 9,2 % en el mejor de los casos al incorporar 66 % de Pt/CeO₂ al catalizador de referencia (Figura 4.57).

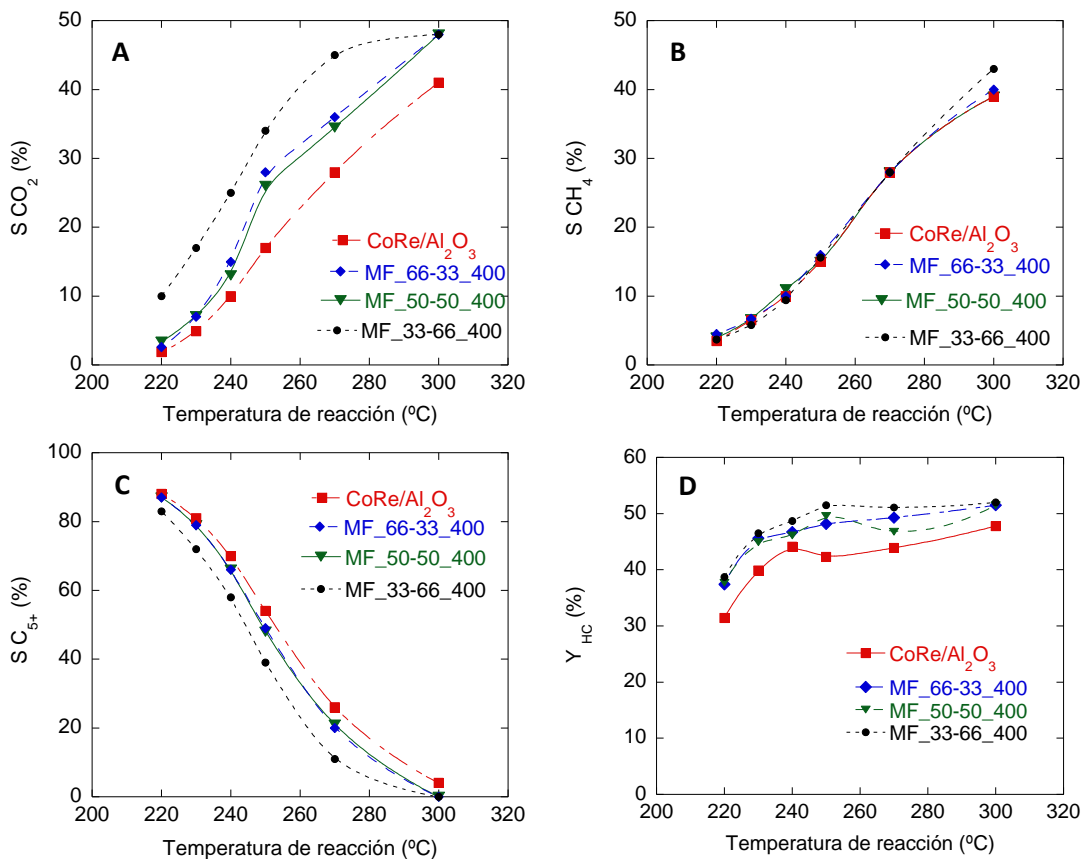


Figura 4.57. Selectividades a CO₂, CH₄ y C₅₊ y rendimiento a HC (Y_{HC}) (todos los productos excepto el CO₂) obtenidas para las reacciones representadas en la Figura 4.56.

En la Figura 4.58 se representa la actividad de los catalizadores CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ 400, la suma teórica de estas conversiones, y el resultado experimental obtenido realizando la mezcla física de catalizadores. Tal y como muestra la Figura 4.58, la mezcla física de catalizadores presenta actividades superiores a la suma teórica de las conversiones.

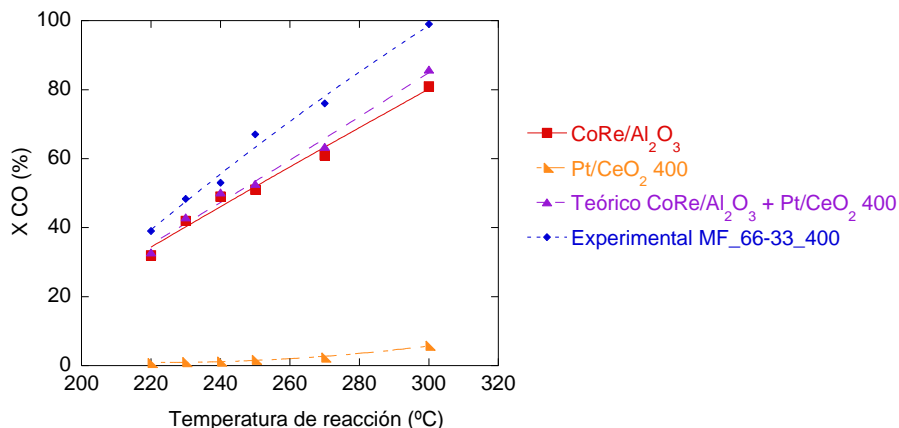
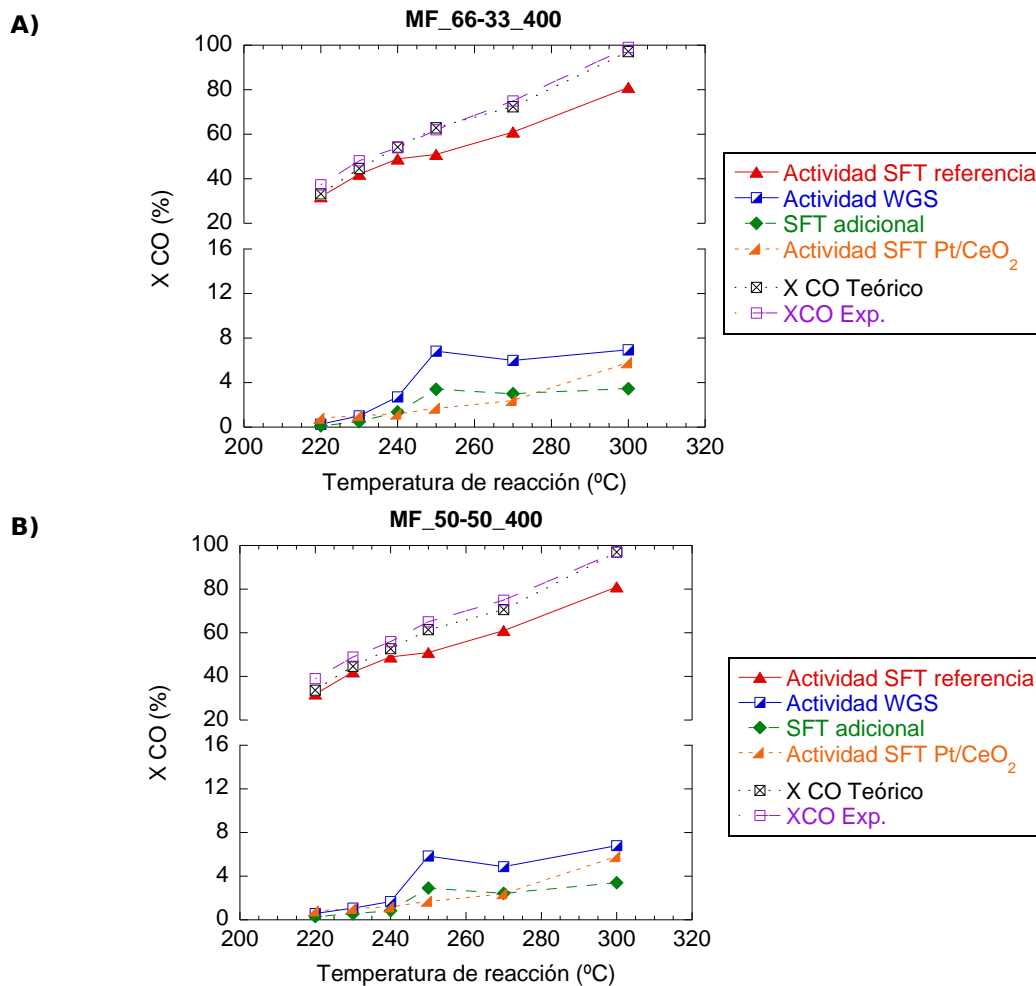


Figura 4.58. Actividad SFT de los catalizadores CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ 400, suma teórica de las actividades, y la actividad obtenida experimentalmente de la mezcla de catalizadores. Condiciones: Reducción (350 °C, 10). Reacción: WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40, 20 bar.

En este caso también se realizan los cálculos pertinentes para comprobar si dicho aumento de la productividad se debe a la incorporación del catalizador WGS, o algún otro fenómeno o reacción secundaria (Figura 4.59). En dicha figura se representan los valores experimentales y teóricos calculados para las reacciones de las mezclas. En ella figuran:

- La actividad SFT de catalizador de referencia sin la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ (triángulo rojo).
- La actividad WGS adicional que presentan las mezclas de los catalizadores por la incorporación del Pt/CeO₂, la que se calcula utilizando como referencia el incremento de la selectividad a CO₂ (cuadrado azul).
- La actividad SFT adicional que se debería producir por la cantidad de H₂ producido por la reacción WGS (rombo verde), suponiendo que todo el H₂ producido se consumen en la SFT.
- La actividad SFT que muestra el catalizador Pt/CeO₂ (Figura 4.48), en este caso dicha actividad se tiene en cuenta, ya que a altas temperaturas es significativa.
- La suma de todas las actividades mencionadas anteriormente, que se denomina como conversión de CO teórico (cuadrado con equis negro),
- La conversión de CO experimental obtenida (cuadrado abierto morado).

La Figura 4.59 revela que es posible aumentar la productividad de hidrocarburos al incorporar el catalizador WGS. Sin embargo, cabe destacar que, los valores experimentales obtenidos son ligeramente mayores que los teóricos obtenidos, esto puede deberse a las reacciones secundarias que pueda llevar a cabo el catalizador Pt/CeO₂, tales como hidrogenación de CO y olefinas, etc. No obstante, a pesar de las diferencias obtenidas, los valores experimentales se ajustan bastante bien con los datos experimentales obtenidos.



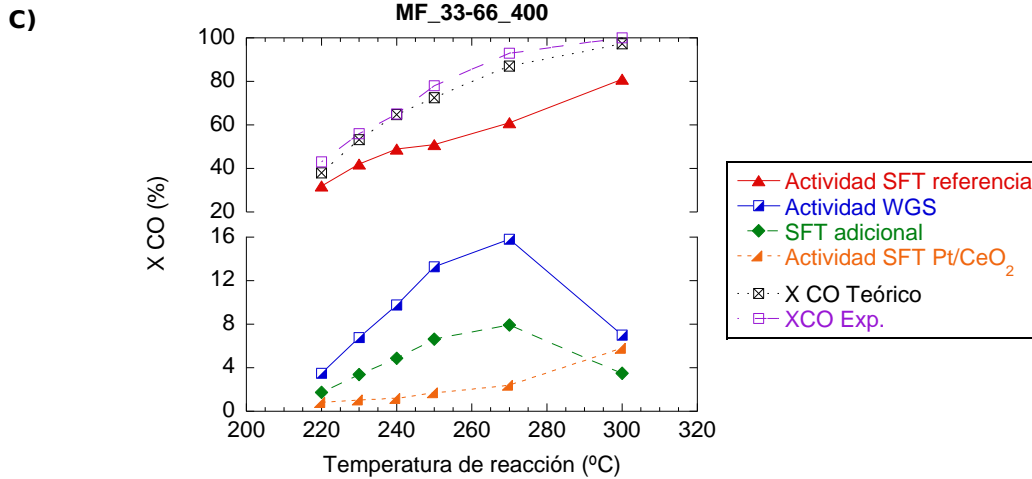


Figura 4.59. Conversión teórica, que engloba la actividad SFT, WGS, SFT adicional producida por el H₂ generado y la actividad SFT que presenta el catalizador Pt/CeO₂, frente a la experimental obtenida en función de la temperatura de reacción: A) MF_66-33_400 B) MF_50-50_400 C) MF_33-66_400.

En este caso también se calculó la relación H₂/CO consumida en la reacción para la producción de los productos, que se presenta en la Figura 4.60. Dicha figura revela que, al incorporar el Pt/CeO₂ se disminuye la relación H₂/CO que utiliza el catalizador para la producción de hidrocarburos, debido a la producción del hidrógeno que conlleva la incorporación del catalizador WGS, disminuyéndose aún más al aumentar la temperatura de reacción.

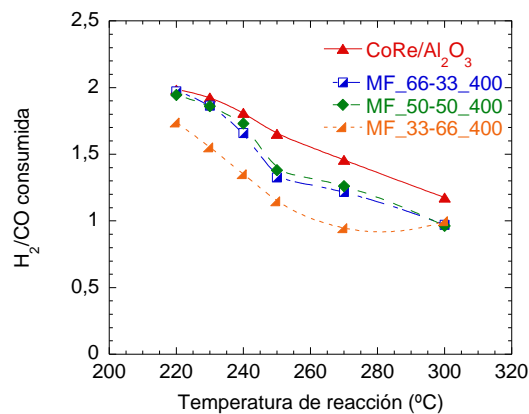


Figura 4.60. Relación H₂/CO consumida para la producción de los productos en función de la temperatura de reacción y de la cantidad incorporada de Pt/CeO₂.

4.4.2.4. Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT

Una vez observado que la incorporación del Pt/CeO₂ mejora la productividad a hidrocarburos, con el fin de estudiar si un mejor contacto entre los catalizadores podría mejorar la actividad, se prepararon suspensiones de los dos catalizadores por el método “todo en uno”. La comparación de los resultados obtenidos por mezcla física y por el método “todo en uno” se representan en las Figuras 4.61 y 4.62 para las distintas proporciones de los catalizadores. Al realizar la mezcla de los catalizadores de CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ a 66 - 33%, no se observan diferencias significativas en la conversión de CO por los distintos métodos de preparación. No obstante, al realizar la mezcla de los catalizadores al 50 %, se observa una menor actividad a baja temperatura de reacción respecto a la referencia, al preparar la mezcla de catalizadores por el método “todo en uno”.

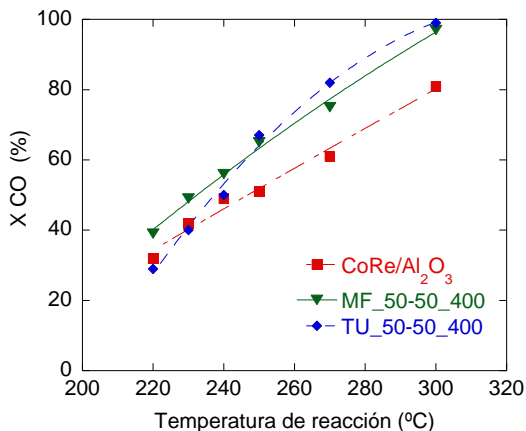


Figura 4.61. Comparación de las mezclas de CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ a 66-33 % por mezcla física y método “todo en uno”.

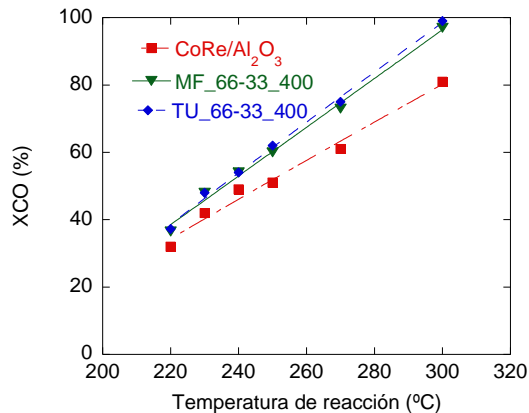


Figura 4.62. Comparación de las mezclas de CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂ a 50-50 % por mezcla física y método “todo en uno”.

En cuanto a la selectividad, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.63. Para todos los catalizadores, la selectividad a CO₂ aumenta al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, observándose un ligero aumento de la selectividad a CO₂ con los catalizadores TU a alta temperatura respecto a los catalizadores MF. La selectividad a CH₄ prácticamente se mantiene constante si lo comparamos con la referencia, a excepción del catalizador TU_50-50_400 que muestra una selectividad mayor hacia este producto. La selectividad a C₅₊ disminuye al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, disminuyéndose aún más al incorporar al 50

% por el método “todo en uno”. Respecto a la productividad de hidrocarburos, todos muestran productividades superiores a la referencia a excepción del catalizador TU_50-50_400, que presenta productividades inferiores que la referencia a baja temperatura de reacción.

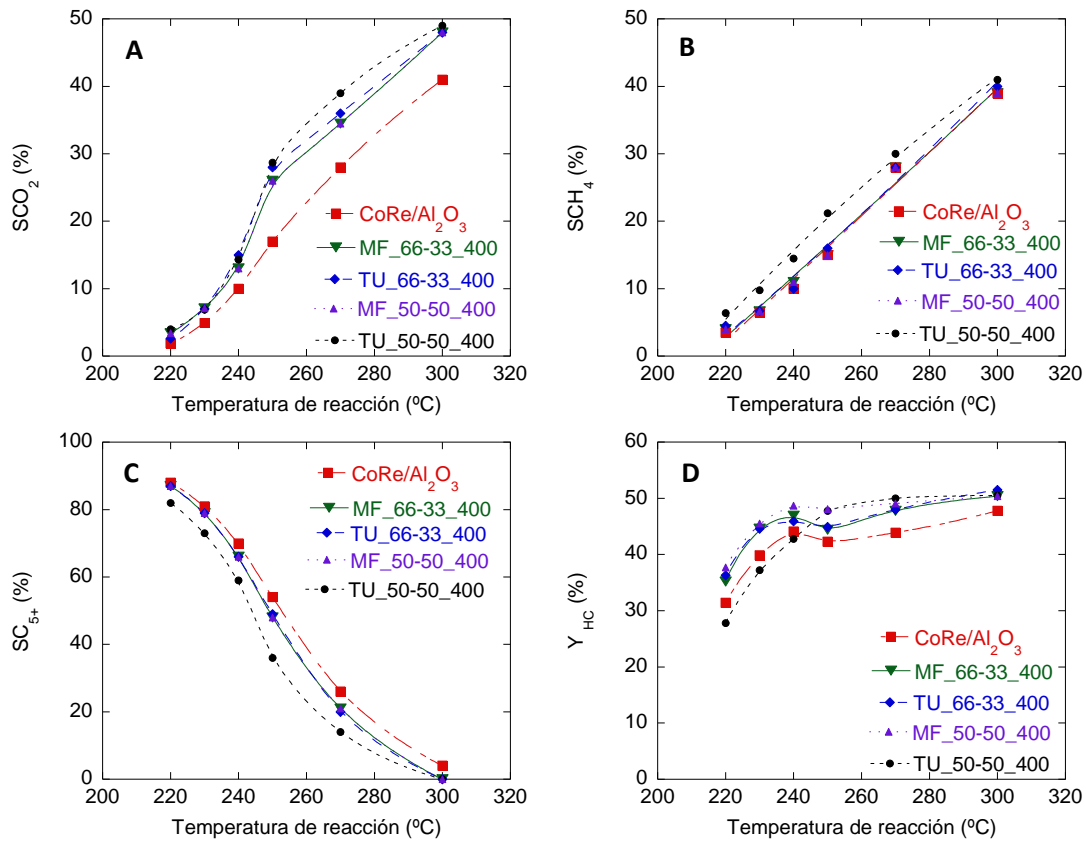


Figura 4.63. Selectividades a CO₂, CH₄ y C₅₊ y rendimiento a HC (Y_{HC}) (todos los productos excepto el CO₂) obtenidas para la reacciones representadas en las Figuras 4.61 y 4.62.

4.4.2.5. Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO₂ por el método de preparación “todo en uno”

Al realizar la mezcla de catalizadores al 66 - 33 %, se obtienen resultados similares tanto por el método “todo en uno” como por mezcla física. Con el objetivo de estudiar si la temperatura de calcinación del catalizador Pt/CeO₂ afecta a la conversión de CO, incluso a alta temperatura de reacción, se prepararon 4 catalizadores por el método “todo en uno”

(TU_66-33_400, TU_66-33_500, TU_66-33_600 y TU_66-33_700). Los resultados obtenidos en este ensayo se muestran en la Figura 4.64, donde se aprecia que la incorporación del Pt/CeO₂ incrementa la conversión de CO.

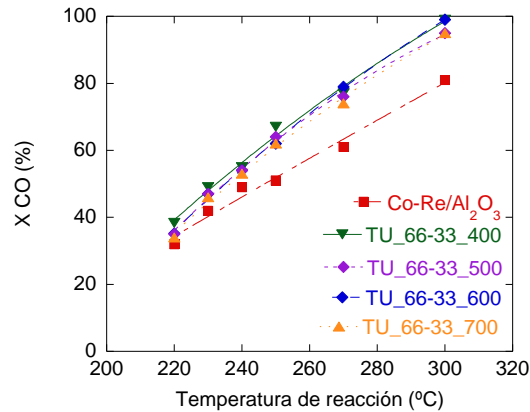


Figura 4.64. El efecto de temperatura de calcinación en función de la temperatura de reacción. Condiciones: Reducción (350 °C, 10). Reacción: 20 bar, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40.

La Figura 4.65 muestra la diferencia que presentan las distintas muestras a diferentes temperaturas de reacción. A bajas temperaturas de reacción, este incremento parece insignificante en el caso de TU_66-33_500, TU_66-33_600 y TU_66-33_700, observándose un incremento superior de la conversión de CO al utilizar el catalizador TU_66-33_400 (Figura 4.65). No obstante, al incrementar la temperatura todos ellos muestran un aumento considerable de la conversión (Figuras 4.64 y 4.65). Aun así, incluso a alta temperatura se observan ligeras diferencias entre los distintos catalizadores, siendo ligeramente más activos los catalizadores TU_66-33_400 y TU_66-33_600 (Figura 4.65).

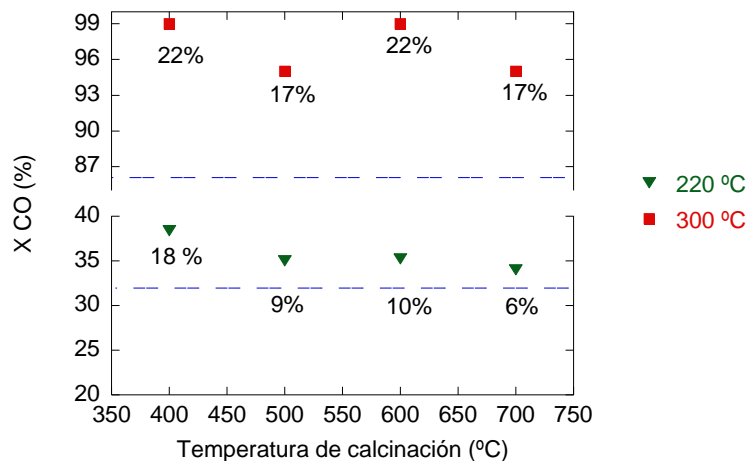


Figura 4.65. El efecto de temperatura de calcinación en función de la temperatura de reacción. Condiciones: Reducción (350 °C, 10). Reacción: 20 bar, WHSV = 3,3 L·N/g_{cat}·h, (CO/H₂/N₂) = 30/30/40.

En la Figura 4.66 se exponen las selectividades obtenidas para los catalizadores preparados por el método “todo en uno” a diferentes temperaturas de calcinación del Pt/CeO₂. En todos los casos, la selectividad a CO₂ aumenta con la incorporación del catalizador Pt/CeO₂, indistintamente de la temperatura de calcinación. Además, dicho aumento es superior al aumentar la temperatura de reacción, observándose una misma tendencia para todos los catalizadores. La selectividad a CH₄, se mantiene prácticamente constante para todos los catalizadores respecto a la referencia a todas las temperaturas de reacción registradas, a excepción del catalizador TU_66-33_500, que muestra selectividades ligeramente superiores a la referencia a altas temperaturas de reacción. La selectividad a C₅₊, disminuye tanto al incrementar la temperatura de reacción como incorporando el catalizador Pt/CeO₂, no observándose diferencias significativas entre los catalizadores que contienen Pt/CeO₂.

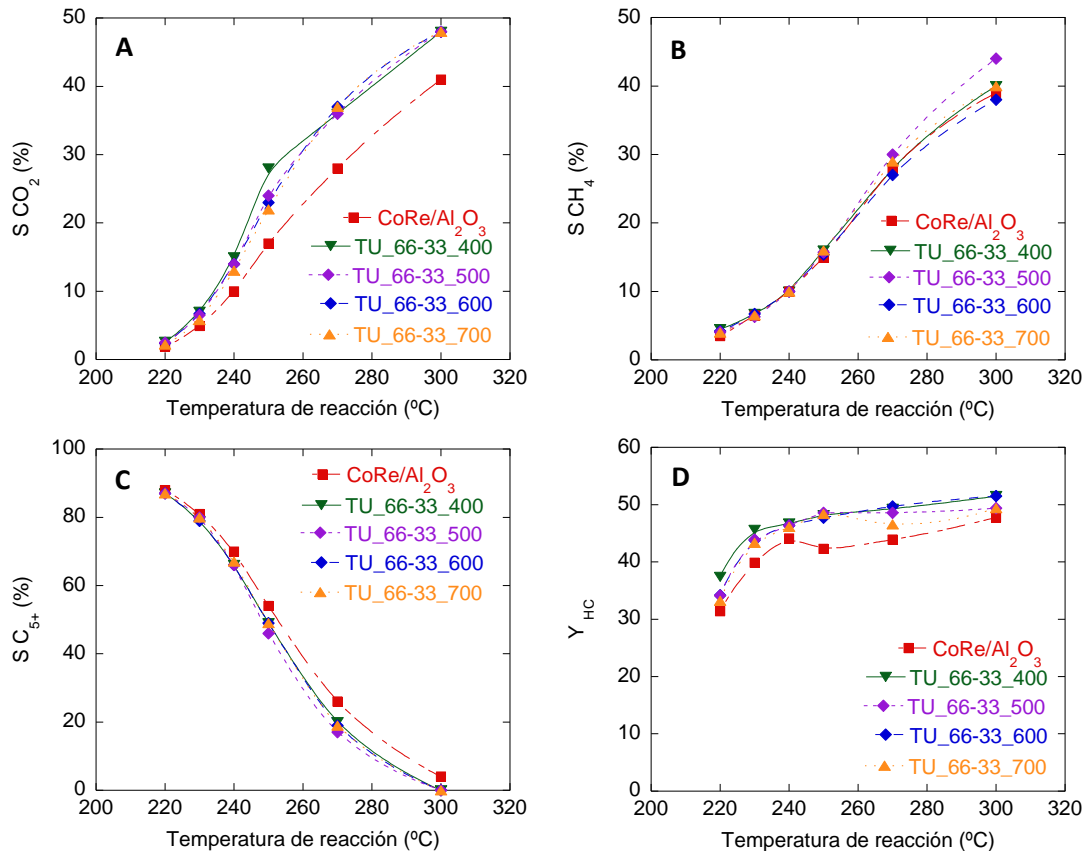


Figura 4.66. Selectividades a CO₂, CH₄ y C₅₊ y rendimiento a HC (Y_{HC}) (todos los productos excepto el CO₂) obtenidas para las reacciones representadas en la Figura 4.64.

Finalmente, la gráfica del rendimiento a HC en función de la temperatura, revela que, la productividad de hidrocarburos (HC) es superior al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, observándose ligeras diferencias entre los distintos catalizadores. No obstante, todos ellos consiguen mejorar la productividad de hidrocarburos, siendo el catalizador TU_{66-33_400}, el que presenta los mejores resultados.

4.4.3. Discusión de los resultados

Como se ha visto anteriormente, al escoger un catalizador que opere con otro catalizador, hay que tener especial cuidado para que un catalizador no interfiera en la actividad del otro, puesto que el catalizador escogido puede desactivar el catalizador

principal, tal y como ocurre con el criptomelano. Por otro lado, hay que cerciorarse que el catalizador que se incorpora soporta todas las etapas previas a la reacción y las condiciones de reacción necesarias, dado que como se ha visto con el catalizador CuZnAl, el catalizador incorporado se puede desactivar en la etapa de reducción y/o durante la reacción. Visto los problemas que se pueden tener al incorporar otro catalizador en un mismo sistema, se escogió el catalizador Pt/CeO₂ para llevar a cabo dicho propósito. En la síntesis de dicho catalizador no se emplea ningún metal alcalino que pueda desactivar el catalizador de SFT y este catalizador tiene la capacidad de soportar temperaturas elevadas si se compara con el cobre, por lo que podría soportar las condiciones de reacción y reducción necesarias para la SFT.

4.4.3.1. Incorporación del Pt/CeO₂ al catalizador SFT a baja temperatura de reacción SFT (220 °C)

Al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ al catalizador SFT se observa un aumento de la actividad (Figura 4.49). Es bien sabido que el Pt tiene la capacidad para realizar spillover. Con el objetivo de estudiar si dicha incorporación pudiera mejorar la reducibilidad del catalizador SFT, se estudiaron los perfiles de TPR de las mezclas (Figura 4.45). Los resultados no revelaron una mejora de la reducibilidad por la incorporación del catalizador Pt/CeO₂, tal y como ocurría en el caso del CuZnAl. Por lo que se descartó la posibilidad de que dicha mejora estuviera relacionada con la mejora de la reducibilidad del CoRe/Al₂O₃.

Como se ha comentado anteriormente, el catalizador Pt/CeO₂ se incorporó con el propósito de llevar a cabo la reacción WGS dentro de un único reactor y aumentar la proporción de H₂, ya que en el gas de síntesis obtenido a partir de la biomasa dicha proporción es baja. Para explorar si el aumento de la conversión de CO puede ser debido a la actividad WGS del Pt/CeO₂, se monitorizó la producción de CO₂, que es uno de los indicadores de que se está produciendo la reacción (Figura 4.50). No obstante, la actividad WGS que ofrece el catalizador Pt/CeO₂ no parece ser el único responsable de la mejora de la actividad, ya que los cálculos realizados muestran que el aumento de la conversión es ligeramente mayor de lo esperado, en los casos donde se observa un aumento considerable de la actividad (Figura 4.51). Asimismo, la relación H₂/CO consumida por la reacción con la mezcla de catalizadores también es parecida a la presentada por el catalizador SFT (Figura

4.52). Por lo tanto, los datos revelan, que la actividad WGS no parece ser el único responsable del aumento de la actividad.

Cabe mencionar que el catalizador Pt/CeO₂ puede ser activo en la hidrogenación del CO para producir alcoholes y/o hidrocarburos, tal y como se observa en la Figura 4.48 y como manifiestan algunos autores al operar a presión [20,78]. No obstante, la actividad observada del catalizador Pt/CeO₂ cuando está solo en la reacción es insignificante, y no explicaría el incremento de la actividad observada, suponiendo que no hay ningún tipo sinergia al realizar mezcla de los catalizadores (Figura 4.58).

Por último, el estudio de la selectividad desvela, que la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ aumenta la producción de alcoholes y disminuye la relación O/P de los hidrocarburos (Figuras 4.53, 4.54 y 4.55). Es preciso señalar que el catalizador Pt/CeO₂ es activo en numerosas reacciones además de en la reacción WGS y hidrogenación de CO, tales como hidrogenación selectiva de los dobles enlaces [77], en la oxidación parcial de alcoholes [79,80], etc. Además, cuando el catalizador Pt/CeO₂ opera junto con el catalizador SFT, está en contacto con numerosos productos (olefinas, parafinas, alcoholes, agua, CO e H₂). Por lo tanto, no es incoherente pensar que el catalizador pueda participar en otras reacciones. Asimismo, cabe destacar que la incorporación del catalizador Pt/CeO₂ aumenta la producción de alcoholes y disminuye la relación O/P de los hidrocarburos, lo que ratificaría dicha hipótesis. Además, Chanenchuk et al. [29] también observan un aumento de las reacciones secundarias al incorporar un catalizador WGS al catalizador SFT. No obstante, es complicado concretar en qué reacciones participa y en qué grado, debido al gran número de los productos presentes en la reacción y de las numerosas reacciones posibles que puedan estar aconteciendo.

4.4.3.2. Efecto de la temperatura de calcinación del Pt/CeO₂ en la mezcla de los catalizadores

Como se ha comentado en el apartado anterior, la incorporación del Pt/CeO₂ incrementa la conversión de CO. Sin embargo, dicha actividad varía con la temperatura de calcinación en la preparación del catalizador Pt/CeO₂, observando dos máximos al incorporar el catalizador Pt/CeO₂_400 y Pt/CeO₂_600 (Figura 4.49). La diferencia que presentan estos

catalizadores se mantiene incluso cambiando el método de preparación y/o cambiando la temperatura de reacción (Figura 4.65).

Al principio se pensó que el incremento pudiera ser debido a la actividad WGS que ofrece el catalizador Pt/CeO₂, y que la diferencia en la actividad pudiera ser debido al cambio del tamaño de partícula del platino debido a la temperatura de calcinación (Figuras 4.40 y 4.41 y Tablas 4.19 y 4.20). Kalamaras et al. [81,82] observan que, al utilizar estos catalizadores a bajas temperaturas de reacción en la reacción WGS (200 - 250 °C), la actividad por centro activo varía en función del tamaño de partícula de platino, aumentando su actividad al incrementar el tamaño de partícula.

El estudio del tamaño de partícula del Pt realizado mediante quimisorción de H₂ y CO, y DRX muestra que el tamaño crece con la temperatura de calcinación (Tablas 4.17, 4.19 y 4.20 y Figuras 4.40 y 4.41). Cabe destacar que las diferentes técnicas muestran diferencias entre ellas. Por ejemplo, los valores del tamaño del cristal obtenidos por quimisorción de H₂ y CO no coinciden, obteniendo tamaños ligeramente menores por quimisorción de CO (Figuras 4.40 y 4.41 y Tablas 4.19 y 4.20). Esta diferencia en los resultados, es probable que sea debida a la formación de carbonatos sobre el CeO₂ [72], ya que el análisis mediante DRIFTS revela la presencia de dichos compuestos (Figura 4.42), y la adsorción de CO es mayor que la adsorción de H (Tablas 4.19 y 4.20). Por lo tanto, parece que la quimisorción de H₂ es una técnica más fiable para estimar la dispersión y el tamaño de partícula de Pt. Por otro lado, el tamaño obtenido por DRX revela que el tamaño de partícula de platino es superior al calculado por quimisorción de H₂. El platino está en estado metálico y seguramente que su superficie está cubierta por el óxido de platino, por lo que dicha diferencia se podría explicar con la presencia del óxido de platino, dado que el PtO₂ también presenta una reflexión a 40° y la presencia de esta reflexión podría interferir en la medida. No obstante, todas las técnicas muestran la misma tendencia, el tamaño de cristal aumenta con la temperatura de calcinación.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la actividad WGS disminuye al incrementar el tamaño de partícula del platino (Figura 4.67). Por lo tanto, no coincide con lo observado por Kalamaras et al. [81,82]. Cabe destacar que las condiciones de operación utilizadas en este trabajo son muy diferentes a las utilizadas por Kalamaras et al. [81,82],

dado que ellos solo realizan la reacción WGS a presión atmosférica y no tienen la presencia de otros productos como alcoholes e hidrocarburos. Además, parece que las condiciones de operación pueden influir bastante en los resultados. T. Tiwari et al. [83] reportan que los catalizadores Pt/CeO₂ presentan poca actividad cuando el tamaño del cristal de platino es mayor que 1 nm, al operar por debajo de 150 °C. Estos sugieren, que al tener tamaños de cristales superiores a 1 nm, el PtO se reduce a Pt⁰ a lo largo del tiempo, disminuyendo su actividad, afirmando que la especie activa en la reacción WGS es Pt²⁺ [83].

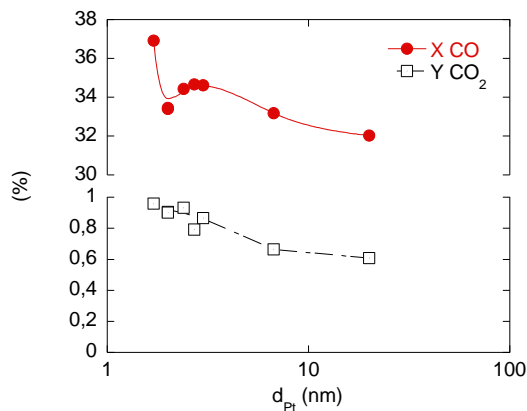


Figura 4.67. Cálculos teóricos de la mejora en la productividad de hidrocarburos al incorporar la reacción WGS.

Cabe mencionar que al variar la temperatura de calcinación además del tamaño de partícula de platino varía la reducibilidad del Pt y del CeO₂ superficial de los catalizadores (Figura 4.44). No hay muchos estudios sobre cómo afecta la temperatura de calcinación a los catalizadores Pt/CeO₂. Algunos autores estudian este efecto y observan una disminución del consumo y desplazamiento del pico de reducción a temperaturas menores [74], lo que justifican con el sinterizado del Pt y del soporte. Sin embargo, en este caso los resultados de DRX muestran que el CeO₂ no sufre ningún tipo de sinterizado (Tabla 4.17). G. Jacobs et al. [84] estudian el efecto del tamaño de partícula aumentando la cantidad de Pt depositado, y observan que al incrementar el tamaño de partícula, el pico de reducción se desplaza a temperaturas menores. Por lo tanto, en este trabajo se podría esperar un desplazamiento de picos a temperaturas menores. Este comportamiento se observa hasta la temperatura de calcinación de 550 °C (Figura 4.44). A partir de esta temperatura de calcinación, aunque el tamaño de partícula de platino sigue aumentando, el pico se desplaza a temperaturas

mayores, indicando que se necesita más temperatura para llevar a cabo la reducción del CeO_2 superficial.

Es posible que las diferencias observadas por el TPR puedan influir de alguna forma en la actividad de otras reacciones que pueda llevar a cabo el Pt/CeO_2 . Puesto que las diferencias observadas en la actividad no parecen ser debidas a la actividad WGS que presentan los distintos catalizadores Pt/CeO_2 calcinados a diferentes temperaturas. Esto se deduce con la relación H_2/CO consumida por la reacción, donde es mayor para los catalizadores MF_66-33_400 y MF_66-33_600 (Figura 4.52). Asimismo, la suma teórica de la actividad WGS y actividad SFT que presenta la referencia, sugieren la existencia de otras reacciones secundarias (Figuras 4.51), dado que la suma de ambas actividades no proporciona la actividad experimental observada.

Además, el estudio de los productos obtenidos con la mezcla de catalizadores confirma la presencia de otras reacciones secundarias, dado que se obtiene mayor producción de alcoholes (Figuras 4.53 y 4.54) y parafinas (hidrogenación de olefinas) (Figura 4.55). La hidrogenación de las olefinas podría estar relacionado con la mayor producción de hidrógeno que presentan los distintos catalizadores, ya que con un gas de síntesis de relación H_2/CO 2 también disminuye la relación O/P (Figura 4.55). No obstante, la producción de CO_2 que proporciona cada catalizador no va acorde con la disminución de la relación O/P que sufren los productos (Figuras 4.50 y 4.55). Por lo que es más probable que esté relacionado con la actividad de hidrogenar que presentan los distintos catalizadores Pt/CeO_2 _T.

4.2.3.3. Efecto del contacto entre los catalizadores en la actividad SFT

Con el fin de mejorar los resultados obtenidos, se estudió si un mejor contacto entre los catalizadores SFT y WGS podría mejorar la productividad de hidrocarburos. Algunos autores han observado diferencias en la actividad de los catalizadores al estudiar diferentes tipos de contactos entre los catalizadores en la síntesis directa de dimetil éter, observando una mejora en la actividad al preparar una suspensión con los dos catalizadores [85]. Para llevar a cabo dicho estudio, el catalizador $\text{CoRe/Al}_2\text{O}_3$ se preparó por el método “todo en uno” y se incorpora el catalizador Pt/CeO_2 en su preparación (Apartado 4.4).

Los resultados obtenidos en este trabajo no revelan ninguna mejora aparente en la actividad por un mejor contacto entre los catalizadores. De hecho, al aumentar la proporción del catalizador Pt/CeO₂ se aprecia una disminución de la actividad, lo que puede estar relacionado con el método de preparación del catalizador (Figura 4.61). Al preparar el catalizador por el método “todo en uno”, el cobalto se puede depositar tanto sobre la alúmina como sobre el CeO₂, lo que podría afectar a la actividad del cobalto. Los perfiles de TPR de estos catalizadores preparados por el método “todo en uno”, muestran la presencia de un pico a la temperatura de reducción similar a la que aparecen los aluminatos de cobalto, cuya intensidad incrementa al aumentar la proporción de Pt/CeO₂ en la mezcla de los catalizadores (Figura 4.46). Asimismo, la técnica de DRX muestra como el tamaño de cristal del cobalto disminuye al incrementar la proporción de Pt/CeO₂ en el catalizador (Tabla 4.18). Por el contrario, en los perfiles TPR de las mezclas físicas de catalizadores no se aprecia ni presencia ni incremento de dicho pico al aumentar la proporción del catalizador Pt/CeO₂ (Figura 4.46). Por lo que ese pico puede pertenecer a los aluminatos de cobalto o a las especies de cobalto que son difíciles de reducir y que se forman en el método de preparación.

4.2.3.4. Efecto de la temperatura de reacción y la proporción del catalizador Pt/CeO₂ en la actividad SFT.

Al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ se observa un aumento de la conversión. A baja temperatura de reacción se observa un ligero aumento de la selectividad a CO₂, que indicaría la actividad WGS del catalizador Pt/CeO₂ dentro del reactor. Con el fin de aumentar más dicha actividad WGS, se aumentó la proporción del Pt/CeO₂ en el catalizador y la temperatura de reacción.

Los resultados obtenidos en este ensayo demuestran, que la conversión de CO de la mezcla de los catalizadores incrementa al aumentar la temperatura de reacción y la proporción de Pt/CeO₂, obteniendo mayor selectividad a CO₂ (Figuras 4.56 y 4.57). Por lo tanto, parece que la actividad WGS del catalizador Pt/CeO₂ incrementa con la temperatura de reacción. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción hay que tener en cuenta que la actividad SFT del CoRe/Al₂O₃ también incrementa. Este hecho conlleva a una mayor producción de agua y disminución de la presión parcial del CO e H₂ dentro del reactor, lo que también favorecerá la actividad WGS.

El aumento de la temperatura de reacción y proporción de Pt/CeO₂ incrementa la selectividad a CO₂ que presentan la mezcla de los catalizadores (Figura 4.57 A), indicando un aumento de la actividad WGS. El cálculo de la relación H₂/CO que consume la reacción también indica que se está produciendo la reacción WGS, puesto que dicha relación disminuye al aumentar la temperatura de reacción y la proporción de Pt/CeO₂ en la mezcla de los catalizadores (Figura 4.60). Por otro lado, el cálculo de las actividades realizadas se ajusta bastante bien con los datos experimentales obtenidos, donde se supone que el H₂ producido por la actividad WGS se utiliza en la producción de hidrocarburos. Sin embargo, cabe destacar que los valores experimentales obtenidos son ligeramente mayores, lo que podría deberse a las reacciones secundarias que puede llevar a cabo el catalizador Pt/CeO₂, como se ha mencionado en los apartados anteriores. No obstante, a pesar de las ligeras diferencias, los valores teóricos se ajustan bastante bien con los valores experimentales obtenidos, consiguiendo un incremento de la productividad de hidrocarburos del 9,2 % en el mejor de los casos utilizando el catalizador MF_33-66_400 y 250 °C de temperatura de reacción.

Por lo tanto, los resultados obtenidos demuestran que la incorporación del Pt/CeO₂ genera H₂, siendo su producción mayor al aumentar la temperatura de reacción. Con el propósito de averiguar en cuanto incrementa la producción de hidrocarburos (HC), se realizaron cálculos teóricos de cuanto se puede mejorar dicha productividad al incorporar la reacción WGS (Figura 4.1). Teniendo en cuenta que, según los cálculos teóricos realizados, el aumento máximo de la productividad de hidrocarburos es del 33,3 % respecto a la referencia (Figura 4.1). La productividad del catalizador CoRe/Al₂O₃ a 250 °C es del 16,8 mmol HC/h y con el catalizador MF_33-66_400 es del 20,5 mmol HC/h, lo que equivale a un aumento de la productividad total del 22 %.

Por último, los resultados obtenidos en este trabajo se comparan con los obtenidos por otros autores en literatura, que se pueden clasificar en dos grupos dependiendo del catalizador WGS utilizado: los que utilizan catalizadores tipo CuZnAl [29,32] y los que utilizan catalizadores de hierro con cobalto: bimetálicos Fe-Co [35,86] o mezcla física de catalizadores hierro y de cobalto [34].

Aunque existen patentes de Shell anteriores donde mezclan catalizadores de CuZnAl con los catalizadores de cobalto [30,31], el primer artículo que se puede encontrar es del año 1991 publicado por C.A. Chanenchuk et al. [29]. Los resultados que publican muestran una mejora en la productividad de hidrocarburos utilizando una mezcla de catalizadores de cobalto (Co/MgO/SiO₂) (SFT) y un catalizador CuZnAl (WGS) en un reactor slurry. Sin embargo, debido a que no muestran los datos de actividad del catalizador SFT, no es posible calcular en cuanto se mejora la productividad. Además, indican que debido a las diferentes condiciones de reducción que necesitan estos dos catalizadores, es necesario reducirlos por separado y después mezclarlos, con la dificultad de operación que presenta este paso. M. Lualdi et al. [32] también se encontraron con este problema al mezclar catalizadores de cobalto (Co/Al₂O₃) (SFT) y catalizador CuZnAl (WGS) en reactores de lecho fijo. En este caso, primero redujeron y pasivaron el catalizador SFT, y luego, realizaron la mezcla de los dos catalizadores. Una vez mezclados los catalizadores, los redujeron a las temperaturas de reducción del catalizador WGS para evitar su desactivación. Sin embargo, no consiguieron mejorar la productividad de hidrocarburos. De hecho, con la mezcla de los catalizadores obtienen menos producción de HC, lo que atribuyen al consumo de agua que realiza el catalizador WGS y sugieren que la presencia de agua tiene un efecto positivo en la cinética de la reacción.

Las primeras publicaciones donde se estudian catalizadores bimetálicos de Fe-Co son del año 2009 [35,86]. S. Logdberg et al. [35] consiguieron incrementar la actividad SFT del catalizador al incorporar un 5 % de hierro, obteniendo actividades menores al incrementar dicha cantidad. No obstante, la actividad WGS obtenida parece no justificar el incremento obtenido. Por consiguiente, sugieren que es debido a la mayor actividad que ofrece el propio catalizador Fe-Co. Sin embargo, S. Logdberg et al. [35] y X. Ma et al. [86] coinciden en que al utilizar grandes cantidades de Fe disminuye la actividad, y que la selectividad a hidrocarburos ligeros se incrementa considerablemente.

Por último, en 2015, T. Ma et al. [34] consiguen mejorar la productividad de hidrocarburos al realizar la mezcla física del catalizador de cobalto (Co/ β -zeolita) (SFT) y el catalizador de hierro (Mn-FeCu) (WGS). En este caso, consiguen incrementar la productividad de hidrocarburos en un 5,2 %. Sin embargo, no está claro que esta mejora sea debida solo a

la actividad WGS que ofrece el catalizador de Fe, ya que es bien conocido que estos catalizadores son activos para la obtención de hidrocarburos a partir del gas de síntesis.

Hasta ahora, cuando se ha utilizado el término de productividad se ha tenido en cuenta la producción total de los hidrocarburos, ya que en bibliografía algunos autores lo han expresado de esta forma. Sin embargo, al utilizar los catalizadores de cobalto la fracción más interesante es la fracción líquida: hidrocarburos de cadena larga a partir de C₅₊. En la Tabla 4.23 se muestra el rendimiento a C₅₊ que se obtiene con el catalizador CoRe/Al₂O₃ y con las mezclas de CoRe/Al₂O₃ y Pt/CeO₂, que corresponden a las reacciones que se representan en la Figura 4.56.

En el caso de CoRe/Al₂O₃ se observa que el rendimiento a C₅₊ incrementa con la temperatura, hasta alcanzar la máxima productividad a 240 °C (Tabla 4.23). Al aumentar la temperatura de reacción a 250 °C, no incrementa la conversión, ya que a 240 °C se alcanza la máxima conversión (X CO = 50 %), debido al límite estequiométrico que existe por la relación H₂/CO = 1. Además, el aumento de la temperatura en los catalizadores SFT de cobalto favorece la formación de CH₄ [**¡Error! Marcador no definido.**], y todo ello, lo que conlleva a una disminución del rendimiento a C₅₊.

Al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ al catalizador de referencia (CoRe/Al₂O₃) se observa un incremento de la conversión de CO en todas las mezclas realizadas (Tabla 4.23). Dicho incremento de la conversión de CO va acompañado de un incremento de la selectividad a CO₂ tanto al incrementar la proporción de Pt/CeO₂ como al incrementar la temperatura de reacción, consiguiendo superar el límite estequiométrico en todos los casos a partir de 240 °C. No obstante, el máximo rendimiento a C₅₊ se obtiene a 230 °C al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ para todas las mezclas realizadas (Tabla 4.23). A partir de esa temperatura, al incrementar más la temperatura disminuye el rendimiento a C₅₊. Aunque el catalizador Pt/CeO₂ presenta mayor actividad WGS al incrementar la temperatura parece que el H₂ formado permite aumentar la conversión de CO, pero se utiliza para producir CH₄. Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores SFT de cobalto son muy sensibles a la temperatura a la hora de formar CH₄. Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que a partir de 230 °C incrementar más la temperatura permite producir más H₂ y por tanto

convertir más CO, pero este aumento no compensa el aumento de la selectividad a CH₄ y globalmente se produce menos C₅₊.

Por otro lado, los resultados indican que al incorporar el catalizador Pt/CeO₂ aumenta el rendimiento a C₅₊ respecto a la referencia en todos los casos. Por lo tanto, queda demostrado que la incorporación de un catalizador WGS puede mejorar la productividad a C₅₊.

Tabla 4.23. Productividad a C₅₊ sin la incorporación de Pt/CeO₂ y con la incorporación de Pt/CeO₂ en distintas proporciones.

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	X CO (%)	S CO ₂ (%)	S CH ₄ (%)	S C ₅₊ (%)	Y C ₅₊	Incremento Y C ₅₊ (%)
CoRe/Al₂O₃	220	32	1,9	3,5	88	0,282	-
	230	42	6,5	6,5	81	0,340	-
	240	49	10	10	70	0,343	-
	250	51	17	15	54	0,275	-
MF_66-33_400	220	38	2,6	4,5	87	0,331	17
	230	49	7	6,7	79	0,387	14
	240	55	15	10	66	0,363	6
	250	67	28	16	49	0,328	19
MF_50-50_400	220	39	3,4	4,0	87	0,339	20
	230	48	7,1	6,6	79	0,379	11
	240	53	13	11	66	0,350	2
	250	67	26	15	48	0,322	17
MF_33-66_400	220	43	10	3,7	83	0,357	26
	230	56	17	5,8	72	0,403	18
	240	65	25	9,4	58	0,377	10
	250	78	34	15,6	39	0,304	10

4.5. Conclusiones

En bibliografía hay cierta controversia acerca de si es posible llevar a cabo la reacción conjunta de la SFT y WGS. Los resultados obtenidos en este trabajo parecen indicar que la incorporación de un catalizador WGS podría mejorar la productividad de hidrocarburos y C_{5+} , lo que ofrece una oportunidad para simplificar el proceso. Sin embargo, nuestros resultados demuestran que hay que tener mucho cuidado a la hora de escoger el catalizador.

Por un lado, se debe asegurar que los catalizadores WGS no contengan ningún elemento que pueda afectar negativamente a la actividad del otro catalizador como hemos observado con el K que contiene las fases de Mn usadas. Por otro lado, los dos catalizadores deben satisfacer las condiciones de activación y reacción necesarias para la reacción conjunta de ambos catalizadores. Este ha sido el caso del catalizador CuZnAl que hemos empleado por ser un catalizador típico de WGS. Cuando utilizábamos las condiciones de reducción adecuadas para el catalizador SFT, el catalizador WGS sufría un sinterizado importante que producía pérdida de actividad. Si reducíamos en condiciones más suaves, las adecuadas para el de WGS, la actividad inicial de WGS era notoria, pero este catalizador de WGS no es estable en las condiciones de reacción de la SFT, desactivándose en pocas horas. Por último, el catalizador WGS debe ser lo suficientemente activo para operar en las condiciones SFT, que son unas condiciones poco favorables para los catalizadores de WGS habituales.

Este estudio muestra que es posible incrementar la productividad de hidrocarburos y C_{5+} al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, pudiendo eliminar el límite estequiométrico que existe al utilizar un gas de síntesis de baja relación H₂/CO. Sin embargo, el catalizador Pt/CeO₂ muestra más actividad WGS al incrementar la temperatura a partir de 230 °C. A partir de esa temperatura el catalizador SFT de cobalto tiende a formar CH₄. Por lo que para que la productividad a C_{5+} sea lo máximo posible y evitar la formación de CH₄, se ha visto la necesidad de otro catalizador WGS, que además de cumplir los requisitos antes mencionados, ofrezca mayor actividad WGS a baja temperatura de reacción.

4.6. Referencias

- [1] W.X. Peng, L.S. Wang, M. Mirzaee, H. Ahmadi, M.J. Esfahani, S. Fremaux, *Energ. Convers. Manage.* 135 (2017) 270-273.
- [2] K. Goransson, U. Soderlind, J. He, W. Zhang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 482-492.
- [3] G. Ruoppolo, P. Ammendola, R. Chirone, F. Miccio, *Waste Manage.* 32 (2012) 724-732.
- [4] P. Parthasarathy, K. Sheeba Narayanan, *Renew. Energy* 66 (2014) 570-579.
- [5] Y.H. Kim, K.W. Jun, H. Joo, C. Han, I.K. Song, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 427-432.
- [6] N. Rados, M.H. Al-Dahhan, M.P. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6086-6094.
- [7] I.C. Yates, C.N. Satterfield, *Energy Fuel* 5 (1991) 168-173.
- [8] D.B. Pal, R. Chand, S.N. Upadhyay, P.K. Mishra, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 93 (2018) 549-565.
- [9] M. Zhu, I.E. Wachs, *Catal. Today* 311 (2018) 2-7.
- [10] K. Liu, C. Song, V. Subramani, *Hydrogen and Syngas Production and Purifications Technologies*, AIChE, Wiley, 2010.
- [11] H.H. Kung, *Catal. Today* 11 (1992) 443-453.
- [12] J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D.C. Elliot, D.J. Stevens, J.F. White, *Ind. Eng. Chem, Res*, 44 (2005) 1722-1727.
- [13] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238-2247.
- [14] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 287-295.
- [15] T. Tabakova, V. Idakiev, G. Avgouropoulos, C.J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Ioannides, *Appl. Catal. A: Gen* 451 (2013) 184-191.
- [16] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, U.M. Graham, K.G. Azzam, L. Liganiso, B.H. Davis, *Catal. Comm.* 11 (2010) 1193-1199.
- [17] M. Gonzalez Castaño, T.R. Reina, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Catal.* 314 (2014) 1-9.
- [18] L. Pastor-Pérez, V. Belda-Alcázar, C. Marini, M.M. Pastor-Blas, A. Sepúlveda-Escribano, E.V. Ramos-Fernandez, *Appl. Catal. B: Environ.* 225 (2018) 121-127.

Capítulo 4. Incorporación del catalizador WGS en la SFT

- [19] P. Piermartini, T. Schuhmann, P. Pfeifer, G. Schaub, *Top. Catal.* 54 (2011) 967-976.
- [20] C.M.Y. Yeung, S.C. Tsang, *Catal. Lett.* 128 (2009) 349-355.
- [21] T.R. Reina, S. Ivanova, V. Idakiev, J.J. Delgado, I. Ivanov, T. Tabakova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 779-787.
- [22] H-S. Roh, H.S. Potdar, S-W. Jeong, K-S. Kim, J-O. Shim, W-J. Jang, K.Y. Koo, W.L. Yoon, *Catal. Today* 185 (2012) 113-118.
- [23] D-W. Jeong, W-J. Jang, J-O. Shim, W-B. Han, H-M. Kim, Y-L. Lee, J.W. Bae, H-S. Roh, *Renew. Energy* 79 (2015) 78-84.
- [24] H-S. Na, J-O. Shim, W-J. Jang, K-W. Jeon, H-M. Kim, Y-L. Lee, D-W. Lee, S-Y. Yoo, J.W. Bae, C.V. Rode, H-S. Roh, *Catal. Today* 309 (2018) 83-88.
- [25] Y-L. Lee, A. Jha, W-J. Jang, J-O. Shim, C.V. Rode, B-H. Jeon, J.W. Bae, H-S. Roh, *Appl. Catal. A: Gen.* 551 (2018) 63-70.
- [26] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215-221.
- [27] E.P. Fraccari, O. D'Alexandro, J. Sambeth, G. Baronetti, F. Mariño, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 67-73.
- [28] M.J. Keyser, R.C. Everson, R.L. Espinoza, *Appl. Catal. A: Gen.* 171 (1998) 99-107.
- [29] C.A. Chanenchuk, I.C. Yates, C.N. Satterfield, *Energy Fuel* 5 (1991) 847-855.
- [30] H.M. Spiers, *Technical Data on Fuel*, 6th Ed., The British National Committee, World Power Conference, 1961.
- [31] "Test for Pour Point" ASTM F 97-86, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986.
- [32] M. Lualdi, S. Logdberg, F. Regali, M. Boutonnet, S. Jaras, *Top. Catal.* 54 (2011) 977-985.
- [33] N. Escalona, C. Medina, R. Garcia, P. Reyes, *Catal. Today* 143 (2009) 76-79.
- [34] T. Ma, H. Imai, T. Shige, T. Sugio, X. Li, *J. Nonomat.* 268121 (2015).
- [35] S. Logdberg, D. Tristantini, O. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Jaras, E.A. Blekan, A. Holmen, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 167-182.
- [36] G.L. Bezemer, P.B. Radstake, U. Falke, H. Oosterbeek, H.P.C.E. Kuipers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 237 (2006) 152-161.
- [37] F. Morales, E. Smit, F.M.F. de Groot, T. Visser, B.M. Weckhuysen, *J. Catal.* 246 (2007) 91-99.
- [38] D. Merino, I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, M. Montes, *Top. Catal.* 59 (2016) 207-218.

- [39] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, J.A. Odriozola, *App. Catal. B: Environmental* 123-124 (2012) 27-35.
- [40] H. Cao, X. Wang, H. Gu, J. Liu, L. Luan, W. Liu, Y. Wang, Z. Guo, *RSC Adv.* 5 (2015) 34566-34571.
- [41] C. N. Hamelink, A. P. C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, *Energy* 29 (2004) 1743-1771
- [42] F. Morales Cano, O.L.J. Gijzeman, F.M.F. de Groot, B.M. Weckhuysen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 147 (2004) 271-276.
- [43] D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng, *Microp. Mesop. Mat.* 47 (2001) 15-24.
- [44] T.E. Feltes, L. Espinosa-Alonso, E. de Smit, L. D'Souza, R.J. Meyer, B.M. Weckhuysen, J.R. Regalbuto, *J. Catal.* 270 (2010) 95-102.
- [45] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *J. Catal.* 220 (2003) 486-499.
- [46] F. Morales, D. Grandjean, A. Mens, F.M.F. de Groot, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8626-8639.
- [47] C.M. Balonek, A.H. Lillebo, S. Rane, E. Rytter, L.D. Schmidt, A. Holmen, *Catal Lett.* 138 (2010) 8-13.
- [48] O. Borg, N. Hammer, B. C. Enger, R. Myrstad, O. A. Lindvag, S. Eri, T. H. Skagseth, E. Rytter, *J. Catal.* 279 (2011) 163-173.
- [49] A. H. Lillebo, E. Patanou, J. Yang, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Catal. Today* 215 (2013) 60-66.
- [50] E. Patanou, A.H. Lillebo, J. Yang, D. Chen, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1787-1793.
- [51] L. Gavrilovic, J. Brandin, A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, E.A. Blekkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 1935-1942.
- [52] Q. Chen, I. Svenum, Y. Qi, L. Gavrilovic, D. Chen, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 12246-12254.
- [53] S. Eri, J.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis, *United States Patent* 4.880.763, Nov. 14 (1989).
- [54] S.L. Suib, H. Boxun, E.R. Kreidler, C.J. Brooks, *PCT/US2012/030514*, Oct. 4 (2012).
- [55] M. Tsuji, M. Abe, *Sovernt Extr. Ion Exch.* 2 (1984) 253.
- [56] V. D. Makwana, L. J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y. Son, S. L. Suib, *Catal. Today* 85 (2003) 225-233.

- [57] K. Nishida, I. Atake, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *App. Catal. A: General* 337 (2008) 48-57.
- [58] I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 210 (2002) 273-284.
- [59] B. Lindstrom, L. J. Pettersson, P. Govind Menon, *App. Catal. A: General* 234 (2002) 111-125.
- [60] R. Prins, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714-2738.
- [61] K.D. Jung, A.T. Bell, *J. Catal.* 193 (2000) 207-223.
- [62] K. Kandel, U. Chaudhary, N.C. Nelson, I.I. Slowing, *ACS Catal.* 5 (2015) 6719-6723.
- [63] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 268 (2007) 185-194.
- [64] S. Choi, Y. Kang, S. Kim, *App. Catal. A: General* 549 (2018) 188-196.
- [65] Y. Fernández, J.A. Menéndez, A. Arenillas, E. Fuente, J.H. Peng, Z.B. Zhang, W. Li, Z.Y. Zhang, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1372-1378.
- [66] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *App. Catal. A: General* 131 (1995) 283-296.
- [67] I. Atake, K. Nishida, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A Chem.* 275 (2007) 130-138.
- [68] T.R. Reina, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *App. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 98-107.
- [69] G. K. Reddy, P.G. Smirniotis, *Water Gas Shift Reaction*, Chapter 1, Elsevier, 2005.
- [70] A. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Lett.* 38 (1996) 143-147.
- [71] P. Baeza, M.S. Ureta-Zañartua, N. Escalona, J. Ojeda, F.J. Gil-Llambías, B. Delmon, *App. Catal. A: General* 274 (2004) 303-309.
- [72] M. González-Castaño, S. Ivanova, T. Ioannides, M.A. Centeno, J. A. Odriozola, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1556-1564.
- [73] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Letters* 77 (2001) 1-3.
- [74] N. Barrabés, K. Föttinger, A. Dafinov, F. Medina, G. Rupprechter, J. Llorca, J.E. Sueiras, *App. Catal. B: Environ.* 87 (2009) 84-91.
- [75] G. Jacobs, S. Ricote, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 302 (2006) 14-21.
- [76] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16-22.

[77] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.* 210 (2002) 127-136.

[78] P. Permartini, T. Schumann, P. Pfeifer, G. Schaub, *Top. Catal.* 54 (2011) 967-976.

[79] H. Idriss, *Platinum Metals Rev.* 48 (3) (2004) 105-115.

[80] M. Abid, V. Paul-Boncour, R. Touroude, *App. Catal. A: General* 297 (2006) 48-59.

[81] C. M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287-300.

[82] C.M. Kalamaras, D.D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729-2742.

[83] T. Tiwari, B. Sarkar, R. Tiwari, C. Pendem, T. Sasaki, S. Saran, R. Bal, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 395 (2014) 117-123.

[84] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499-512.

[85] A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Tod.* 106 (2005) 265-270.

[86] X. Ma, Q. Sun, W. Ying, D. Fang, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 232-236.

Capítulo 5

Catalizadores de hierro para la SFT

ÍNDICE

5.1	Introducción	259
5.1.1	Catalizadores de Fe para la SFT	259
5.1.2	Metal Organic Frameworks (MOFs)	260
5.1.3	Síntesis de los MOFs	261
5.1.4	Estructuración de los MOFs	262
5.2	Resultados de la síntesis del MOF FeBTC	266
5.2.1	Caracterización	267
5.2.1.1	Efecto del precursor de hierro	267
5.2.1.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	267
5.2.1.1.2	Adsorción de N ₂	268
5.2.1.1.3	FTIR-ATR (Reflectancia Total Atenuada)	269
5.2.1.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	270
5.2.1.2	Efecto de la incorporación del NH ₄ OH como compuesto de carácter básico	271
5.2.1.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	271
5.2.1.2.2	Adsorción de N ₂	272
5.2.1.2.3	Espectroscopía infrarroja	273
5.2.1.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	274
5.2.1.3	Efecto del tiempo de envejecimiento	275
5.2.1.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	275
5.2.1.3.2	Adsorción de N ₂	276
5.2.1.4	Eliminación del exceso de Na	277
5.2.1.5	Importancia de la presencia del compuesto de carácter básico en la síntesis (NaOH)	278
5.2.1.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	279

5.2.1.5.2	Adsorción de N ₂	279
5.3	Preparación de catalizadores estructurados de MOF	280
5.3.1	Descripción de los sustratos estructurados	281
5.3.2	Caracterización de los sustratos estructurados	281
5.3.2.1	SEM	282
5.3.2.1.1	Tratamiento térmico de las espumas y monolitos de FeCrAl	282
5.3.2.1.2	Tratamiento térmico de los monolitos de AISI 304	285
5.3.2.1.3	Ataque básico de los monolitos de aluminio	287
5.3.2.1.4	Cordierita	288
5.3.2.2	Propiedades texturales de los sustratos estructurados	288
5.3.3	Recubrimiento de los sustratos estructurados	289
5.3.3.1	Crecimiento in situ y secundario	289
5.3.3.2	Recubrimiento por inmersión	292
5.3.3.2.1	Estabilidad de la suspensión	292
5.3.3.2.1.1	Tamaño de partícula	293
5.3.3.2.1.2	Potencial zeta	293
5.3.3.2.2	Efecto del pH en las propiedades del MOF FeBTC	294
5.3.3.2.2.1	DRX	294
5.3.3.2.2.2	Adsorción de N ₂	295
5.3.3.2.3	Efecto de los aditivos en la adherencia	297
5.3.3.2.4	Comportamiento reológico	299
5.3.3.2.4.1	Experimento en oscilación (reómetro)	300
5.3.3.2.4.2	Experimento en flujo (reómetro)	302
5.3.3.2.5	Potencial zeta de la suspensión	304
5.3.3.2.6	Experimentos en oscilación	305
5.3.3.2.7	Número de inmersiones	307

Capítulo 5. Catalizadores de hierro para la SFT

5.3.4	Calidad de recubrimiento	308
5.3.5	Test de adherencia	310
5.4	Obtención del catalizador Fe@C	310
5.4.1	Caracterización del Fe@C en polvo	310
5.4.1.1	DRX	311
5.4.1.2	Adsorción de N ₂	312
5.4.1.3	ICP	315
5.4.1.4	TEM	316
5.4.1.5	TPR	317
5.4.2	Caracterización del catalizador Fe@C estructurado	319
5.4.2.1	Porosimetría de mercurio	319
5.4.2.1.1	Cálculo del espesor de capa	319
5.4.2.1.2	Porosidad de los sustratos estructurados	320
5.4.2.2	Adsorción de N ₂	321
5.4.2.3	Difracción de rayos X	322
5.4.2.4	TPR	324
5.4.2.5	TGA	324
5.5	Actividad catalítica	325
5.5.1	Actividad catalítica del catalizador en polvo	325
5.5.1.1	Catalizador suspendido en función del tamaño de partícula	327
5.5.2	Actividad catalítica de los catalizadores estructurados	328
5.5.2.1	Efecto del espesor de la capa en los distintos sustratos estructurados	328
5.5.2.1.1	Monolitos de cordierita	328
5.5.2.1.2	Monolitos de aluminio	329
5.5.2.1.3	Espumas de FeCrAl	330
5.5.2.2	Efecto de la temperatura de reacción	331

Síntesis de Fischer-Tropsch a partir de biomasa

5.5.2.3	Efecto de la geometría del monolito	333
5.6	Discusión de los resultados	336
5.6.1	Efecto del método de recubrimiento	336
5.6.2	Actividad catalítica del catalizador en polvo en función de la temperatura	340
5.6.3	Actividad catalítica de los sustratos estructurados	344
5.6.3.1	Efecto del espesor de la capa catalítica	344
5.6.3.2	Efecto del sustrato estructurado	347
5.6.3.2.1	Efecto de la conductividad térmica y de la porosidad	347
5.6.3.2.2	Efecto de la geometría del sustrato estructurado	350
5.7	Conclusiones	350
5.8	Referencias	351

5.1. Introducción

En el Capítulo 3 se concluye que con los catalizadores de cobalto es necesario trabajar con una relación H_2/CO de 2 (relación estequiométrica), puesto que el déficit de H_2 en el gas de síntesis afecta negativamente a la productividad de los catalizadores basados en este metal. Estos catalizadores presentan poca actividad WGS, por lo que no tienen la capacidad de reajustar la relación H_2/CO a 2. En cambio, los catalizadores de hierro tienen alta actividad WGS permitiendo que la relación H_2/CO consumida por estos catalizadores en la SFT sea menor que 2 [1,2]. En cuanto al mecanismo, está aceptado que el O que proviene del CO se elimina como agua en el caso de los catalizadores de cobalto, mientras en el caso del hierro es eliminado como H_2O o CO_2 [3].

5.1.1. Catalizadores de Fe para la SFT

Los catalizadores de hierro para la SFT que se utilizan pueden ser máscicos o soportados. Sin embargo, los catalizadores de hierro máscicos pueden ser mecánicamente inestables en condiciones de activación [4] o reacción [5]. Por otro lado, la dispersión del hierro sobre un soporte poroso conduce a una mejor estabilidad mecánica, a un uso más eficiente de la fase activa, y podría dar lugar a una mayor actividad catalítica.

El papel más importante del soporte es mantener el hierro altamente dispersado durante la SFT. Los soportes para los catalizadores de hierro se limitan principalmente a SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , materiales carbonosos y óxidos mixtos de $SiO_2-Al_2O_3$, incluyendo las zeolitas [6,7,8,9,10].

Hay que tener en cuenta que las características del soporte que se utilice pueden influir en la actividad del catalizador [11,12]. Podría esperarse que los soportes de interacción fuerte proporcionen mejores catalizadores, debido a la estabilización de una mayor dispersión de hierro. Lamentablemente, una fuerte interacción entre el hierro y el soporte puede llevar también a la formación de compuestos de interacción con el propio soporte (por ejemplo, aluminatos o silicatos). Estos compuestos son muy difíciles de reducir o de carburizar y no generan ningún centro activo para la SFT [13,14].

Por otro lado, cuando el hierro se dispersa en un soporte de interacción débil (por ejemplo, carbón activado, esferas de carbón, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono) [15,16,17], se facilita la reducción del metal y la formación de carburo de hierro, que es la fase activa en la SFT [18], pero puede mostrar una desactivación rápida que puede deberse al sinterizado de la fase activa, a la formación de carbono grafitico y a otros fenómenos [19,20,21].

Una de las formas de evitar el sinterizado es el confinamiento de la fase activa dentro de canales porosos. Recientemente, se están utilizando estructuras órgano-metálicas (MOFs, metal organic frameworks) como precursores para la preparación de catalizadores basados en hierro para la SFT [22,23]. Estas estructuras permiten obtener catalizadores con elevadas cargas de fase activa altamente dispersada, y la encapsulación del hierro en una matriz carbonosa altamente porosa da lugar a una alta actividad y estabilidad. Como resultado, los sólidos derivados de los MOFs muestran productividades de un orden de magnitud superior al de los catalizadores Ruhrchemie y Sasol [23,24].

5.1.2. Metal Organic Frameworks (MOFs)

Los MOFs son sólidos formados por iones metálicos o clústeres coordinados con ligandos orgánicos, que forman estructuras uni-, di- o tridimensionales. La estructura porosa que forman depende fuertemente de la preferencia de coordinación del metal y de la longitud y rigidez del ligando orgánico. Actualmente, se encuentran más de 15.000 MOFs registrados en el centro de datos cristalográficos de Cambridge [25].

Los MOFs se componen de centros metálicos y ligandos orgánicos que pueden ser modificados en su composición química y disposición, una cualidad que difiere de las zeolitas puramente inorgánicas. El buen control de los compuestos inorgánicos y orgánicos en los MOFs ofrece un conjunto de estructuras accesibles y extraordinarias. Además, ofrecen la posibilidad de diseñar MOFs con diversos comportamientos químicos. Por lo tanto, se ha estudiado la posibilidad de utilizar estos compuestos para diversas aplicaciones, tales como, almacenamiento de gas, adsorción de gases, liberación de medicamentos, aprovechamiento de luz y energía, catálisis, degradación de sustancias tóxicas, etc. [26].

Por otro lado, la dispersión atómica de los centros metálicos que ofrecen los MOFs y los materiales derivados de éstos, juega un papel muy importante a la hora de preparar catalizadores heterogéneos [27]. Estos centros se pueden generar en los centros metálicos, en los ligandos orgánicos y en los poros. En el caso de los centros metálicos, algunos MOFs presentan centros metálicos expuestos, los cuales pueden servir como centros de adsorción y activación para los reactivos.

Para incorporar los centros metálicos en los ligandos se utilizan compuestos orgánicos con nitrógeno, donde se incluye el metal, tal como Ru, Pt, Ir, Re, Mn, Fe o Co. Por último, la estructura bien definida de los MOFs posibilita el confinamiento de los complejos metálicos en los poros, lo que conduce a catalizadores heterogéneos con centros metálicos dispersados uniformemente [27].

5.1.3. Síntesis de los MOFs

El objetivo principal para la síntesis de los MOFs es establecer las condiciones de síntesis que conduce a la creación de bloques de compuestos inorgánicos definidos sin la descomposición del ligando orgánico. Asimismo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada [28].

Uno de los parámetros más importantes en la síntesis de los MOFs es la temperatura, y se distinguen dos rangos de temperatura: solvotérmica y no solvotérmica. Se dice que es solvotérmica cuando la reacción tiene lugar en un recipiente cerrado bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente. En cambio, las reacciones no solvotérmica tienen lugar por debajo o en el punto de ebullición del disolvente a presión atmosférica. Estas últimas reacciones, se pueden llevar a cabo tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas [28]. Por último, cabe destacar que en la síntesis de los MOFs, además de la temperatura, también son parámetros importantes en la formación de los productos la naturaleza del medio de reacción (disolvente, pH) y la concentración de la mezcla de partida (cantidad de disolvente), pudiendo obtenerse estructuras diferentes en algunos casos al variar estos parámetros [29].

Los primeros trabajos en la síntesis de los MOFs se basaron en las rutas de baja temperatura, reacciones en las que se lleva a cabo la reacción de precipitación seguida de la recristalización, o en las que se lleva a cabo por la evaporación lenta del disolvente [30]. Estos métodos son muy conocidos para el crecimiento de cristales de moléculas simples o iónicas, y es posible modificar las condiciones de reacción, como la velocidad de nucleación y el crecimiento del cristal. Para que el cristal crezca a partir de una disolución transparente, hay que ajustar la concentración de los reactivos para exceder la concentración crítica de la nucleación. Esto normalmente se consigue cambiando la temperatura o evaporando el disolvente. Cuando las partículas superan el tamaño crítico, da lugar el crecimiento del cristal.

Existen algunos MOFs que se han obtenido a temperatura ambiente, solo mezclando los reactivos de partida, por ejemplo: MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 o ZIF-8 [31,32,33]. Este método a veces se denomina como reacción de precipitación directa, donde la cristalización del MOF tiene lugar en un tiempo corto.

5.1.4. Estructuración de los MOFs

No existen muchos trabajos donde se estudie la estructuración de los MOFs sobre sustratos estructurados, probablemente debido a que los MOFs son materiales relativamente nuevos. En la mayoría de los casos, la estructuración de estos compuestos se lleva a cabo depositándolos sobre sustratos estructurados cerámicos [34,35,36] o mediante la formación de composites mediante el uso de materiales poliméricos [37]. Aunque el método de recubrimiento por inmersión es uno de los métodos más sencillos y versátiles para recubrir los sustratos estructurados, la técnica más utilizada para la estructuración de los MOFs es el crecimiento secundario [34,38,35,36], aunque también se utilicen otras técnicas como la extrusión [39], impresión 3D [40,41] y *ice-templating* [42].

En este capítulo se van a estudiar diferentes métodos para llevar a cabo la estructuración del MOF hierro benceno-1,3,5-tricarboxílico (FeBTC): crecimiento *in situ*, crecimiento secundario y recubrimiento por inmersión. A continuación, se explican los conceptos básicos de los métodos utilizados:

- *Crecimiento in situ:*

Este método se basa en el principio termodinámico de la formación de una nueva fase. El sustrato estructurado se sumerge en una disolución que contiene los reactivos necesarios para la síntesis del catalizador. Si partimos de una disolución líquida homogénea, y se varía la concentración o la temperatura, alcanzaremos la curva de solubilidad, la que indica que se debe formar una nueva fase. La creación de una nueva fase produce la estabilización del sistema debido a la disminución de la energía libre de Gibbs total, que depende de la cantidad de la nueva fase formada y del gasto de energía para la creación de una nueva superficie que separa las fases. Para que el cristal continúe creciendo necesita superar un tamaño crítico, si no lo supera prevalece el consumo de energía de superficie sobre la estabilización por la formación de la nueva fase y la partícula se redisolverá. Si superamos ampliamente la curva de saturación para superar así el tamaño crítico, decimos que hemos alcanzado la curva de supersolubilidad y se produce entonces la formación y crecimiento de los cristales en el seno de la solución.

Se diferencian dos tipos de nucleaciones: nucleación heterogénea (nucleación sobre el sustrato estructurado) y nucleación homogénea (nucleación en el medio reactivo). Cuando se incorpora un sustrato estructurado en el medio de síntesis, la formación de los cristales estará más favorecida sobre la superficie ya existente que la formación de nuevos gérmenes en el seno de la disolución. Es decir se favorecería la nucleación heterogénea frente a la nucleación homogénea [43].

Una manera de controlar la nucleación homogénea es modificar las condiciones de la síntesis. Por ejemplo, Basaldella et al. [44] observaron que es posible disminuir la nucleación homogénea diluyendo el medio de reacción. Por otro lado, Li. et al. [45] observaron que la basicidad del medio de reacción también afecta a la síntesis in situ de zeolitas: cuando el medio de reacción es poco básico no se obtienen cristales, y cuando el carácter básico del medio es fuerte, los cristales de zeolita se obtiene preferencialmente en la fase líquida, debido a que parte del aluminio se dispersa en la disolución favoreciendo su formación en la fase líquida. Sin embargo, una basicidad adecuada permite sintetizar la zeolita sobre el sustrato estructurado de aluminio.

Para llevar a cabo este método de preparación es importante tener en cuenta 3 factores [43]:

1. Utilizar una agitación adecuada para que toda la superficie del sustrato este en contacto con la disolución y evitar los gradientes de concentración.
2. Llevar a cabo el proceso lentamente, intentando permanecer entre la curva de saturación y la de supersaturación, para favorecer la nucleación heterogénea y evitar la homogénea.
3. Utilizar sustratos estructurados con una superficie rugosa que ofrezca compatibilidad química con el compuesto a depositar.

- *Crecimiento secundario* [28]:

Este método involucra más de una etapa. En la primera etapa, se recubre el sustrato estructurado con el compuesto deseado o con algún reactivo que participa en la síntesis mediante *crecimiento in situ*, crecimiento capa por capa o recubrimiento por inmersión. En la segunda etapa, se realiza el crecimiento del compuesto deseado sobre el reactivo o el compuesto a sintetizar que se ha depositado previamente sobre la superficie del sustrato estructurado.

El crecimiento capa por capa implica repetir una serie de inmersiones en varias disoluciones. Primero se sumerge en la disolución que contiene las sales precursoras, y luego, en la disolución que contiene el ligando. Se repite este ciclo hasta obtener la cantidad deseada del compuesto sobre el sustrato estructurado. Entre los diferentes ciclos de inmersión el sustrato estructurado se debe sumergir en un disolvente apropiado para eliminar los componentes que no han reaccionado o que han quedado fisisorbidos.

- *Recubrimiento por inmersión*

Este método consiste en preparar una suspensión estable del catalizador para recubrir los sustratos estructurados con ella. El sustrato estructurado se sumerge en la suspensión a velocidad constante, se mantiene dentro de la suspensión durante un tiempo, y por último, se retira a velocidad constante. El exceso de la suspensión se elimina por

centrifugado o mediante el soplado con aire comprimido, y el catalizador estructurado se seca y se calcina. Este último paso es necesario para conseguir el buen anclaje del catalizador sobre el sustrato estructurado. En principio, la estabilidad térmica de los MOFs es baja, por lo que este método no serviría a la hora de estructurar los MOFs. Sin embargo, en este trabajo el MOF es utilizado como un precursor del catalizador, obteniéndose el catalizador (Fe@C) tras un tratamiento térmico en inerte (pirólisis).

Para que una suspensión sea estable es importante controlar el tamaño de partícula, el potencial zeta del sólido en suspensión y la viscosidad del medio. El tamaño de partícula óptimo suele estar por debajo de las 10 μm [74] y el potencial zeta debe ser superior a 30 mV [76]. La viscosidad del medio es otro parámetro que condicionará la estabilidad de la suspensión, cuanto mayor sea la viscosidad del medio más estable será la suspensión.

No obstante, como es necesario sumergir los sustratos estructurados en la suspensión, la viscosidad del medio no puede ser muy elevada. Una viscosidad adecuada asegurará un comportamiento eficaz en el proceso de recubrimiento del sustrato estructurado, tanto en la succión de la suspensión mediante fuerza capilares como en la eliminación del exceso de la suspensión para obtener recubrimientos homogéneos. Una suspensión muy poco viscosa asegurará un recubrimiento homogéneo ya que se evitarán las acumulaciones, pero la carga depositada en cada recubrimiento será pequeña. En cambio, una suspensión muy viscosa cargará mucha cantidad de catalizador en cada recubrimiento [46]. Sin embargo, esta suspensión presentará problemas en la succión de la suspensión a través de los canales del monolito y en la eliminación del exceso, lo que conducirá a recubrimientos heterogéneos [43,47]. El valor de viscosidad adecuado para obtener recubrimientos homogéneo suele ser aproximadamente 10 - 20 cP [43,47,74,86,48]. Este parámetro se puede modificar cambiando la cantidad en sólido, disolvente, añadiendo aditivos, etc.

La adherencia es un factor primordial para asegurar que el catalizador permanezca sobre el sustrato estructurado durante la reacción y manipulación del catalizador. En cierto modo, la adherencia también está relacionada con la viscosidad, dado que las suspensiones muy viscosas conducen a recubrimientos heterogéneos y a acumulaciones que pueden desprenderse con facilidad [43]. Por otro lado, la rugosidad del sustrato estructurado y la

compatibilidad química que ofrece también pueden influir en la adhesión [43,47]. Por otro lado, el tamaño de partícula del catalizador en la suspensión es muy importante, ya que las partículas pequeñas pueden penetrar en la rugosidad del sustrato favoreciendo el anclaje de éstas [43,49,50,51,52]. Otra manera de mejora la adherencia es incorporar aditivos a la suspensión, tales como alúmina coloidal, sílice coloidal, nanofibras de carbono, etc. [53,54,75]. Estos aditivos pueden ser químicamente compatibles con la superficie del sustrato estructurado o con el catalizador que se va a depositar, por lo que mejoraran la adhesión o la cohesión, respectivamente.

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la estructuración y el comportamiento catalítico del catalizador Fe@C obtenido a partir de un MOF.

5.2. Resultados de la síntesis del MOF FeBTC

La síntesis del FeBTC se llevó a cabo mediante el método de síntesis directa, utilizando FeCl_3 y NaOH como precursores, tal y como se describe en la literatura [55]. Sin embargo, se realizaron algunas modificaciones en la síntesis para compatibilizarlos con su estructuración sobre sustratos metálicos como evitar la presencia de iones cloruro y el exceso de sodio en el catalizador final, puesto que puede afectar a la actividad catalítica del catalizador.

En efecto, la presencia de iones cloruro es dañino para los sustratos estructurados de acero, ya que pueden producir corrosión por picadura [56,57]. Por lo tanto, se estudió si sería posible partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en vez de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la síntesis.

Por otro lado, la presencia de Na en los catalizadores SFT de hierro puede disminuir la producción de CH_4 [58,59], lo cual es bueno, ya que es un producto indeseado. Sin embargo, no está claro si su presencia mejora o empeora la actividad SFT, dado que algunos autores observan que la actividad SFT aumenta con la incorporación del Na [60,61], mientras otros afirman que la actividad SFT disminuye [59,62,63]. Por lo tanto, se estudió la posibilidad de utilizar NH_4OH en vez de NaOH con el fin de evitar problemas relacionados con la presencia de sodio.

5.2.1. Caracterización

Las muestras sintetizadas y la muestra comercial se caracterizaron por rayos X, fisisorción de N_2 , espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

5.2.1.1. Efecto del precursor de hierro

Se realizaron dos síntesis para estudiar la influencia de diferentes reactivos en el producto resultante, uno con $FeCl_3$ y el otro con $Fe(NO_3)_3$. En los dos casos, se utilizó NaOH como base y 40 minutos de tiempo de envejecimiento. Finalmente, se llevó a cabo la comparación de los resultados con el FeBTC comercial (Basolite F300).

5.2.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los productos obtenidos y de la muestra comercial se muestran en la Figura 5.1. La baja resolución de los difractogramas se debe al carácter semi-amorfo de la muestra [55]. El ensanchamiento que presenta la muestra comercial, es el más estrecho, lo que sugiere un ordenamiento mayor de la estructura, o dicho de otra forma cristales más grandes. No obstante, las reflexiones del producto comercial coinciden con las reflexiones de los FeBTC sintetizados, indicando la obtención del mismo producto.

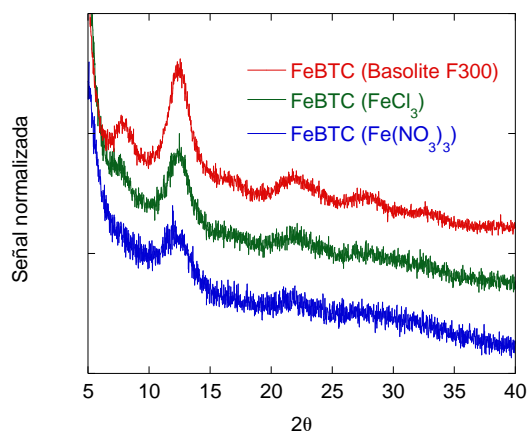


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con $FeCl_3$ y FeBTC sintetizado con $Fe(NO_3)_3$ (se utilizó NaOH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.1.2. Adsorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales sintetizado se muestran en la Figura 5.2 y Tabla 5.1, donde se observa que las muestras sintetizadas son materiales microporosos. La muestra comercial presenta una isoterma típica microporosa (tipo I), mientras que los sintetizados muestran una isoterma micro-mesoporosa (combinación de tipo I y IV).

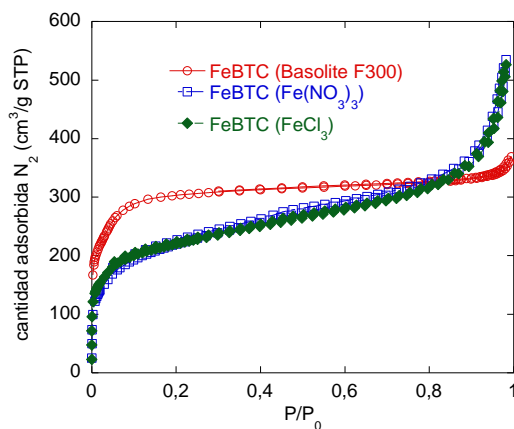


Figura 5.2. Adsorción N₂ de FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado a partir de FeCl₃ y FeBTC sintetizado a partir de Fe(NO₃)₃ (se utilizó NaOH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

La muestra Basolite F300 (comercial) tiene mayor superficie BET que los productos sintetizados (Tabla 5.1). No obstante, el volumen total de poros es mayor para las muestras sintetizadas. El volumen de poro microporoso y la superficie microporosa revelan que el producto comercial tiene un carácter microporoso mayor en comparación con los sintetizados y que se obtiene el mismo producto indistintamente del reactivo utilizado.

Tabla 5.1. Propiedades texturales del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NaOH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	S _{microporo} * (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{poro microporo} * (cm ³ /g)
FeBTC (Basolite F300)	1192	1145	0,57	0,46
FeBTC (Fe(NO ₃) ₃)	810	467	0,81	0,19
FeBTC (FeCl ₃)	796	403	0,83	0,24

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura ($P/P_0 = 0,6 - 0,8$).

5.2.1.1.3. FTIR-ATR (Reflectancia total Atenuada)

Debido a la baja resolución de los difractogramas, se utilizó la espectroscopía infrarroja como técnica complementaria para su identificación. El espectro de IR se divide principalmente en dos grupos, la región de los grupos funcionales (1500 - 4000 cm⁻¹) y la región de huella dactilar (625 - 1500 cm⁻¹). La primera región proporciona información sobre los diferentes grupos funcionales que están presentes en la muestra, mientras que la segunda se utiliza para confirmar o descartar la identidad de distintas muestras. Por lo tanto, si dos muestras presentan el mismo espectro en la región dactilar, se puede concluir que se trata del mismo compuesto.

Se realizó la comparación de las distintas muestras (Figura 5.3), obteniendo espectros similares. La región de los grupos funcionales muestra la presencia de los mismos grupos funcionales. Como se cita en literatura, el ácido-benceno-1,3,5- tricarboxílico (H₃BTC) tiene una banda intensa a 1690 cm⁻¹, asignado a la elongación de C=O, y las bandas a 1380 y 1450 cm⁻¹, correspondientes a la elongación de C-O [64], que se desplazan a 1620 cm⁻¹; 1270 y 1400 cm⁻¹, respectivamente, al coordinarse con el Fe³⁺ [64].

Por otro lado, en la región dactilar se observan algunas diferencias entre las muestras, principalmente a 1050 cm⁻¹, lo que significa que las muestras no son totalmente

idénticas. Estas diferencias pueden estar relacionadas con las diferentes sales precursoras empleadas para llevar a cabo la síntesis. Sin embargo, los espectros se parecen lo suficientemente para concluir que se obtiene un compuesto muy similar al FeBTC comercial, tal y como se observa en literatura [55]. Asimismo, esta técnica nos confirma que las muestras sintetizadas tanto a partir de nitrato de hierro como de cloruro de hierro, son prácticamente iguales.

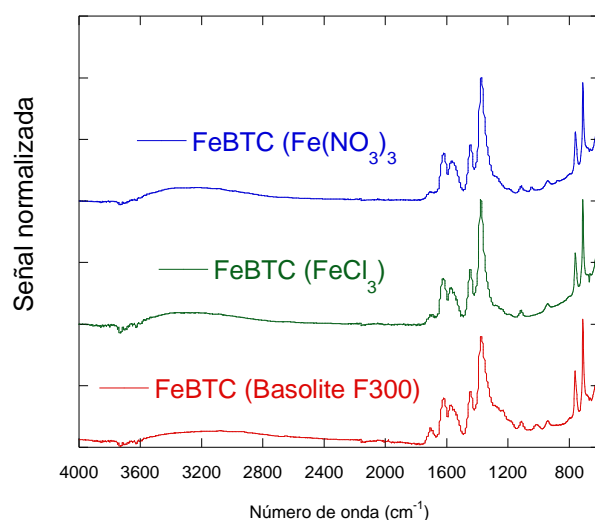


Figura 5.3. Espectros IR del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NaOH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos realizados en atmósfera inerte proporcionan información acerca de la estabilidad térmica de la muestra, que es una característica importante de los MOFs. Además, la curva TG puede proporcionar información sobre la semejanza de las muestras, siempre y cuando se obtenga el mismo patrón. Todas las muestras revelaron tener un comportamiento térmico similar (Figura 5.4).

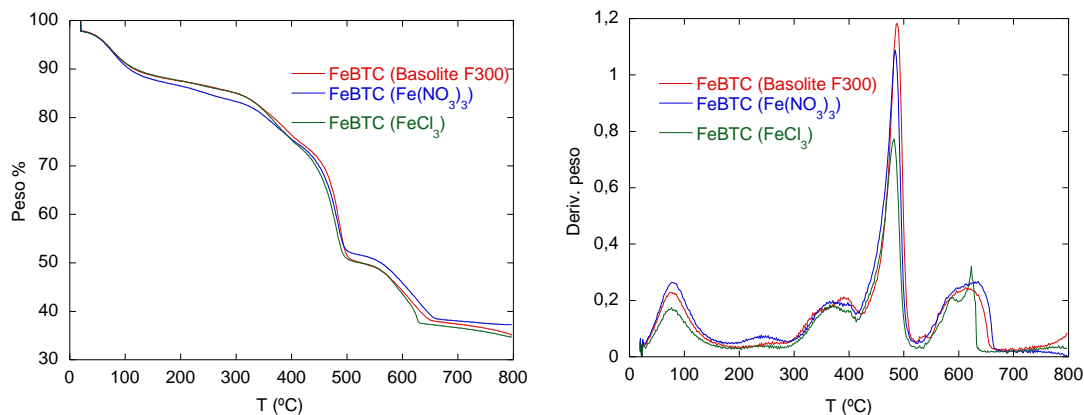


Figure 5.4. Curva TG (izquierda) y derivada de la pérdida de peso (derecha) en atmosfera inerte del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NaOH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.2. Efecto de la incorporación del NH₄OH como compuesto de carácter básico

Se realizaron otras dos síntesis para estudiar la influencia la utilización de NH₄OH como compuesto de carácter básico en la síntesis, una con FeCl₃ y la otra con Fe(NO₃)₃, empleando 40 minutos de tiempo de envejecimiento en ambos casos. Finalmente, se realizó la comparación de los resultados con la muestra comercial, tal y como se ha realizado con anterioridad.

5.2.1.2.1. Difracción rayos X (DRX)

En la Figura 5.5 se muestra la comparación de los difractogramas obtenidos durante la síntesis y del producto comercial. Los productos sintetizados con NH₄OH no presentan reflexiones, lo que sugiere que se obtiene otro compuesto o una mucho menor cristalinidad. Por consiguiente, el NH₄OH no parece una base apropiada para llevar a cabo la síntesis del FeBTC.

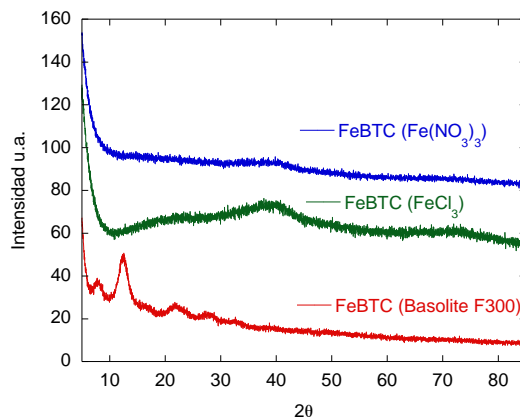


Figura 5.5. Difractograma rayos X del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NH₄OH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.2.2. Adsorción de N₂

El estudio de las propiedades texturales (Figura 5.6 and Tabla 5.2) muestra que el producto comercial es microporoso (isoterma tipo I), mientras que los sintetizados presentan isotermas de materiales mesoporosos (tipo IV). La superficie BET y el volumen de microporos disminuye drásticamente al utilizar NH₄OH como base. Por lo tanto, la adsorción de N₂ también confirma que los productos obtenidos son completamente diferentes, lo que corrobora que el NH₄OH no es una base adecuada para la síntesis de FeBTC.

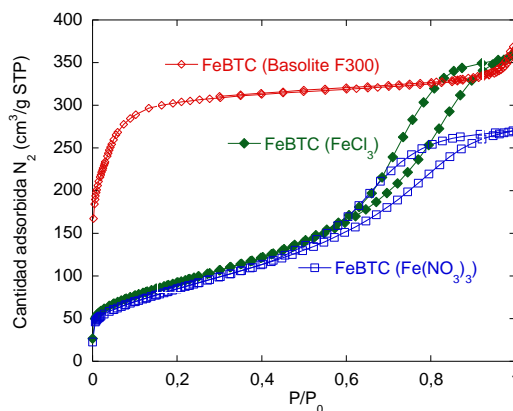


Figura 5.6. Adsorción de N₂ de FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NH₄OH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

Tabla 5.2. Propiedades texturales del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (utilizando NH₄OH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{poro microporo} * (cm ³ /g)
FeBTC (Basolite F300)	1192	0,57	0,35
FeBTC (Fe(NO ₃) ₃)	314	0,42	0
FeBTC (FeCl ₃)	337	0,55	0

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura ($P/P_0 = 0,6 - 0,8$).

5.2.1.2.3. Espectroscopía infrarroja

A pesar de haber confirmado por DRX y adsorción de N₂ que se obtiene un producto diferente al utilizar NH₄OH como base, se analizaron las muestras por espectroscopía infrarroja para obtener más información acerca de lo que puede ocurrir durante la síntesis. Como se ha mencionado antes, el espectro infrarrojo se divide en dos regiones: en la región de los grupos funcionales (1500 - 4000 cm⁻¹) y en la región de huella dactilar (625 - 1500 cm⁻¹). En este caso, se utiliza la región de los grupos funcionales para confirmar si tenemos los mismos grupos funcionales.

Los espectros infrarrojos muestran que en los productos sintetizados con NH₄OH no se observa la presencia de las bandas correspondientes a la elongación de C=O y C-O (1620 cm⁻¹; 1270 y 1400 cm⁻¹) [64], lo que sugiere que el ligando BTC no está coordinado con el Fe³⁺ (Figura 5.7).

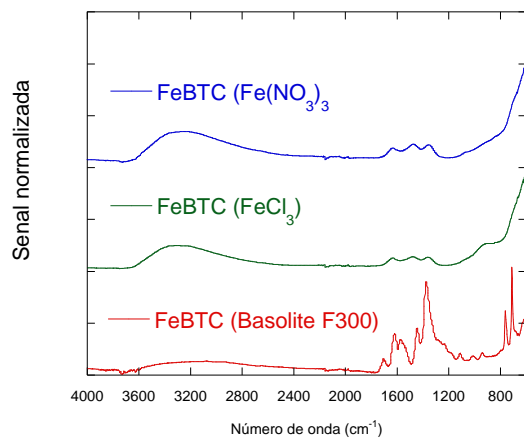


Figura 5.7. Espectro IR del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NH₄OH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las muestras sintetizadas presentan un comportamiento térmico totalmente diferente (Figura 5.8). Los productos sintetizados no presentan pérdida de peso a partir de 300 °C, lo que corresponde a la pérdida del ligando. Además, la pérdida total en peso de los productos sintetizados es del 17 %, cuando el comercial presenta una pérdida del 54 %. Este dato sugiere que el ligando BTC no está presente en la muestra. Por lo tanto, la presencia del NH₄OH parece que impide la coordinación del ligando BTC con el hierro.

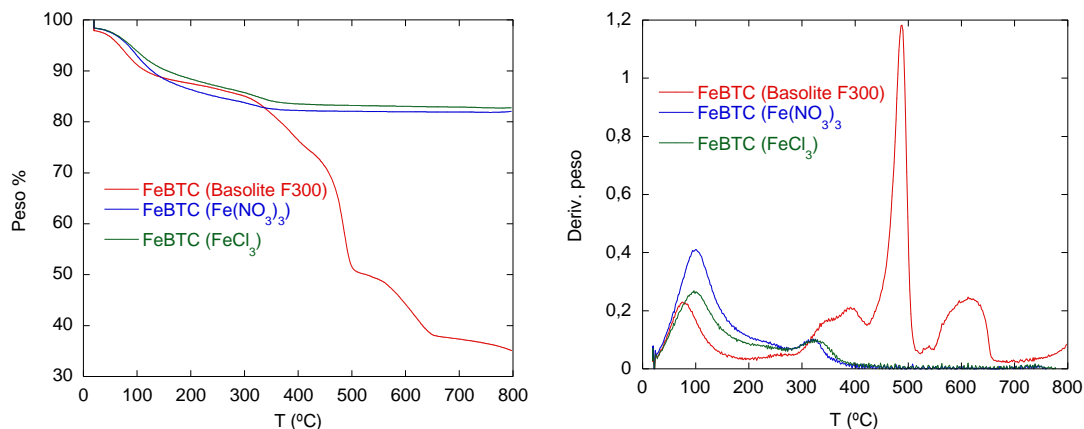


Figura 5.8. Curva TG (izquierda) y la derivada de la pérdida de peso (derecha) en atmósfera inerte del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con FeCl₃ y FeBTC sintetizado con Fe(NO₃)₃ (se utilizó NH₄OH como base y 40 min de tiempo de envejecimiento).

5.2.1.3. Efecto del tiempo de envejecimiento

Finalmente, se estudió el efecto del tiempo de envejecimiento. La síntesis se llevó a cabo utilizando Fe(NO₃)₃ como reactivo y NaOH como compuesto de carácter básico, ya que el estudio previo demostró que es posible llevar a cabo la síntesis con Fe(NO₃)₃, pero no con el NH₄OH. Luego, se varió el tiempo de envejecimiento entre 40 min y 14 h.

5.2.1.3.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los productos sintetizados se comparó con la muestra comercial (Figura 5.9), donde se observa que se obtiene el mismo producto, dado que se obtienen las mismas reflexiones en todos los casos. No obstante, al aumentar el tiempo de envejecimiento se obtienen reflexiones con menor ensanchamiento, lo que sugiere que se obtiene una estructura más ordenada.

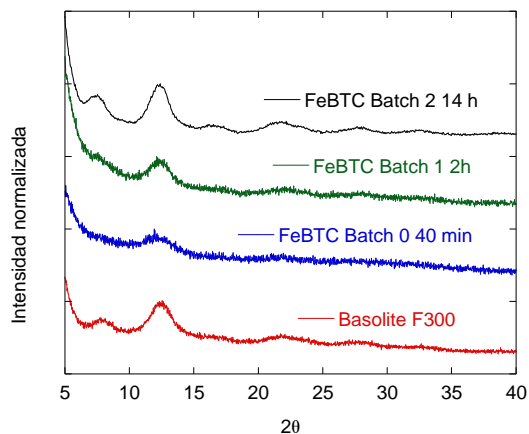


Figura 5.9. Los difractogramas DRX del FeBTC comercial (Basolite F300) y FeBTC sintetizado variando en tiempo de envejecimiento.

5.2.1.3.2. Adsorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados, muestran que todos los materiales son microporosos (Figura 5.10 y Tabla 5.3). La muestra comercial presenta una isoterma típica de materiales microporosos (tipo I), mientras que los sintetizados presentan isotermas micro-mesoporosas (combinación de tipo I y IV). Al incrementar el tiempo de envejecimiento se observó un aumento de la superficie BET, siendo similar al comercial con el tiempo de envejecimiento de 14 h. El volumen microporoso presentó la misma tendencia que la superficie BET, aumentando su valor al incrementar el tiempo de envejecimiento.

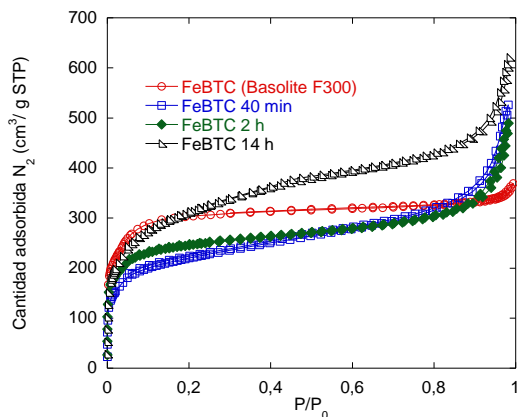


Figura 5.10. Adsorción de N₂ del FeBTC comercial (Basolite F300) y FeBTC sintetizado variando el tiempo de envejecimiento.

Tabla 5.3. Propiedades texturales del FeBTC comercial (Basolite F300) y FeBTC sintetizados variando el tiempo de envejecimiento.

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	S _{microporo} * (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{poro microporo} * (cm ³ /g)
FeBTC (Basolite F300)	1192	1145	0,57	0,46
FeBTC 40 min	810	467	0,81	0,19
FeBTC 2 h	935	764	0,76	0,31
FeBTC 14 h	1135	913	0,96	0,44

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura ($P/P_0 = 0,6 - 0,8$).

5.2.1.4. Eliminación del exceso de Na

Como demuestra el estudio previo, las mejores condiciones para llevar a cabo la síntesis son: Fe(NO₃)₃ como reactivo, NaOH como base y tiempo de envejecimiento de 14 h. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la presencia de sodio puede alterar la actividad SFT. Por lo tanto, considerando que se utiliza una gran cantidad de NaOH, se realizó un lavado exhaustivo del MOF para asegurar que se eliminaba todo el sodio presente en la muestra. Finalmente, se comprobó la cantidad de sodio en la muestra por SEM-EDS (Figura 5.11 y Tabla 5.4). Esta comprobación se realizó con diferentes lotes (síntesis repetidas), y se observa que durante el proceso limpieza se elimina casi todo el sodio de la muestra.

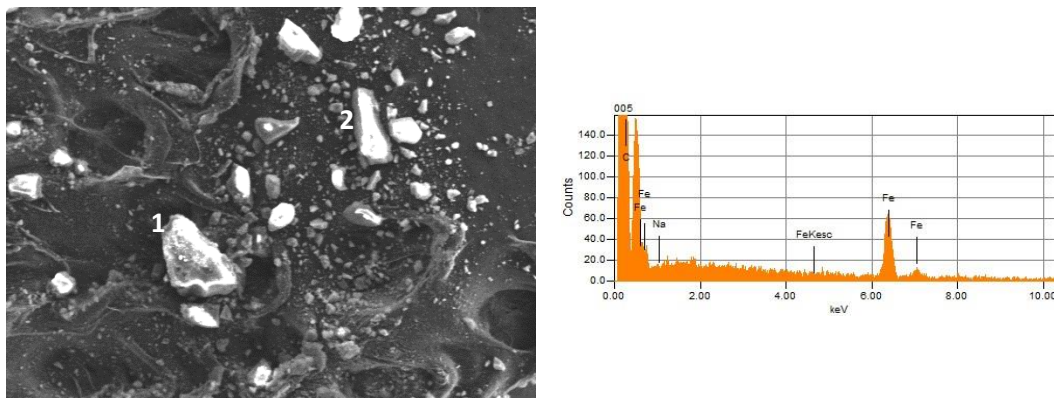


Figura 5.11. Imagen SEM y espectro EDS de la muestras sintetizadas.

Tabla 5.4. La cantidad de sodio en el producto resultante mediante SEM-EDS.

% Na	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Muestra completa	N.d.	0,00	0,03
Partícula 1	0,00	N.d.	N.d.
Partícula 2	0,00	N.d.	N.d.

N.d.: no detectado

5.2.1.5. Importancia de la presencia del compuesto de carácter básico en la síntesis (NaOH)

Por último, se estudió si la presencia del compuesto con carácter básico era importante en la síntesis del FeBTC. Para ello, se sintetizó el MOF FeBTC utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ utilizando como reactivo y utilizando 14 h de envejecimiento, sin añadir ningún tipo de base. Dichos resultados se comparan con el Basolite F300 (comercial) y con el FeBTC sintetizado empleando NaOH y tiempo de envejecimiento de 14 h.

5.2.1.5.1. DRX

Los difractogramas de los productos sintetizados se comparó con la muestra comercial (Figura 5.11), donde se observa que se obtiene el mismo producto, dado que se obtienen las mismas reflexiones en todos los casos.

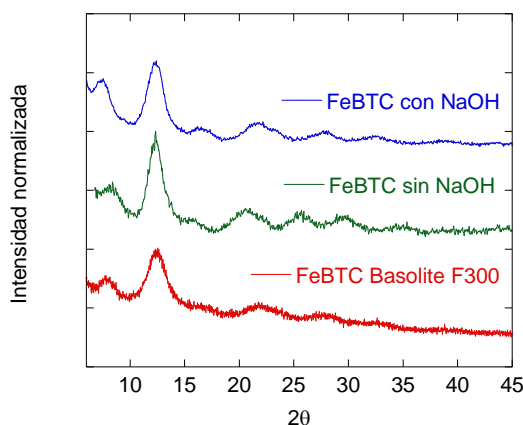


Figura 5.11. Los difractogramas DRX del FeBTC comercial (Basolite F300) y FeBTC sintetizado con NaOH y sin la ayuda de ninguna base.

5.2.1.5.2. Adsorción de N₂

La Figura 5.12 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra comercial, de la sintetizada utilizando NaOH como base y la obtenida sin utilizar ningún tipo de base. La muestra comercial y la sintetizada sin ningún tipo de base muestran una isoterma de tipo I, una isoterma típica microporosa, mientras que la sintetizada con la ayuda del NaOH muestra una isoterma micro-mesoporosa, una combinación de tipo I y IV. Los resultados revelan que es posible obtener el mismo compuesto sin utilizar la base. No obstante, el carácter microporoso de la muestra es mayor al utilizar NaOH como base (Tabla 5.5 y Figura 5.12).

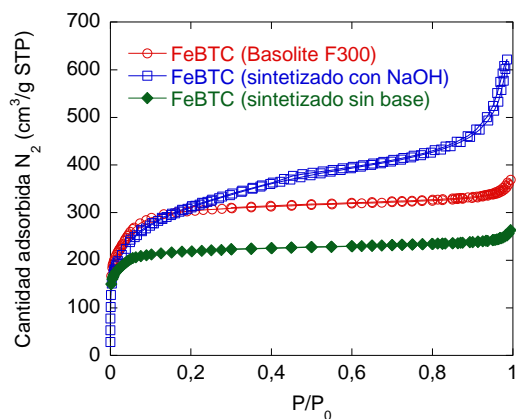


Figura 5.12. Adsorción de N₂ del FeBTC comercial (Basolite F300), FeBTC sintetizado con NaOH y sin la ayuda de ningún tipo de base.

Tabla 5.5. Propiedades texturales del FeBTC comercial (Basolite F300) y FeBTC sintetizados variando el tiempo de envejecimiento.

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	S _{microporo} * (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{poro microporo} * (cm ³ /g)
FeBTC (Basolite F300)	1192	1145	0,57	0,46
FeBTC con NaOH	1135	913	0,96	0,44
FeBTC sin base	854	821	0,41	0,33

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura ($P/P_0 = 0,6 - 0,8$).

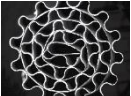

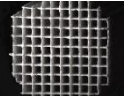
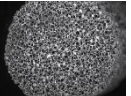
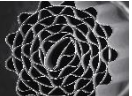

5.3. Preparación de catalizadores estructurados de MOF

En este apartado se estudia la preparación de los sustratos estructurados y los diferentes métodos utilizados para llevar a cabo el recubrimiento de estos sustratos estructurados.

5.3.1. Preparación de los sustratos estructurados

Para estructurar el catalizador FeBTC se han utilizado diferentes sustratos estructurados, que se detallan en la Tabla 5.6. Como se muestra en la tabla, dependiendo del material y de la densidad de celda utilizada la superficie geométrica del monolito varía. La porosidad del sustrato estructurado se calculó utilizando la Ecuación 3.3 (Capítulo 3).

Tabla 5.6. Descripción de los sustratos estructurados empleados.

Sustrato estructurado	MAL_R4	MAL_R2	MCOR	EFEC_60	MFEC_R4	MAISI_R4
						
Aleación metálica	Aluminio	Aluminio	Cordierita	FeCrAl	FeCrAl	AISI 304
Método de estructuración	inmersión	inmersión	inmersión	inmersión	Crecimiento in situ	Crecimiento in situ
Superficie geométrica (cm²)	165	406	153	159	206	215
Porosidad	0,877	0,731	0,840	0,949	0,915	0,912
Densidad de poro o celda	243 cpsi	1317 cpsi	199 cpsi	60 ppi	297 cpsi	271 cpsi
Dimensiones D x L (mm)	16 x 30	16 x 30	15 x 30	16 x 25	16 x 30	16 x 30

5.3.1.1. Caracterización de los sustratos estructurados

La caracterización de los sustratos estructurados se realizó por SEM, adsorción de Kr y N₂, y porosimetría de Hg.

5.3.1.2. SEM

Como se ha comentado anteriormente, para conseguir un recubrimiento adherente, es importante que la superficie del sustrato estructurado sea rugosa. En este apartado se muestra cómo cambia la superficie del sustrato con el pretratamiento empleado. Este pretratamiento depende de la aleación del sustrato empleado.

5.3.1.2.1. Tratamiento térmico de las espumas y monolitos de FeCrAl

Las espumas y monolitos de FeCrAl se calcinaron en aire a 900 °C durante 22 h. Las imágenes de SEM muestran como varía la superficie con dicho tratamiento (Figuras 5.13 y 5.14).

Antes del pretratamiento, en las Figuras 5.13 B y C, se observan que los filamentos de la espuma están agujereados. No obstante, al estudiar la superficie de la espuma a 5000 aumentos, se percibe una superficie no muy rugosa con la presencia de los granos de aleación Figura 5.13 D.

Después del pretratamiento, la presencia de los cristales aumenta, Figura 5.13 C (sin tratar) y Figura 5.13 E (tratado). Además del incremento de la presencia de los cristales, la rugosidad del filamento aumenta con el pretratamiento, tal y como se observa en las Figuras 5.13 D y F. Por lo tanto, las imágenes de SEM muestran que la rugosidad de la superficie aumenta con el pretratamiento, y aumenta la aparición de cristales, que podrían ser cristales de alúmina, ya que dicho pretratamiento induce la formación de agujas de alúmina en la superficie de los monolitos de FeCrAl [65].

En la Figura 5.14 se muestran las imágenes de SEM de los monolitos de FeCrAl. Antes del pretratamiento, en las Figuras 5.14 B y C, se observan que la superficie del FeCrAl es lisa, aunque aparecen unas marcas que pueden ser debidas al proceso de laminación (Figura 5.14 D). Después del pretratamiento, se observa un incremento de la rugosidad (Figura 5.14 B y D) debida a la presencia de agujas de alúmina que se producen debido al pretratamiento realizado (Figuras 5.14 F) [65].

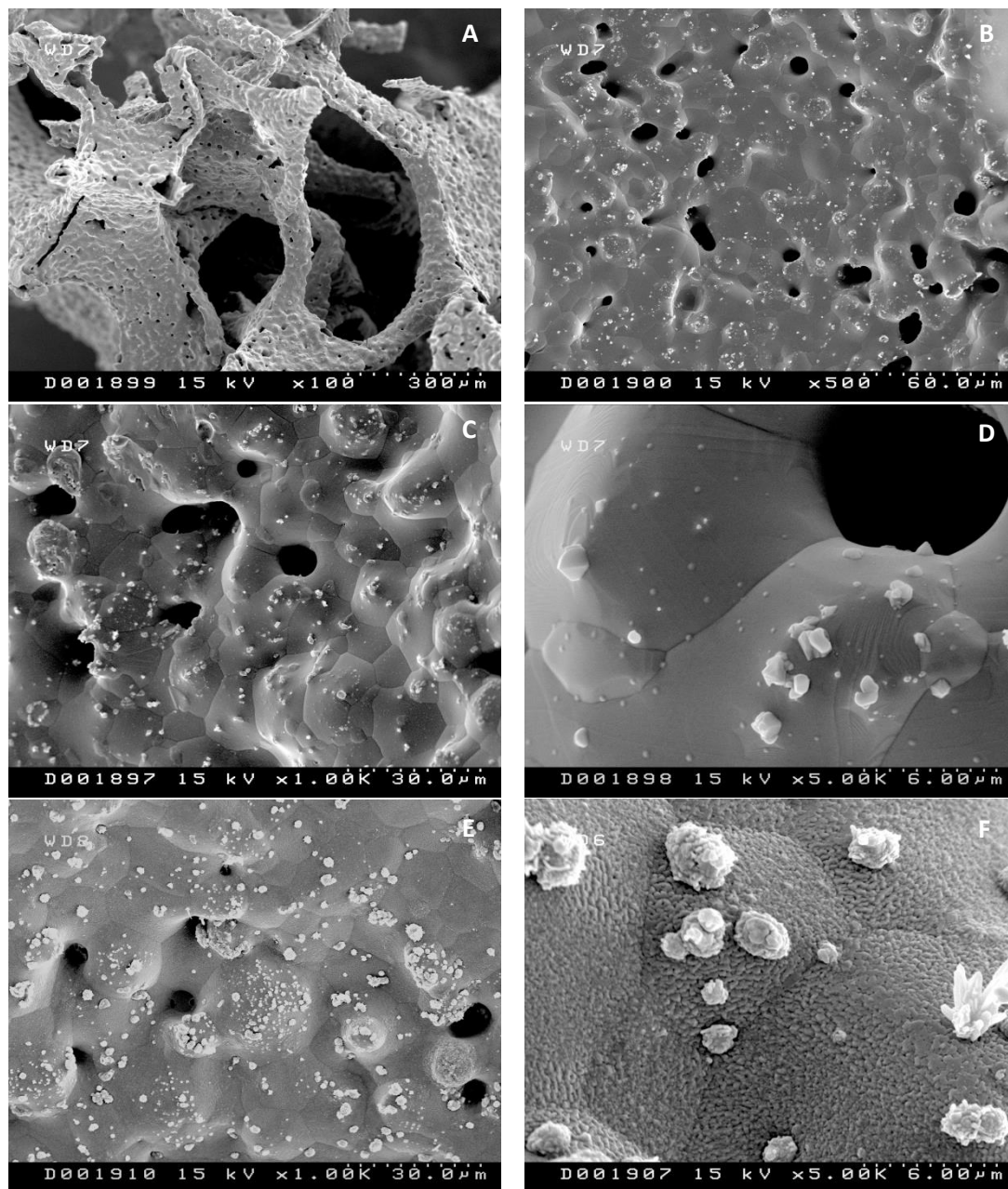


Figura 5.13. Imágenes de SEM de la superficie de las espumas de FeCrAl de 60 ppi: antes (A-D) y después (E-F) del pretratamiento.

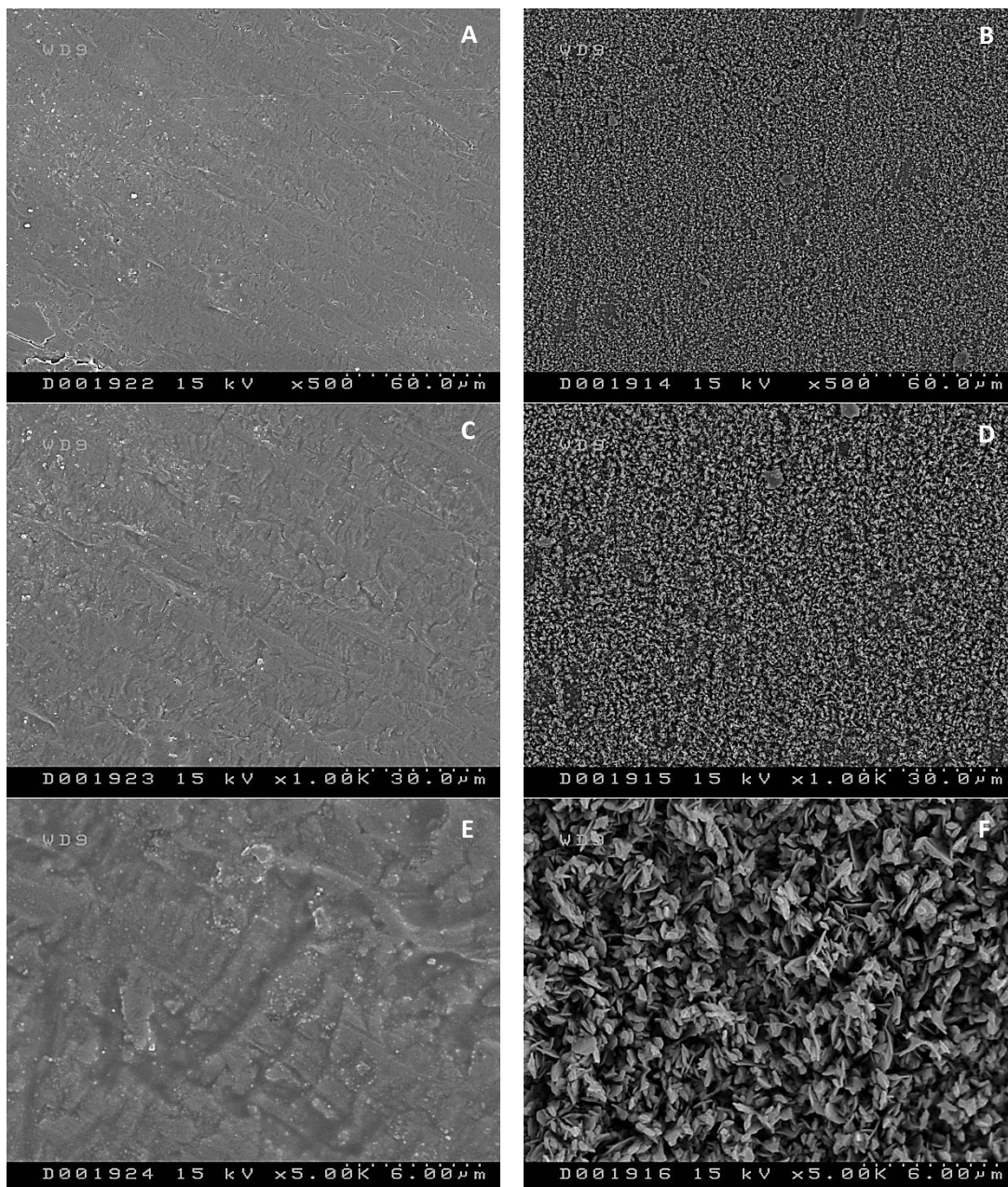


Figura 5.14. Imágenes de SEM de la superficie de los monolitos de FeCrAl: antes (A, C y E) y después (B, D y F) del pretratamiento.

5.3.1.2.2. Tratamiento térmico de los monolitos de AISI 304

Los monolitos de AISI 304 se calcinan a 900 °C durante 1 h con una rampa de 10 °C/min en un horno tubular con un flujo de aire de 10 mL/min [66]. Las imágenes de SEM muestran el cambio de la superficie con el pretratamiento empleado (Figura 5.15).

Antes del pretratamiento se observa que la superficie del monolito es lisa, pero muestra algunas imperfecciones debidas al proceso de laminado. No obstante, después del pretratamiento la rugosidad aumenta debido a la presencia de óxidos de manganeso, cromo y hierro sobre la superficie [67,68,69].

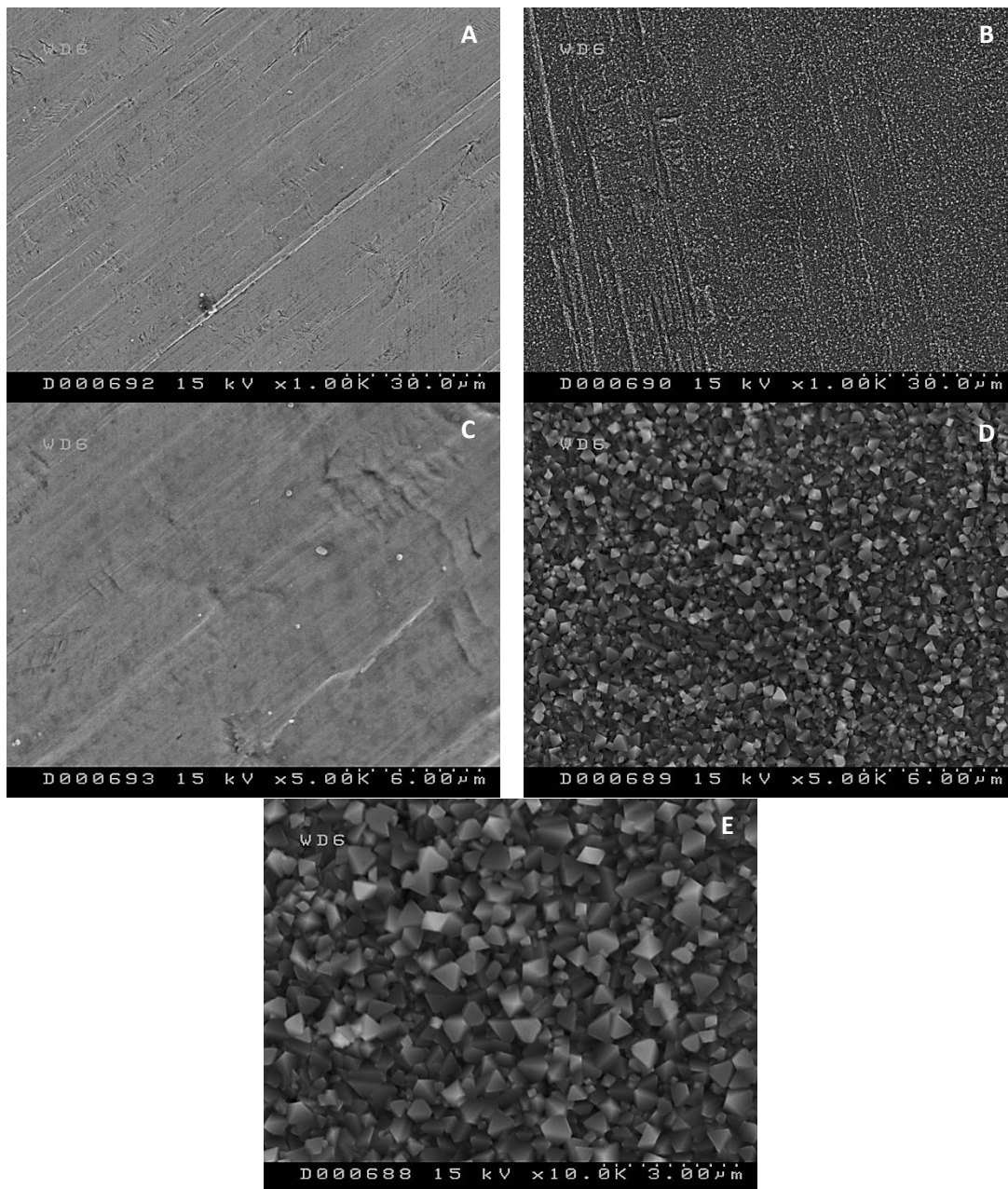


Figura 5.15. Imágenes de SEM de la superficie de los monolitos de AISI 304: antes (A y C) y después (B, D y E) del pretratamiento.

5.3.1.2.3. Ataque básico de los monolitos de aluminio

Los monolitos de aluminio una vez montados, se someten a un ataque básico utilizando una pastilla para máquinas lavavajilla [70]. Después del tratamiento básico, se aplica un tratamiento térmico (500 °C, 2 h). Las imágenes de SEM muestran el cambio que sufre la superficie con el tratamiento empleado (Figura 5.16).

La superficie del monolito antes del tratamiento muestra marcas producidas en la laminación (Figuras 5.16 A y B). Una vez aplicado el pretratamiento, se observa un aumento de la superficie debido a la formación de surcos que se forman en el ataque básico (Figuras 5.16 C y D).

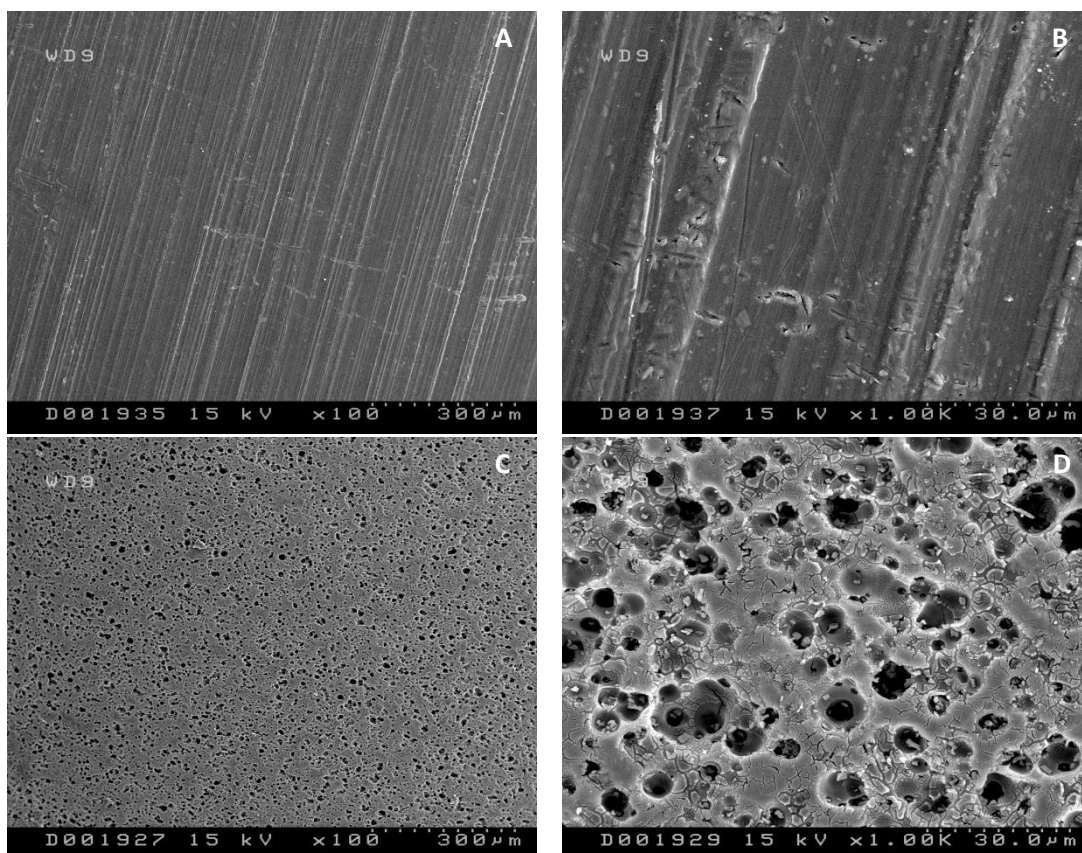


Figura 5.16. Imágenes de SEM del monolito de aluminio A y B antes del pretratamiento; C y D después del tratamiento.

5.3.1.2.4. Cordierita

La cordierita es un material suficientemente poroso, por lo que no se le aplicó ningún tipo de pretratamiento. Las imágenes de SEM muestran la porosidad de este sustrato (Figura 5.17).

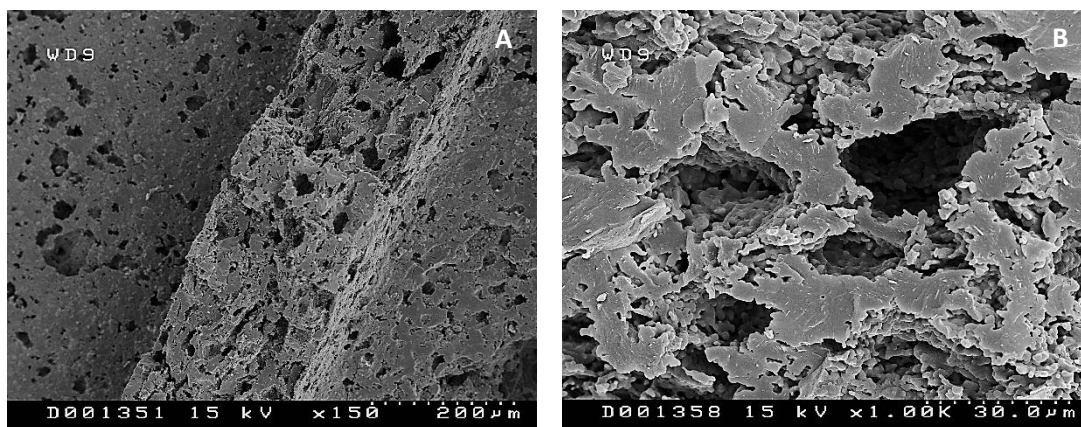


Figura 5.17. Imágenes de SEM de la superficie de la cordierita sin pretratamiento.

5.3.1.3. Propiedades texturales de los sustratos estructurados

Para estudiar el efecto del pretratamiento en la superficie específica, se realizaron estudios de adsorción de N_2 y Kr, y porosimetría de mercurio. Cuando la superficie de la muestra disponible para la medida es suficientemente grande se utilizó la adsorción de N_2 ($> 1-2 \text{ m}^2$). No obstante, cuando la superficie es menor que $1-2 \text{ m}^2$ se utilizó la adsorción de Kr, puesto que proporciona mejor precisión que el N_2 (véase Apartado 2.5.1).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.7, donde se observa un aumento considerable de la superficie después del pretratamiento. Por otro lado, cabe mencionar que la superficie que ofrece el monolito de cordierita es más grande que la superficie geométrica estimada, esto se debe a la porosidad que ofrece este material, cuyo volumen macroporoso se muestra en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Superficie BET de los sustratos estructurados antes y después del tratamiento.

Material	Superficie geométrica calculada (cm ² /sus.)	Adsorción de Kr		Adsorción de N ₂		V _{micro-mesoporo} (cm ³ /g)	V _{macroporo} (cm ³ /g)
		BET no tratado (cm ² /sus.)	BET tratado (cm ² /sus.)	BET no tratado (cm ² /sus.)	BET tratado (cm ² /sus.)		
MFEC_R4	206	329 ± 4	724 ± 11	-	2500	0,001	0,00
MAL_R4	165	271 ± 8	12360 ± 106	-	6020	0,002	X ^a
MAL_R2	406	412 ± 1	19202 ± 218	-	7999	0,003	X ^a
MAISI_R4	215	285 ± 10	400 ± 21	-	3860	-	-
EFEC_60	159	359 ± 1	442 ± 24	-	-	-	-
MCOR	153	3900	-	5800	-	0,0006	0,18

^aLa macroporosidad del aluminio no se pudo calcular mediante este método, ya que el aluminio reacciona con el mercurio.

5.3.2. Recubrimiento del sustrato estructurado

Para soportar el catalizador sobre los sustratos estructurados se utilizaron tres métodos: crecimiento *in situ*, crecimiento secundario y el método de recubrimiento por inmersión. El primer y el segundo método consisten en sintetizar el producto deseado en la superficie del sustrato estructurado. El último método, consiste en la preparación de una suspensión, utilizando el catalizador preformado (FeBTC) y los aditivos necesarios.

5.3.2.1. Crecimiento *in situ*

La síntesis del FeBTC mediante el método de crecimiento *in situ* se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento que para el polvo. El factor más importante de este método es que el crecimiento debe ser lento para mejorar la nucleación y el crecimiento del compuesto sobre el sustrato estructurado, y así evitar su crecimiento en la fase líquida [43,71].

Se estudiaron diferentes estrategias para formar el MOF sobre la superficie del monolito, realizando algunas modificaciones en la síntesis. Este estudio previo se realizó utilizando placas metálicas (2 x 2 cm). Se utilizaron 3 estrategias diferentes:

- En el primer ensayo se utilizó el mismo procedimiento que para el polvo, utilizando NaOH.
- En el segundo no se utilizó ninguna base en la síntesis.
- En el último ensayo, se utilizó NaOH como base, pero se utilizaron disoluciones diluidas al 50%.

La Figura 5.18 muestra el resultado obtenido en los diferentes ensayos sobre las placas pretratadas. Este experimento previo muestra que los mejores resultados se obtienen sintetizando el MOF sin NaOH (2), puesto que utilizando disoluciones diluidas (3) no se consigue crecer el MOF sobre la superficie metálica, y utilizando el mismo procedimiento que para el polvo (1) tampoco se obtiene un recubrimiento homogéneo de la placa.

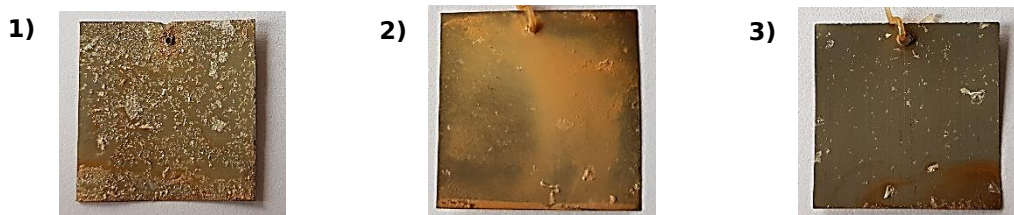


Figura 5.18. Crecimiento in situ del MOF sobre placas metálicas. Utilizando el mismo procedimiento que para el polvo (1), método sin NaOH (2) y utilizando disoluciones diluidas (3).

Para asegurar que el sólido formado sobre la superficie de la placa se trata del MOF FeBTC, se utilizaron las técnicas de caracterización pertinentes como adsorción de N_2 y DRX. Los resultados mostraron que la especie formada sobre la superficie se trató del MOF FeBTC (no se muestran los datos).

Por lo tanto, el estudio del crecimiento del MOF sobre los sustratos metálicos se realizó utilizando el método sin NaOH. Para ello, el sistema se agitó con un agitador mecánico, donde se colocan los monolitos (Figura 5.19), y así asegurar que toda la superficie del monolito está en contacto con la disolución. Luego, se llevó a cabo la síntesis añadiendo la disolución de hierro.

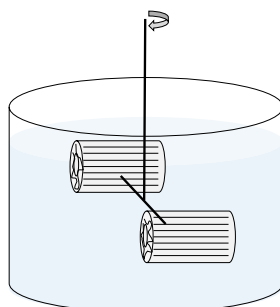





Figura 5.19. Sistema de agitación utilizada para llevar a cabo el crecimiento in situ con los monolitos.

El crecimiento se realizó sobre diferentes monolitos metálicos. Para el crecimiento in situ se utilizaron monolitos de FeCrAl y AISI 304 pretratados, mientras que el crecimiento secundario se realizó utilizando monolitos de FeCrAl. En este último método, antes de realizar el crecimiento, el sustrato estructurado se recubrió con nitrato de hierro mediante el método de recubrimiento por inmersión. Este estudio proporciona información acerca de cómo afecta la superficie del sustrato en el crecimiento del MOF. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Crecimiento in situ del MOF sobre monolitos metálicos.

Muestra	MFEC_R4	MFEC_R4 recubierto con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	MAISI_R4
Imagen			
Catalizador soportado (mg)	76 - 84	121 - 148	105 - 146
Adherencia (%)	52	0	52

Como muestra la Tabla 5.8, el mejor resultado presenta el monolito MAISI_R4, ya que es donde se soporta mayor cantidad MOF y presenta mejor adherencia. El MFEC_R4 también ofrece adherencias similares. No obstante, la cantidad depositada sobre este monolito es menor que en el AISI 304. Por otro lado, el MFEC_R4 recubierto con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ presenta los peores resultados, puesto que la adherencia fue nula.

Lamentablemente, aunque se consiguió realizar algo de crecimiento del catalizador sobre los sustratos estructurados por estas técnicas de recubrimiento, la cantidad soportada fue muy pequeña y la adherencia se considera que no es suficiente (<80%)

5.3.2.2. Recubrimiento por inmersión

El tercer método utilizado para soportar el MOF fue el método de recubrimiento por inmersión. Este método consiste en la preparación de una suspensión que contiene el catalizador y los aditivos necesarios para tener una suspensión estable y una capa homogénea y adherente.

Uno de los aspectos más importantes de este método es conseguir una suspensión estable, que depende del tamaño de partícula, fuerza de repulsión entre partículas y la viscosidad. Finalmente, se modificó la proporción de los aditivos hasta conseguir un recubrimiento catalítico adherente.

5.3.2.2.1. Estabilidad de la suspensión

La estabilidad de la suspensión depende del tamaño de partícula del sólido en suspensión, de la fuerza de repulsión entre partículas, que está relacionado con el potencial zeta, y de la viscosidad [72]. Por lo tanto, se midió el tamaño de partícula y el potencial zeta de todos los componentes presentes en la suspensión. La formulación de la suspensión utilizada contiene PVA, el MOF y alúmina coloidal (AL20) y/o nanofibras de carbono (NFC). El PVA se encuentra disuelto en el agua, por lo tanto, se midió el tamaño de partícula y potencial zeta del MOF, AL20 y NFC.

5.3.2.2.1.1. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula que posee el sólido en suspensión es un parámetro importante, dado que la estabilidad de la suspensión varía en función dicho tamaño [73]. El tamaño de partícula también afecta en la adhesión entre el catalizador y el sustrato estructurado, siendo el tamaño óptimo para obtener una adhesión adecuada menor que 10 μm [74]. La Tabla 5.9 muestra que el $D[4,3]$ es 6,3 y 9 μm , para el FeBTC y para las nanofibras de carbono, respectivamente.

Tabla 5.9. Tamaño de partícula del catalizador y nanofibras de carbono (NFC).

Compuesto	$D^a [4, 3] \mu\text{m}$
FeBTC	6,3
Nanofibras de carbon (NFC)	9*

^a $D[4,3]$: Media del momento en volumen

*Para obtener dicho tamaño de partícula, el sólido se molió en el molido de bolas durante 9 h [75].

5.3.2.2.1.2. Potencial zeta

Al dispersar un sólido en agua, dicho sólido genera carga superficial. Dependiendo de la carga superficial de la partícula, tenderá más o menos a flocular y a sedimentar. Además, dicha carga superficial varía en función del pH de la disolución. En este apartado, se midió el potencial Z, para comprobar cuál es el pH idóneo para que la repulsión entre las partículas sea suficiente, y así, evitar la floculación ($\geq \pm 30 \text{ mV}$) [76].

En todos los casos, el potencial zeta disminuye al aumentar el pH, excepto para el FeBTC en rango de pH entre 6 y 8 (Figura 5.20). La curva del potencial para la alúmina coloidal y nanofibras de carbono es una curva típica de potencial Z, es decir, el potencial Z disminuye al incrementar el pH. En el caso del FeBTC, también se obtiene un comportamiento similar hasta pH 6. No obstante, entre pH 6 y 8, el potencial aumenta con el pH. Esto sugiere

que a la muestra le ocurre algo en ese rango de pH. Por otro lado, dichas curvas indican que el pH 2 es un pH adecuado, ya que el potencial Z es $> \pm 30$ mV.

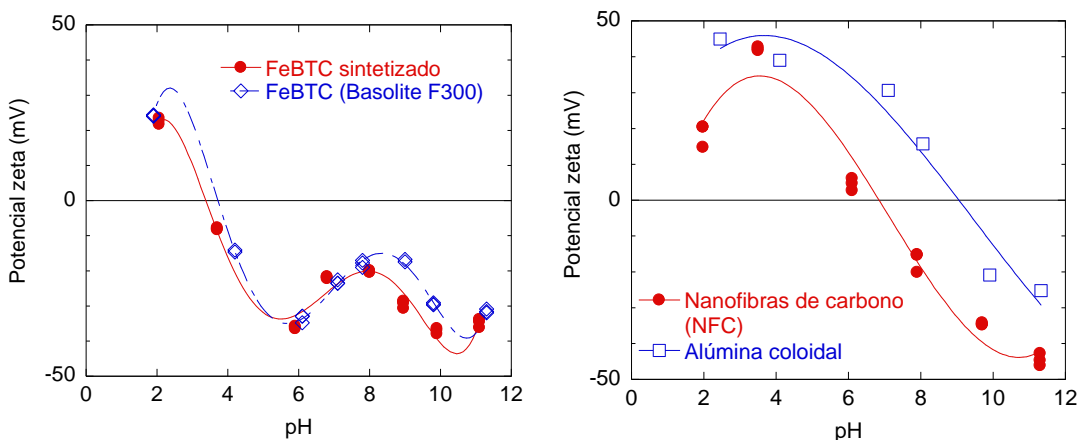


Figura 5.20. Potencial zeta del catalizador (izquierda) y de los aditivos (derecha) en función del pH.

5.3.2.2.2. Efecto del pH en las propiedades del MOF FeBTC

En cuanto a la estabilidad de los MOFs en soluciones acuosas, es bien sabido que el punto débil de estos compuestos son los enlaces metal-ligando [77]. Algunos MOFs son muy estables en todo el rango de pH, mientras que otros solo son estables en un rango estrecho. Por lo tanto, se estudió la estabilidad del FeBTC en todo el rango de pH para asegurar que el catalizador no sufre ninguna degradación al pH utilizado en la preparación de la suspensión. Para ello, se prepararon diferentes suspensiones a pH diferentes para abarcar todo el rango y se mantuvieron en agitación durante 24 h. Finalmente, las suspensiones se secaron a temperatura ambiente y el polvo obtenido se caracterizó por DRX y adsorción de N₂.

5.3.2.2.2.1. DRX

Los difractogramas obtenidos de los distintos sólidos suspendidos a diferentes pH se muestran en la Figura 5.21. Los resultados muestran que el MOF no pierde su estructura al suspenderlo a pH 2, 3,6 y 5,6, puesto que se obtiene las reflexiones correspondientes al MOF

FeBTC. No obstante, cuando el sólido se suspende a pH 8 se obtiene una especie amorfa que no presenta ninguna reflexión clara entre 5 y 85°, 2 θ .

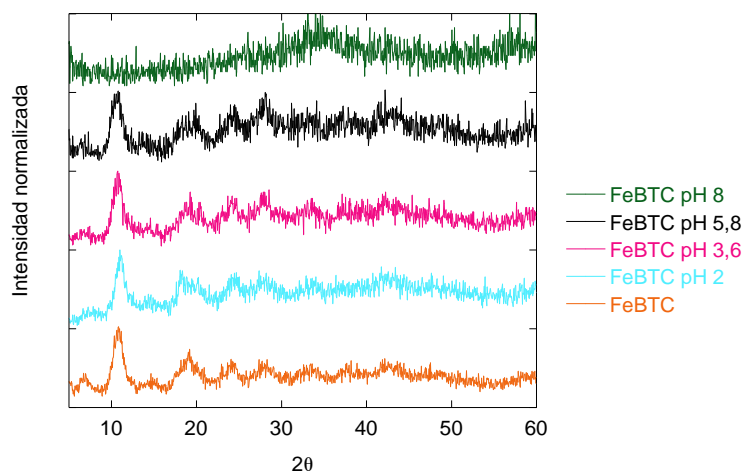


Figura 5.21. Difractogramas de FeBTC sin suspender y de los suspendidos a diferentes pH.

5.3.2.2.2. Adsorción de N₂

Los resultados revelan que la superficie disminuye ligeramente al suspender el polvo (Figura 5.22 y Tabla 5.10). Aunque la superficie BET, el volumen microporoso y la superficie microporosa disminuyen al suspender el MOF, se obtienen isoterma de tipo I, lo que indica que la estructura microporosa se mantiene. Sin embargo, a pH 8, se observa un colapso total de la textura.

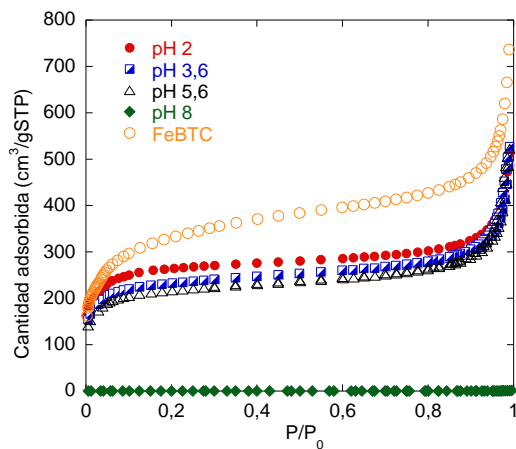


Figura 5.22. Adsorción de N₂ del FeBTC suspendido a pH diferentes.

Tabla 5.10. Propiedades texturales del FeBTC polvo suspendidos a pH diferentes.

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	S _{microporo} * (m ² /g)	S _{mesoporo} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{poro microporo} * (cm ³ /g)
FeBTC (no suspendido)	1150	1040	110	0,96	0,46
FeBTC pH 2	1050	956	94	0,79	0,38
FeBTC pH 3,6	844	738	106	0,81	0,32
FeBTC pH 5,6	800	693	107	0,80	0,29
FeBTC pH 8	0,23	0	0,23	0,00	0,00

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura 0,6-0,8.

5.3.2.2.3. Efecto de los aditivos en la adherencia

En este trabajo se estudió como afecta la incorporación de dos aditivos en la adherencia de la capa catalítica: alúmina coloidal (AL20) y nanofibras de carbono (NFC). Para ello, primero se recubrieron los sustratos estructurados, y luego se les realizó el test de adherencia. Los sustratos se recubrieron con las formulaciones 1-6 (Tabla 5.11), todas ellas con pH 2 y utilizando nanofibras de carbono y/o alúmina coloidal como aditivo (Apartado 2.4.1.2). El contenido en sólido de las suspensiones se modificó en función de la viscosidad presentada, disminuyendo el contenido en sólidos para aquellas (suspensiones con nanofibras) que presentaban alta viscosidad (> 10 cP a alta velocidad de cizalla).

Tabla 5.11. Diferentes formulaciones de FeBTC.

Formulación	PVA (g)	FeBTC (g)	pH	Aditivo			Fase líquida	
				Aditivo ^a p%	AL20 (g)	NFC (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)
1	2,66	15,2	2,1	10,5	2,10	-	80	-
2	2,66	13	2,0	21,7	4,34	-	80	-
3	0,15	1,11	2,0	44,5	0,125	1,11	47	-
4	0,24	2,6	2,0	24,0	0,2	0,96	52,8	-
5	2,66	10,9	2,0	32,6	6,5	-	80	-
6	2,66	8,7	1,9	44,5	8,7	-	80	-

^a Porcentaje de los aditivos (PVA, AL20 y NFC) respecto al peso total de contenido en sólidos.

El número de recubrimientos necesarios para depositar el catalizador para las Formulaciones 3, 4 y 5 se muestra en la Figura 5.23. Los resultados revelan que, para depositar la misma cantidad de catalizador se necesitan más recubrimientos con la suspensión que contiene nanofibras de carbono, puesto que la cantidad en sólidos de esas suspensiones es menor.

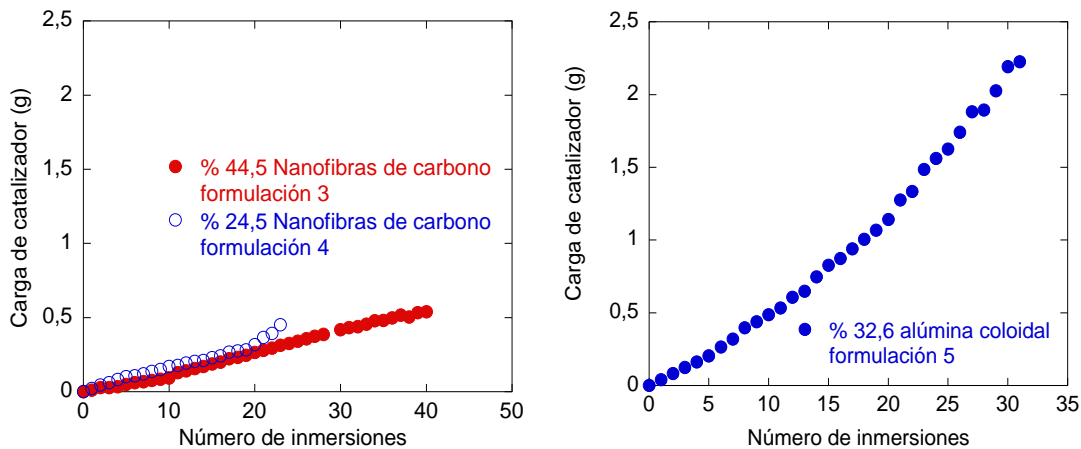


Figura 5.23. El número de los recubrimientos necesarios para la suspensión que contiene NFC formulación 3 y 4 (izquierda) y para la que contiene AL2O formulación 6 (derecha).

Una vez recubiertos los sustratos estructurados con las distintas formulaciones (Formulación 1-6), se pirolizaron (500 °C, 8 h) y se les realizó el test de adherencia. Como muestra la Figura 5.24, la adherencia del catalizador aumenta con la cantidad de aditivo y la carga total del catalizador. En la Figura 5.24 izquierda, se observa que las capas catalíticas obtenidas utilizando la alúmina coloidal presentan mejores adherencias. No obstante, cabe mencionar que en la Figura 5.24 (izquierda), los monolitos recubiertos con la suspensión que contiene alúmina coloidal tienen mayor carga, y como muestra la Figura 5.24 (derecha), la adherencia aumenta al incrementar la carga del catalizador. Por lo tanto, al depositar la misma carga de catalizador sobre los sustratos estructurados, el mejor aditivo parece ser las nanofibras de carbono. Sin embargo, teniendo en cuenta el proceso completo, la alúmina coloidal parece ser la mejor opción, puesto que se necesita un menor número de recubrimientos para depositar una misma cantidad de catalizador.

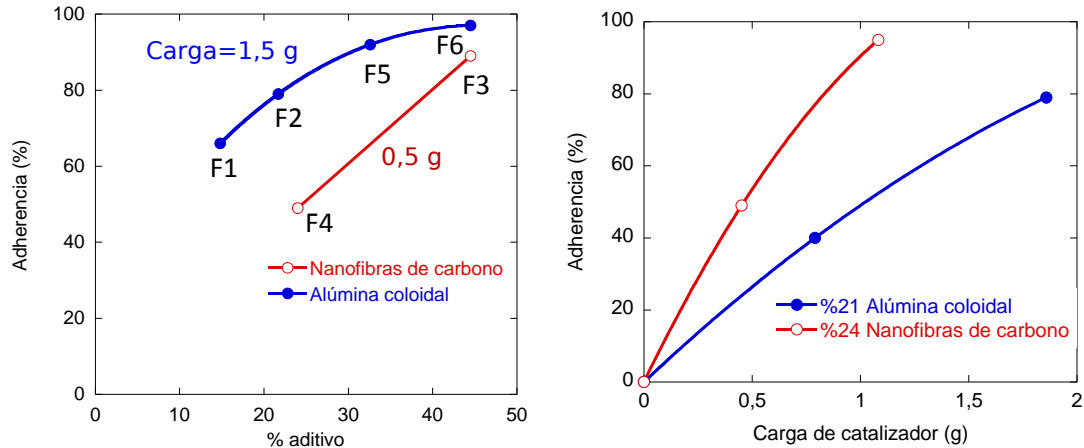


Figura 5.24. El efecto de los distintos aditivos en la adherencia (izquierda) y el efecto de la carga total depositada (derecha).

5.3.2.2.4. Comportamiento reológico

La viscosidad adecuada para recubrir los sustratos estructurados es de ~10 cP a alta velocidad de cizalla. Para conseguir dichos valores, es necesario ajustar el contenido en sólidos de la suspensión. La suspensión una vez preparada presentó unos valores adecuados de la viscosidad (~11 cP). No obstante, se observó que con el tiempo aumentaba su viscosidad, lo que dificultaba el proceso de recubrimiento por inmersión. La Figura 5.25 muestra como el comportamiento reológico de la suspensión varía con el tiempo de envejecimiento, aumentando la viscosidad a baja cizalla a lo largo de los días.

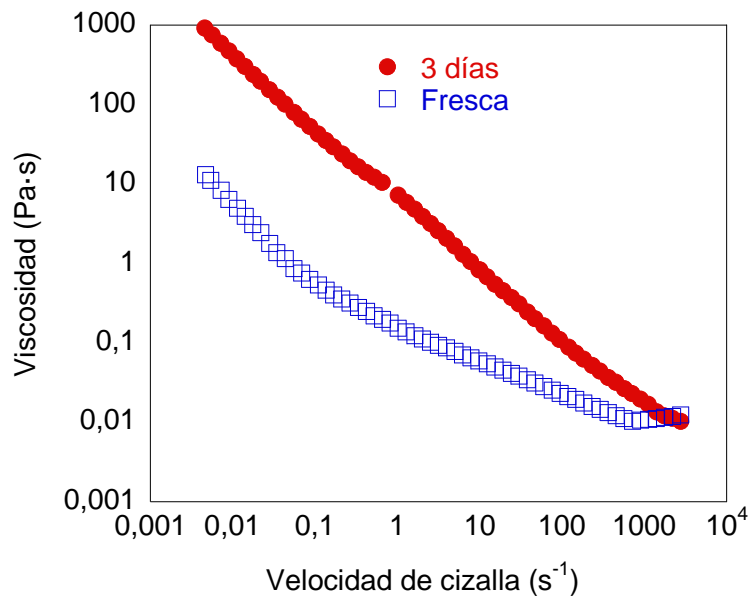


Figura 5.25. Experimentos en oscilación con la suspensión 5.

La Figura 5.25 muestra como la suspensión a lo largo de los días se vuelve más viscosa a baja velocidad de cizalla. Como se ha comentado en el Apartado 2.5.10, la fuerza que se aplica a la suspensión en el proceso de recubrimiento por inmersión (dip-coating) equivale a una velocidad de cizalla de entre 10 - 100 s^{-1} [78,79]. Por lo tanto, este aumento de la viscosidad es el responsable de la dificultad que ofrece la suspensión para llevar a cabo el proceso de recubrimiento por inmersión al cabo de los días. Para identificar el porqué de este aumento de la viscosidad, se realizaron dos tipos de medidas reológicas: medidas en oscilación y en flujo.

5.3.2.2.4.1. Experimento en oscilación (reómetro)

El reómetro permite medir la deformación que sufre un material ante el esfuerzo aplicado. Al tener un sólido elástico como indica la ley Hooke, la deformación conseguida será directamente proporcional al esfuerzo aplicado (Ecuación 5.1). Además, cuando el esfuerzo aplicado sobre el material cesa, este se volverá a su estado inicial.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde τ es el esfuerzo, γ la deformación y G es el módulo de elasticidad o módulo de Young.

En cambio, cuando este mismo esfuerzo se aplica sobre un líquido viscoso, se deforma o fluye, y no recupera su estado inicial al cesar el esfuerzo. Un comportamiento intermedio sería el viscoelástico. Los experimentos en oscilatorio permiten obtener información del comportamiento de los fluidos, ya que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas de un material. En el caso de los fluidos viscoelásticos, el módulo G tendrá un carácter tanto elástico como viscoso, y este se puede desglosar en dos componentes el parámetro G' que sería el módulo elástico o de almacenamiento y G'' que es el módulo viscoso o de pérdida. Si un fluido tiene comportamiento de sólido, el G' es mayor que el G''), y si el G'' es mayor que el G' presenta comportamiento viscoso.

En la Figura 5.26 izquierda se muestran los resultados obtenidos en dichos experimentos con la suspensión 5. Cuando el esfuerzo aplicado es pequeño, $G' > G''$, el sistema se comporta como sólido. Sin embargo, cuando la deformación sufrida por el material es mayor que 3 %, el $G'' > G'$. El grado de deformación de un material se expresa normalmente como un cociente entre la longitud deformada sobre la longitud sin deformar, y este parámetro estará relacionado con el esfuerzo aplicado. Por otro lado, tenemos el parámetro δ , que es el desfase. Este parámetro relaciona el esfuerzo con la deformación. Cuando el desfase es de 0, se dice que es un material elástico, y cuando el desfase es de 90°, se trata de un material viscoso. La Figura 5.26 izquierda muestra cómo cambia el desfase con la deformación, siendo el desfase de 90° al superar la deformación del 3 %.

Cuando el fluido muestra un comportamiento semejante, hay dos posibilidades: el fluido gelifica o se trata de un material viscoelástico. Para descartar que se trata de un material viscoelástico se debe realizar un experimento adicional. En ese experimento el esfuerzo aplicado o la deformación se mantiene constante, y se monitorizan los valores de G' y G'' en función de la frecuencia. Si las dos curvas se cruzan, se trata de un material viscoelástico, y si no se cruzan se trata de un gel, que cuya estructura se rompe al aplicar el esfuerzo necesario para que G'' sea mayor que G' .

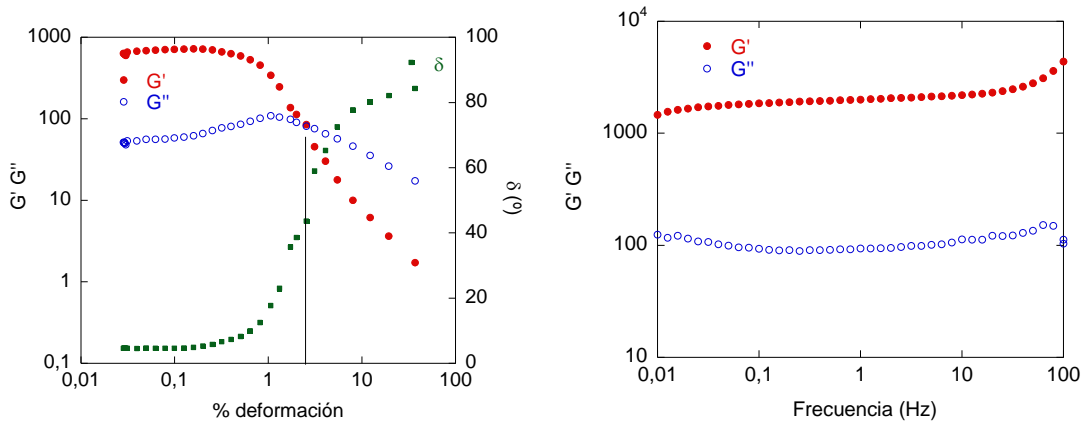


Figura 5.26. Experimentos en oscilación con la suspensión 5, barrido de esfuerzo (izquierda) barrido de frecuencia (derecha).

Para asegurar que dicho comportamiento de sólido no cambia al variar el tiempo de observación, se realizó un experimento adicional. En este caso la deformación se mantuvo constante, aplicando un esfuerzo lo suficientemente pequeño para no romper la estructura, es decir, deformación $< 3\%$, y se varió la frecuencia (Figura 5.26 derecha). Los resultados obtenidos en este experimento adicional indican que el comportamiento no varía con la frecuencia, siendo $G' > G''$ en todo el rango. Esto nos indica que la suspensión se gelifica, y que dicha estructura se rompe al aplicar un esfuerzo mayor que el 3% .

5.3.2.2.4.2. Experimentos en flujo (reómetro)

Una vez averiguado que la suspensión se gelifica, se intentó averiguar a qué se debía este fenómeno. Mediante el reómetro se estudió el comportamiento reológico de la suspensión 5 en función del tiempo. Para ello, se realizan los experimentos en flujo de 0 a 1 s^{-1} , con el objetivo de medir la viscosidad, pero sin aplicar mucha fuerza, para evitar que se rompa la estructura que se forma. Luego, se representa la viscosidad medida en función del tiempo (Figura 5.27), donde se observa que la viscosidad de la suspensión incrementa durante el tiempo a partir de 18 h .

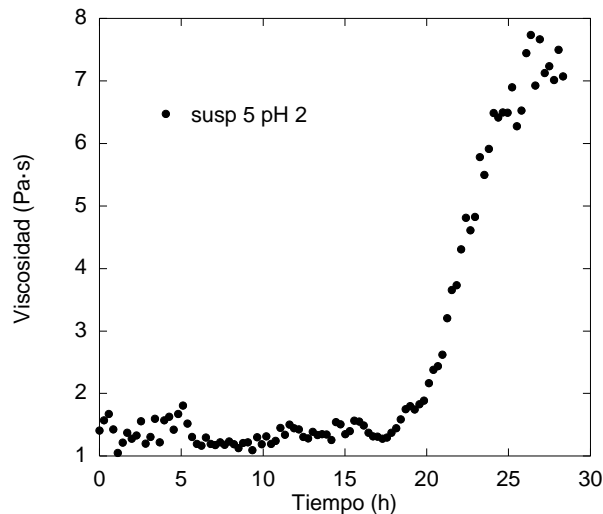


Figura 5.27. Comportamiento reológico de la suspensión escogida a $0,8 \text{ s}^{-1}$.

Se estudiaron los diferentes componentes de la suspensión con el objetivo de descubrir la causa de dicho comportamiento. El PVA y el FeBTC no mostraron un comportamiento semejante al de la suspensión 5 (no se muestran estos datos). No obstante, la alúmina coloidal, muestra un comportamiento similar a pH 2 (véase Figura 5.28). La viscosidad de la alúmina coloidal incrementa con el tiempo a pH 2, mientras que la viscosidad se mantiene constante a pH 3 y 4. Se observa la misma tendencia con la suspensión a pH 2 y 2,5, la viscosidad incrementa con el tiempo. Sin embargo, a pH 3 y 4 se mantiene casi constante. Por lo que dicho comportamiento parece ser debido a la alúmina coloidal. Este coloide se encuentra en forma de bohemita como indica el fabricante Nyacol Nano Technologies, y parece ser que la bohemita tiende a gelificarse a pH ácido [80].

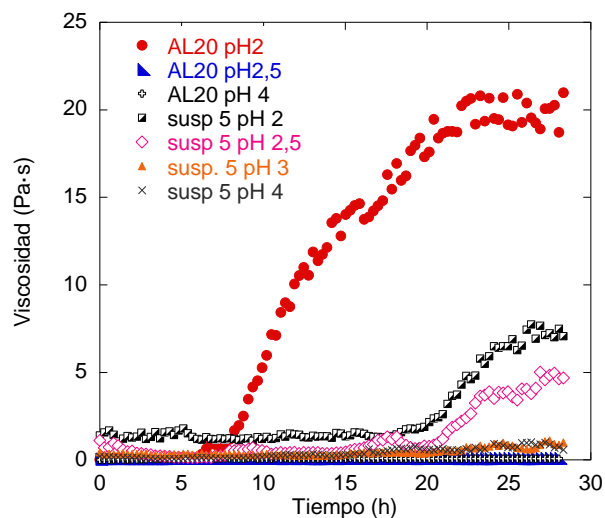


Figura 5.28. Comportamiento reológico de alúmina coloidal y de la suspensión a diferentes pHs a $0,8 \text{ s}^{-1}$.

5.3.2.2.5. Potencial zeta de la suspensión

Como este aumento de la viscosidad es debida a la gelificación de la alúmina a pH 2, se midió el potencial zeta de la suspensión para escoger un nuevo pH. En la Figura 5.29 se observa que el potencial Z de la suspensión tiene un comportamiento intermedio entre el FeBTC y la alúmina coloidal.

Teniendo en cuenta el comportamiento reológico de la suspensión en función del pH y el potencial Z de la suspensión, se escogió un nuevo pH, pH 3, para evitar el aumento de la viscosidad que ocurre a pH 2, puesto que a pH 10 el MOF se descompone. Pasamos de la Formulación 5 a la Formulación 7 (Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Diferentes formulaciones de FeBTC.

Formulación	PVA (g)	FeBTC (g)	pH	Aditivo		Fase líquida
				Aditivo ^a (p%)	AL20 (g)	H ₂ O (g)
5	2,66	10,9	2,0	32,6	6,5	80
7	2,66	10,9	2,9	32,6	6,5	80

^a Porcentaje de los aditivos (PVA y AL20) respecto al peso total de contenido en sólidos.

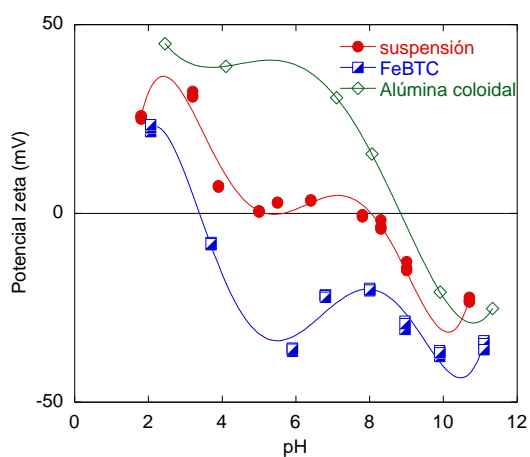


Figura 5.29. Potencial zeta de la suspensión 7 y de los componentes.

5.3.2.2.6. Experimentos en oscilación

En el estudio previo, la viscosidad de la suspensión se monitoriza a lo largo del tiempo, ya que se observó un incremento de la viscosidad con el tiempo. Se modificó el pH, de pH 2 a pH 3, para evitar este fenómeno. No obstante, a pesar de cambiar el pH, se siguió observando un aumento de la viscosidad en menor grado con el tiempo. Este incremento de la viscosidad se estudió mediante experimentos en oscilación, registrando el G' (módulo de

almacenamiento) a lo largo del tiempo. Se realizaron diferentes diluciones para evitar dicho comportamiento (Tabla 5.13).

Tabla 5.13. Diferentes formulaciones de FeBTC.

Nombre	Contenido en sólido (%)	PVA (g)	FeBTC (g)	pH	Aditivo			Fase líquida
					Aditivo ^a (p%)	AL20 (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)
F7	20,0	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	40	-
F7_17,5%_H₂O	17,5	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	47	-
F7_17,5%_EtOH	17,5	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	40	7
F7_15%_H₂O	15,0	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	56,7	-
F7_15%_EtOH	15,0	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	40	16,7
F7_12,5%_H₂O	12,5	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	70	-
F7_12,5%_EtOH	12,5	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	40	30
F7_10%_H₂O	10,0	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	90	-
F7_10%_EtOH	10,0	1,33	5,45	2,9	32,6	3,25	40	50

^a Porcentaje de los aditivos (PVA y AL20) respecto al peso total de contenido en sólidos.

Los resultados obtenidos con las diluciones preparadas se muestran en la Figura 5.30. En todos los casos, el módulo de almacenamiento (G') aumenta a lo largo del tiempo. Después de 5 días, el valor más alto lo presentan las suspensiones F7, F7_17,5%_H₂O, F7_17,5%_EtOH, F7_15%_H₂O y F7_12,5%_H₂O. Los valores más bajos ($G' < 1$) los presentan las suspensiones F7_15%_EtOH, F7_10%_H₂O, F7_12,5%_EtOH y F7_10%_EtOH. Se escogieron la formulación F7_15%_EtOH y F7_10%_H₂O como diluciones adecuadas, ya que presentan un módulo de almacenamiento pequeño con la mínima dilución posible.

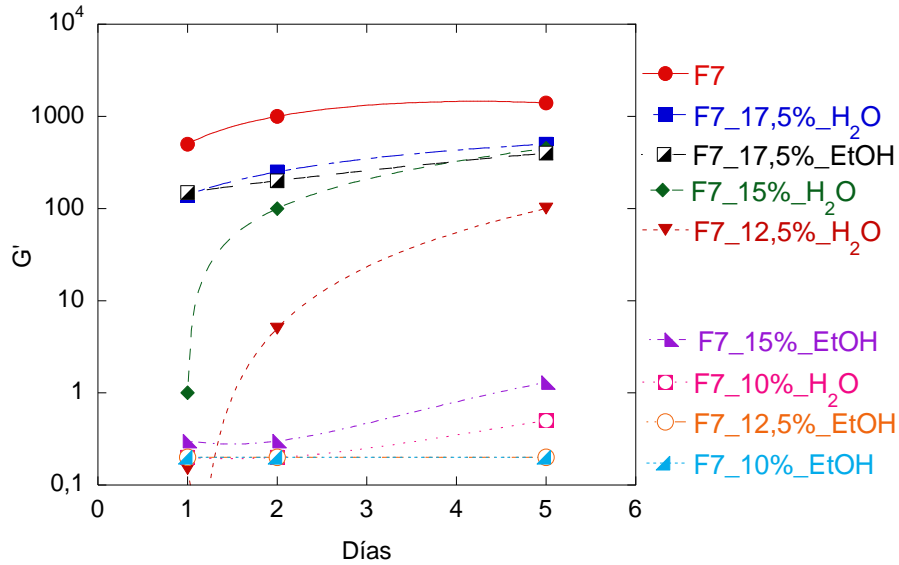


Figura 5.30. Evolución del módulo de almacenamiento (G') de las diferentes disoluciones con el tiempo.

5.3.2.2.7. Número de inmersiones

Se escogieron las dos formulaciones que ofrecen un módulo pequeño después de 5 días con la mínima dilución posible (F7_15%_EtOH y F7_10%_H₂O), para analizar su comportamiento durante el proceso de recubrimiento por inmersión (Figura 5.31). En todos los casos, la carga del catalizador aumenta al incrementar el número de inmersiones, observándose la misma tendencia para los dos sustratos utilizados (FeCrAl y aluminio). No obstante, el número de recubrimientos necesarios para cargar la misma cantidad de catalizador es mayor para F7_10%_H₂O que para F7_15%_EtOH en los dos sustratos. Por lo tanto, se eligió el etanol como diluyente, para poder recubrir los monolitos con el menor número de recubrimientos. La suspensión final se denomina como Formulación 8, con la dilución de EtOH, que es la que se va a utilizar de aquí en adelante.

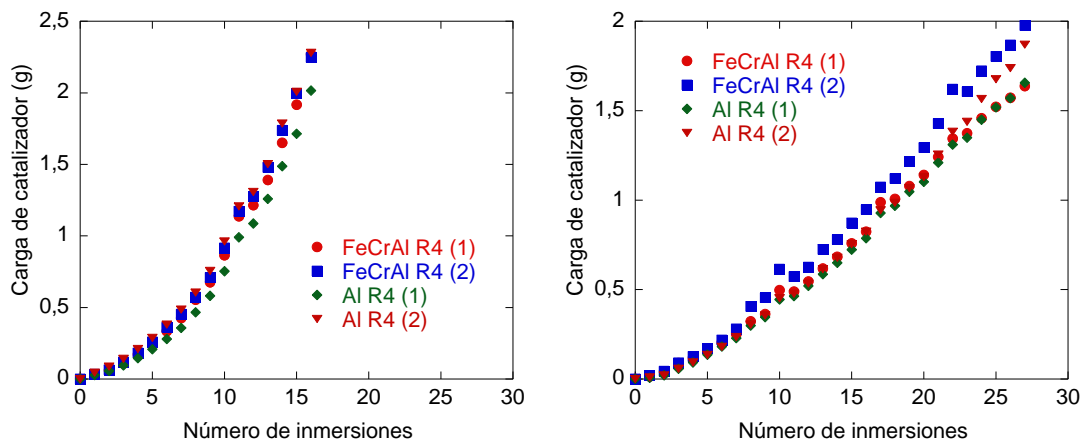


Figura 5.31. Comportamiento del proceso de recubrimiento por inmersión con F7_15%_EtOH (izquierda) y F7_10%_H₂O (derecha).

5.3.3. Calidad del recubrimiento

La microscopía óptica se utilizó para estudiar la calidad de recubrimiento sobre los distintos sistemas estructurados. Las Figuras 5.32 y 5.33 muestran que el recubrimiento es homogéneo en los distintos sistemas estructurados, y que no hay acumulaciones significativas. Por otro lado, la Figura 5.33 muestra los sustratos estructurados pirolizados, dichas imágenes muestran que el recubrimiento sufre algunos cuarteamientos en la etapa de pirólisis.

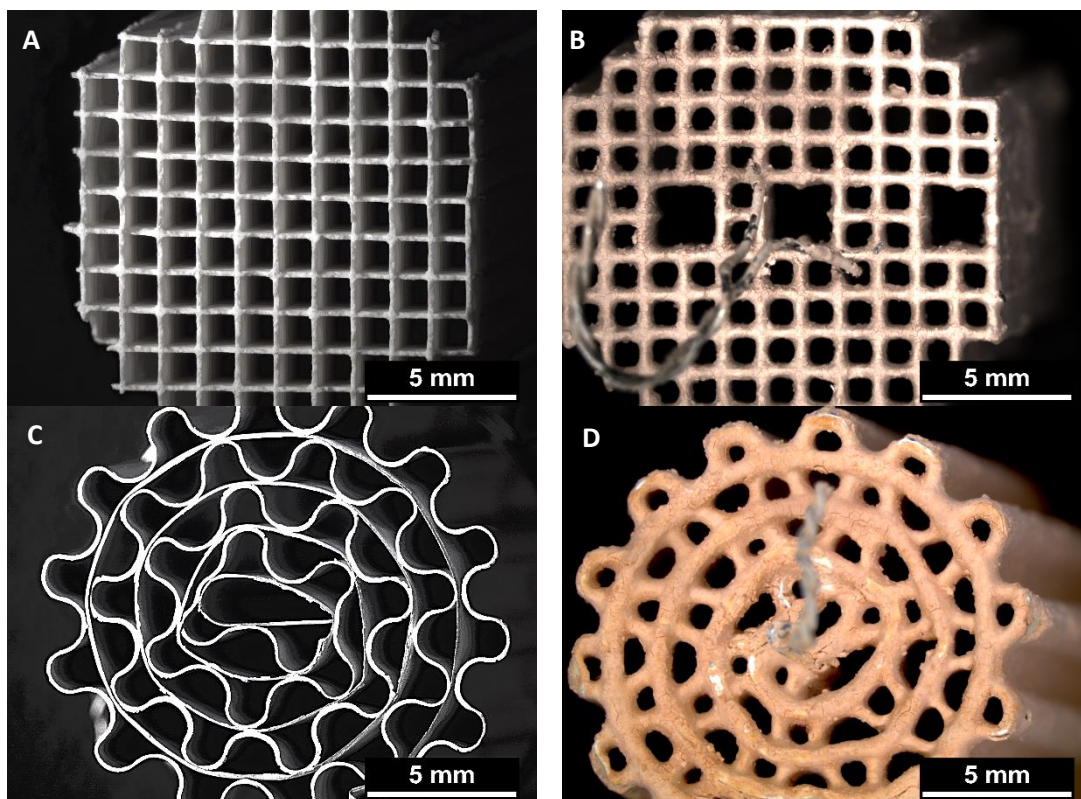


Figura 5.32. Imágenes del microscopio óptico de los sustratos estructurados. A: MCOR sin recubrir, B: MCOR recubierto, C: MAL_R4 sin recubrir, D: MAL_R4 recubierto.

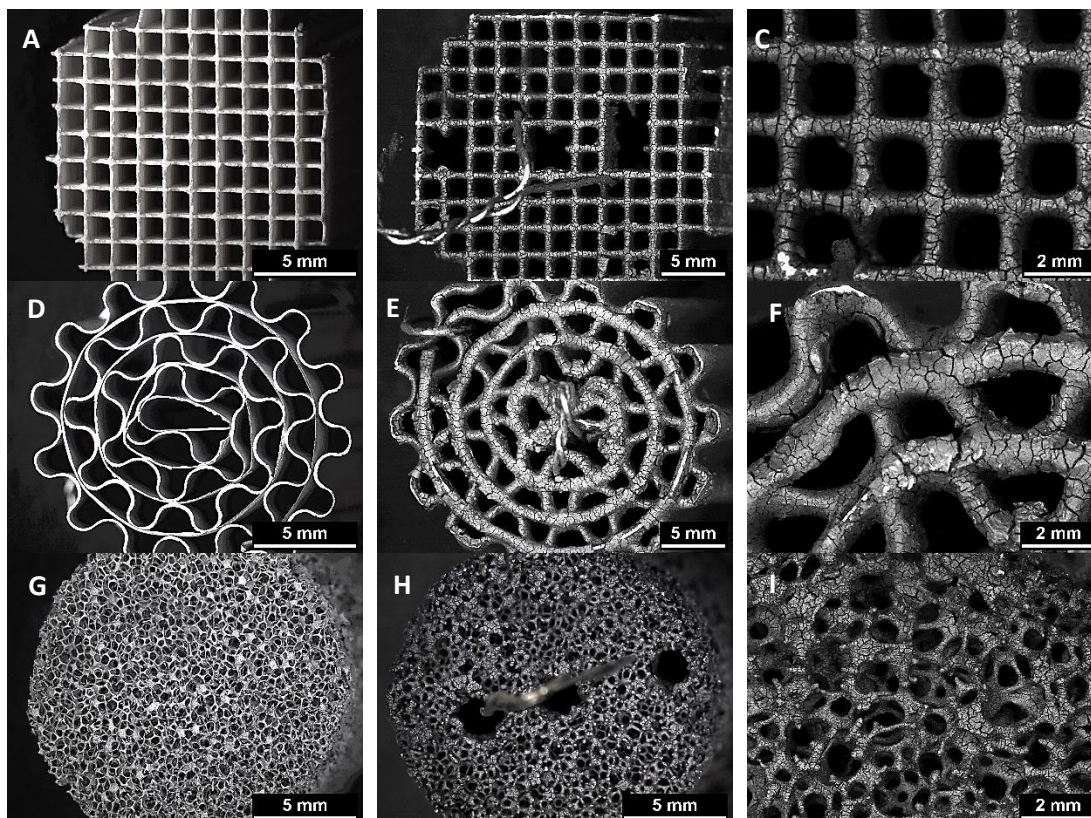


Figura 5.33. Imágenes del microscopio óptico de los sustratos estructurados. A: MCOR sin recubrir, B y C: MCOR recubierto y pirolizado, D: MAL_R4 sin recubrir, E y F: MAL_R4 recubierto y pirolizado, G: EFEC_60 sin recubierto, H y I: EFEC_60 recubierto y pirolizado.

5.3.4. Test de adherencia

En este apartado se muestran los resultados de adherencia obtenidos para los distintos sustratos estructurados con la Formulación 8 (Tabla 5.14). Todos ellos muestran adherencias excelentes.

Tabla 5.14. Test de adherencia para los distintos sustratos estructurados.

Sustrato	Test de adherencia (%)
MAL_R4	96
MAL_R2	99
MCOR	99
EFEC_60	98

5.4. Obtención del catalizador Fe@C

Para obtener el catalizador que denominaremos Fe@C (tanto en polvo como estructurado), el MOF FeBTC se pirolizó a 500 °C durante 8 h con una rampa de 2 °C/min y se pasivó posteriormente. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por DRX, adsorción de N₂, porosimetría de mercurio, TEM, TPR e ICP.

5.4.1. Caracterización del Fe@C en polvo

Se comparan los resultados del catalizador comercial, del sintetizado y de catalizador suspendido (slurried catalyst).

5.4.1.1. DRX

Los difractogramas obtenidos con las distintas muestras se presentan en la Figura 5.34. El catalizador comercial (Basolite F300) muestra la reflexión más intensa de Fe, la que se encuentra a $2\theta = 44,3$. En las muestras sintetizadas no es tan notable dicha reflexión, siendo ligeramente más notable en la sintetizada con NaOH. La intensidad de dicha reflexión aumenta considerablemente con la temperatura de pirólisis. Este incremento podría estar relacionado con el incremento del tamaño de partícula de Fe al aumentar la temperatura de pirólisis. Además de dichas reflexiones se observan reflexiones correspondientes al óxido de hierro, lo que es esperable, dado que las muestras se pasivan después de pirolizar.

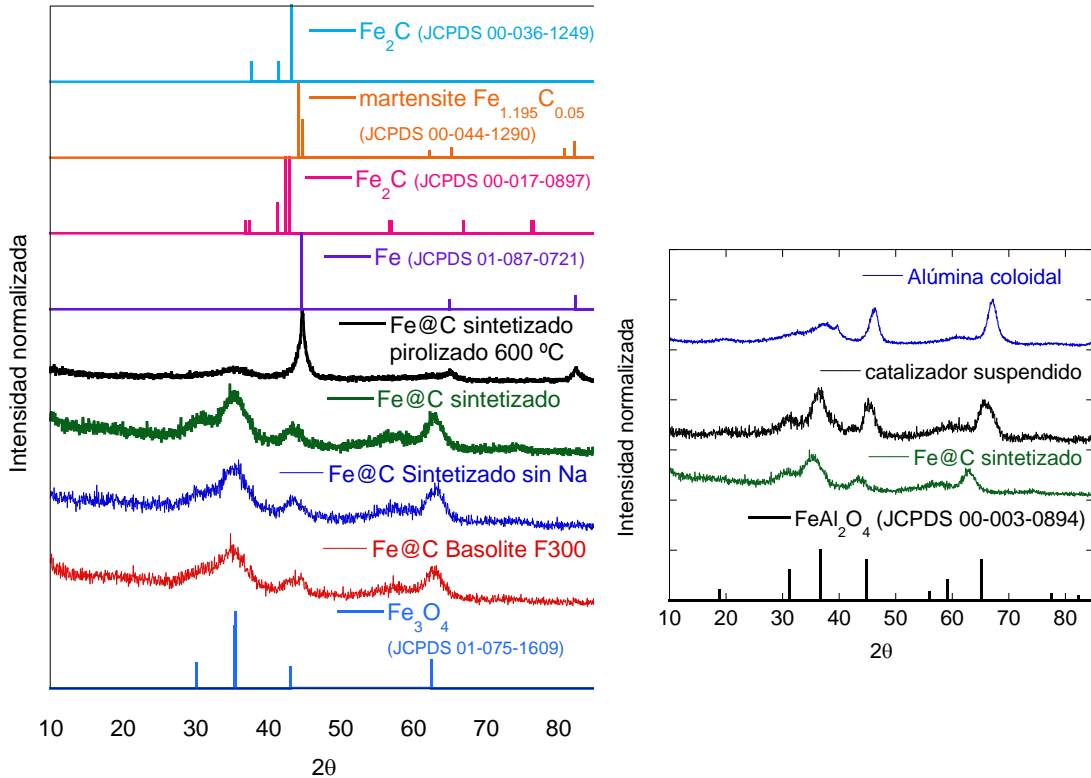


Figura 5.34. Difractograma de Rayos X de Fe@C obtenido a partir del MOF comercial, sintetizado y de la suspensión seca y pirolizada.

Por otro lado, en la Figura 5.34 derecha se observan las reflexiones del catalizador suspendido (Formulación 8). El difractograma muestra las reflexiones de alúmina (debido al aditivo que lleva) y las del catalizador Fe@C sintetizado. Además de estas reflexiones, el catalizador suspendido presenta unas reflexiones adicionales en las posiciones $2\theta = 37, 45, 65$. Es complicado concretar a que se deben dichas reflexiones debido a los numerosos compuestos presentes en la muestra que se solapan. Sin embargo, es posible que estas reflexiones correspondan al FeAl_2O_3 .

5.4.1.2. Adsorción de N_2

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas, del producto comercial y del catalizador suspendido se muestran en la Figura 5.35 y Tabla 5.15. La muestra comercial

y los sintetizados ofrecen una superficie BET similar, mientras que el catalizador suspendido muestra una superficie más baja. Esta disminución en la superficie indica la presencia de alguna interacción o bloqueo de poros al incorporar la alúmina coloidal, ya que presenta una superficie específica menor incluso que la de la alúmina.

Por otro lado, la isoterma de la muestra comercial y la del sintetizado sin NaOH muestran la presencia de poros de cuello de tintero, mientras que en el sintetizado con NaOH no se observan dichos poros.

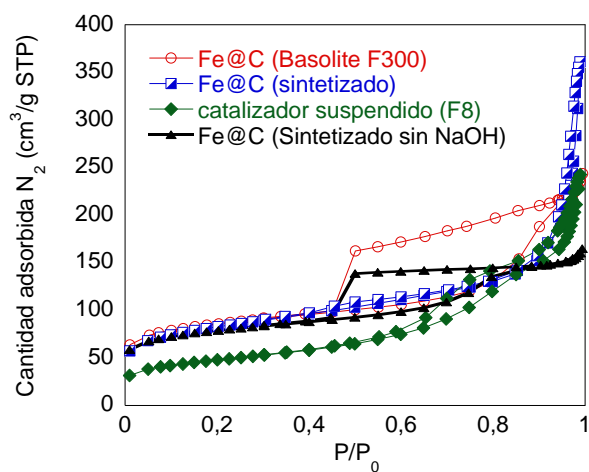


Figura 5.35. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores comerciales, sintetizados y del catalizador suspendido.

Tabla 5.15. Propiedades texturales del Fe@C del comercial, sintetizado y de la suspensión.

Muestra	Superficie BET (m²/g)	S_{microporo}* (m²/g)	V_{poro} (cm³/g)	V_{poro microporo}* (cm³/g)	Tamaño de poro equivalente (nm)
Fe@C (Basolite F300)	312	170	0,38	0,07	4,8
Fe@C (sintetizado)	297	120	0,56	0,05	7,5
Fe@C (sintetizado sin NaOH)	284	154	0,25	0,06	1,9
Fe@C (catalizador suspendido < 63 µm)	175	41	0,38	0,02	8,6
Fe@C (catalizador suspendido 500- 710 µm)	172	38	0,23	0,02	5,4
Alúmina coloidal pirolizada	200	0,0	0,38	0,00	6,7

*Calculado mediante la t plot con la aproximación de Harkins y Jura ($P/P_0 = 0,35 - 0,6$).

Por último, se comparan las isotermas de adsorción y desorción del catalizador Fe@C suspendido con diferente tamaño de partícula obtenido tras el prensado (Figura 5.36). En estas gráficas se observa que al prensar el catalizador disminuye el volumen de poro, debido a que desaparecen los poros más grandes y se reduce el tamaño de los mayoritarios que están por debajo de 10 nm. El tamaño de poro equivalente del catalizador suspendido disminuye de 8,6 a 5,4 nm (Tabla 5.15). Sin embargo, no se observa disminución en la superficie específica.

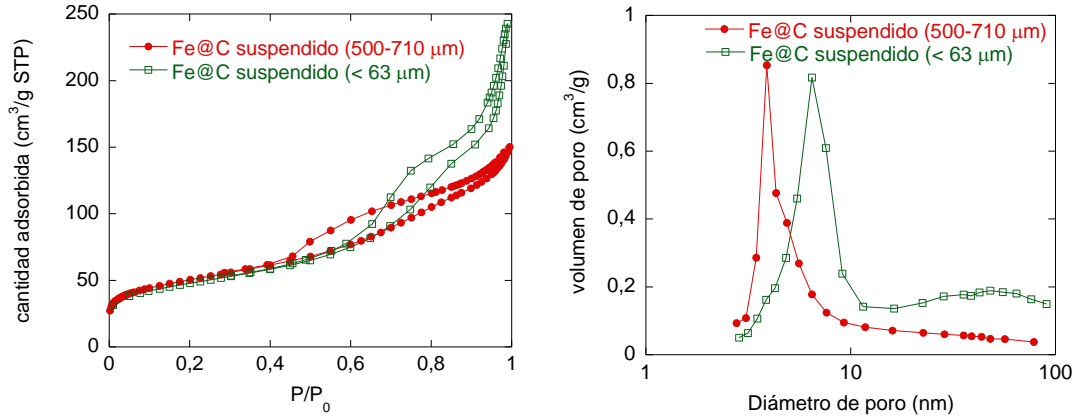


Figura 5.36. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poros del catalizador Fe@C suspendido sin prensar y prensado.

5.4.1.3. ICP

Se realizó un análisis elemental por ICP para calcular la cantidad de hierro en cada catalizador. Esta medida permite ajustar el caudal del gas en los test de actividad respecto a la cantidad de hierro, y así, mantener la misma velocidad espacial para todos los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.16. El catalizador suspendido contiene menor cantidad de hierro que los sintetizados, puesto que contiene aditivos. Por otro lado, los catalizadores sintetizados y el comercial muestran porcentajes de hierro similares.

Tabla 5.16. Proporción de hierro en catalizadores los catalizadores Fe@C.

Muestra	Fe (%)
Basolite F300	37 ± 1
Sintetizado	36 ± 1
Sintetizado sin Na	35 ± 1
Catalizador suspendido	15 ± 1

5.4.1.4. TEM

Las imágenes de STEM/HAADF del Fe@C sintetizado y del suspendido se muestran en la Figura 5.37. Las imágenes muestran que el tamaño de partícula de hierro incrementa considerablemente al suspenderlo, de 6 a 14 nm.

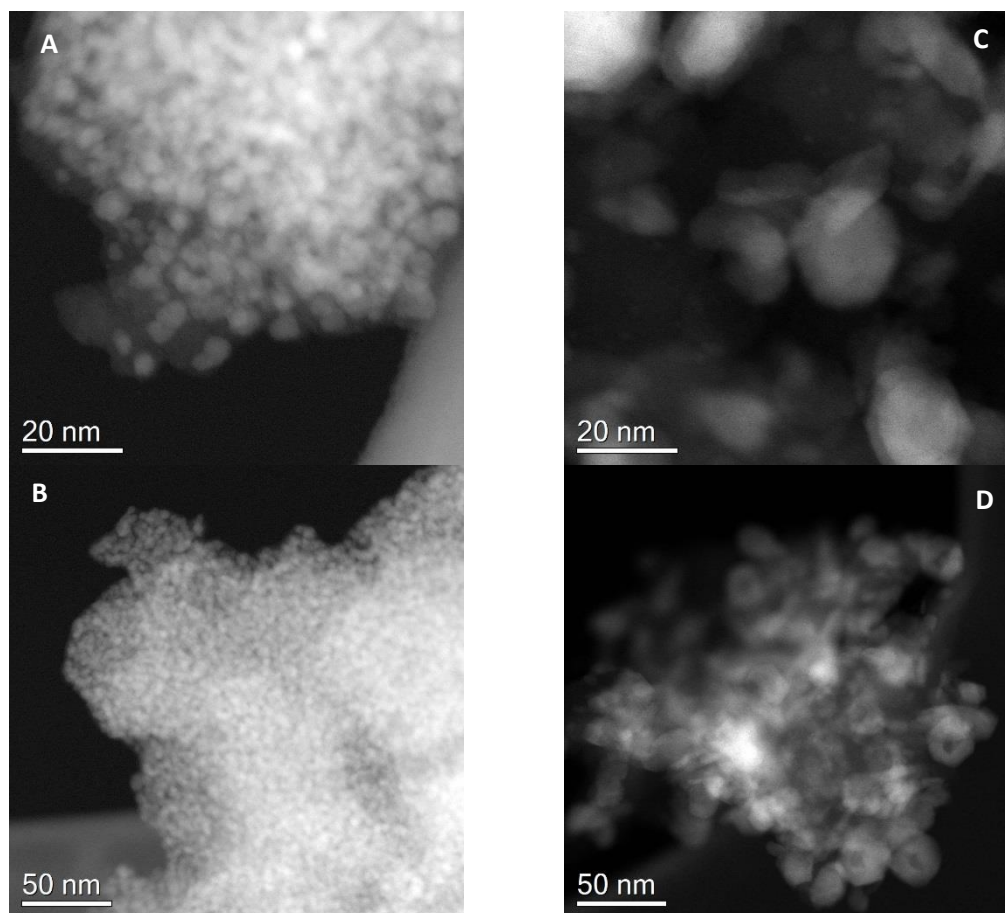


Figura 5.37. Imágenes de STEM/HAADF de los catalizadores Fe@C sintetizado (A-B) y del Fe@C suspendido (C-D).

5.4.1.5. TPR

En la Figura 5.38 se muestran los perfiles de TPR obtenidos de los catalizadores Fe@C sintetizado y suspendido. En ella se observa un ligero desplazamiento del pico de reducción a mayor temperatura en la muestra suspendida. Asimismo, se muestran los perfiles de TPR de cada muestra con sus señales correspondientes obtenidas con en el espectrómetro de masas. Al incrementar la temperatura se observa la liberación de compuestos carbonosos, lo que indica que algún compuesto del catalizador se descompone.

Por otro lado, en la Tabla 5.17 se observa que al suspender el catalizador el consumo de H₂ disminuye considerablemente.

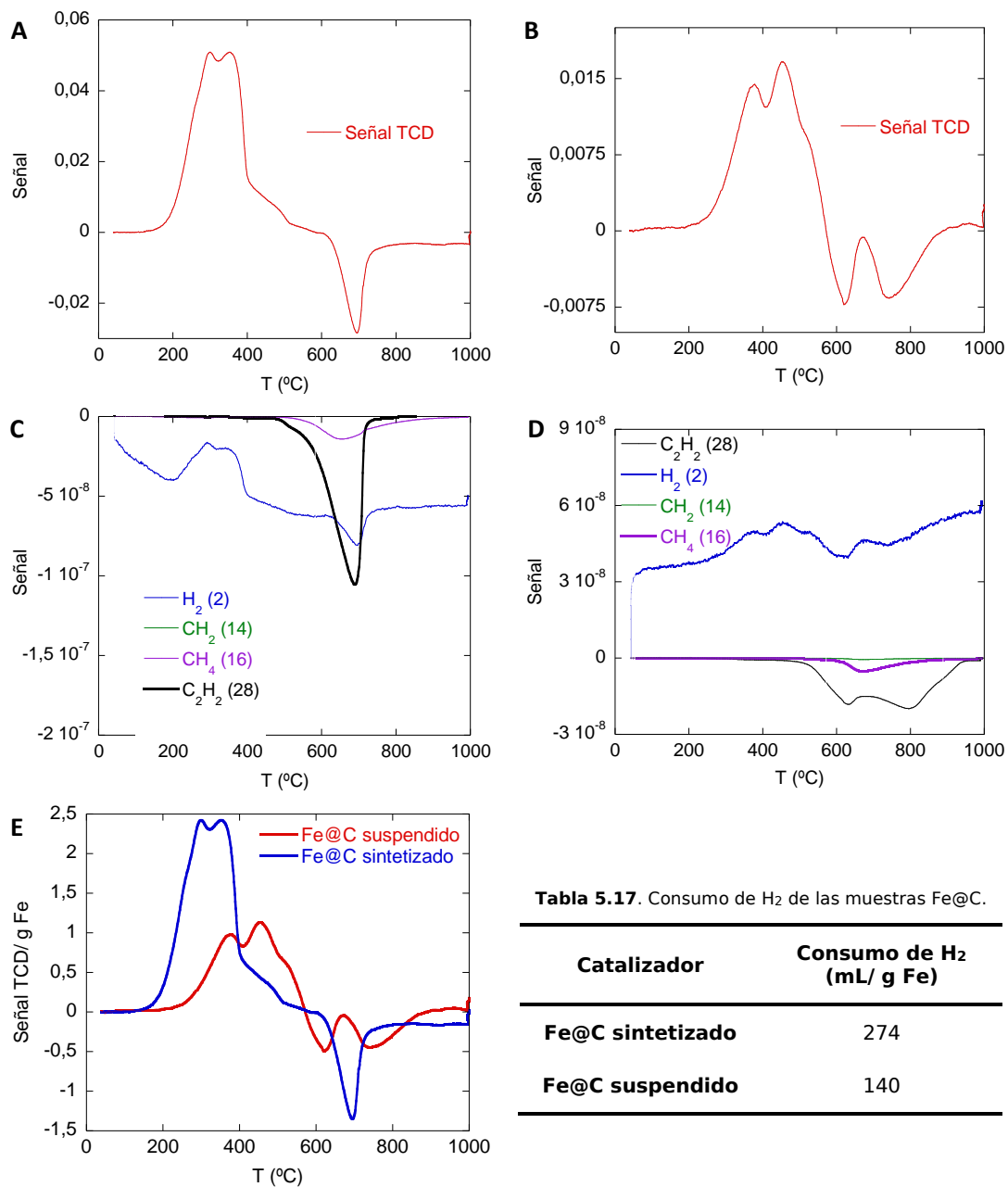


Tabla 5.17. Consumo de H₂ de las muestras Fe@C.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mL/ g Fe)
Fe@C sintetizado	274
Fe@C suspendido	140

Figura 5.38. Perfiles de TPR de los catalizadores Fe@C suspendido (A) con sus señales del espectrómetro de masas (C), sintetizado (B) y sus correspondientes señales obtenidas por el espectrómetro de masas y comparación de la señal del TCD de ambos catalizadores (E).

5.4.2. Caracterización del catalizador Fe@C estructurado

Como se ha comentado anteriormente, los catalizadores Fe@C estructurados se caracterizaron por adsorción de N₂ y porosimetría de mercurio. Además de ello, se obtuvo muestras polvo rascando ligeramente los catalizadores estructurados y se caracterizaron por difracción de rayos X, TPR y TGA. El análisis de estas muestras en polvo deben considerarse semicuantitativo ya que no se puede saber la cantidad de alúmina proveniente de la cascarilla del sustrato que se arranca junto con el recubrimiento catalítico.

5.4.2.1. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio se utilizó para estudiar la porosidad de los distintos sustratos estructurados y calcular la porosidad del recubrimiento necesaria para calcular el espesor de la capa.

5.4.2.1.1. Cálculo del espesor de capa

La estimación del espesor de la capa catalítica depositada sobre los sustratos estructurados se realizó mediante porosimetría de mercurio. Dicha técnica proporciona la posibilidad de calcular la densidad aparente y la densidad absoluta del catalizador (Capítulo 2.6).

La Tabla 5.18 muestra el resultado obtenido para el monolito recubierto. Para poder calcular la densidad aparente de la capa se realizaron 3 medidas: medida del volumen del penetrómetro vacío, medida del volumen del sustrato estructurado sin recubrir y recubierto. Con estas 3 medidas y aplicando la Ecuación 3.4 (Capítulo 3), se calcula la densidad aparente de la capa catalítica. El cálculo del espesor de la capa se realiza aplicando la Ecuación 3.5 (Capítulo 3).

Tabla 5.18. Densidad aparente de la capa catalítica.

Catalizador	ρ_{aparente} (g/cm ³)
Fe@C suspendido	0,6

Para nombrar los distintos sustratos estructurados se utilizó la nomenclatura utilizada en la Tabla 5.6 para referirse a los sustratos estructurados seguido del espesor de la capa de catalizador: (Ej. MCOR_x μm , EFEC_x μm , etc., donde x es el espesor de la capa catalítica).

5.4.2.1.2. Porosidad de los sustratos estructurados

La porosimetría de mercurio proporciona información sobre la macro-mesoporosidad de los sólidos. En este estudio se utilizaron sustratos estructurados porosos y no porosos, por lo que se realizó la comparación de la porosidad de los distintos sustratos estructurados (Figura 5.39). El estudio de la macroporosidad se llevó a cabo con FeCrAl en el caso de los monolitos metálicos, debido a que el aluminio reacciona con el mercurio y no se puede realizar la medida. Los resultados muestran que los sustratos metálicos no poseen macroporosidad, a diferencia de la cordierita que presentan poros de 100 - 10000 nm.

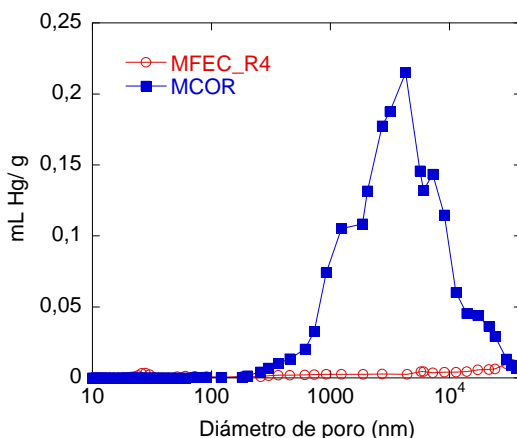


Figura 5.39. Distribución de tamaño de poros del monolito de cordierita y FeCrAl.

El estudio de cómo afecta el recubrimiento del catalizador sobre los sustratos estructurados se muestra en la Figura 5.40. En los dos casos se observa algo más de porosidad ($D_p < 100 \text{ nm}$ y $D_p > 10000 \text{ nm}$) al recubrir los sustratos con el catalizador, que es la porosidad del catalizador. La Figura 5.40 derecha muestra la porosidad de los sustratos metálicos. Esta porosidad se mantiene constante al incrementar el espesor de la capa

catalítica, puesto que el consumo de mercurio está normalizado teniendo en cuenta la cantidad de soporte y catalizador utilizado. El MFEC_R4_130 no presenta porosidad alrededor de 10 nm. Esto es debido a que se consume todo el mercurio del stem y no es posible completar el análisis. No obstante, los monolitos de cordierita presentan macroporosidad entre 100 y 10000 nm. Dicha macroporosidad disminuye al aumentar la cantidad de catalizador depositado, indicando que el recubrimiento se deposita sobre dichos poros cubriéndolos por completo al depositar mucha cantidad de catalizador. En cambio, los monolitos de FeCrAl no presentan diferencias en la macroporosidad, es decir, se mantiene la porosidad del catalizador.

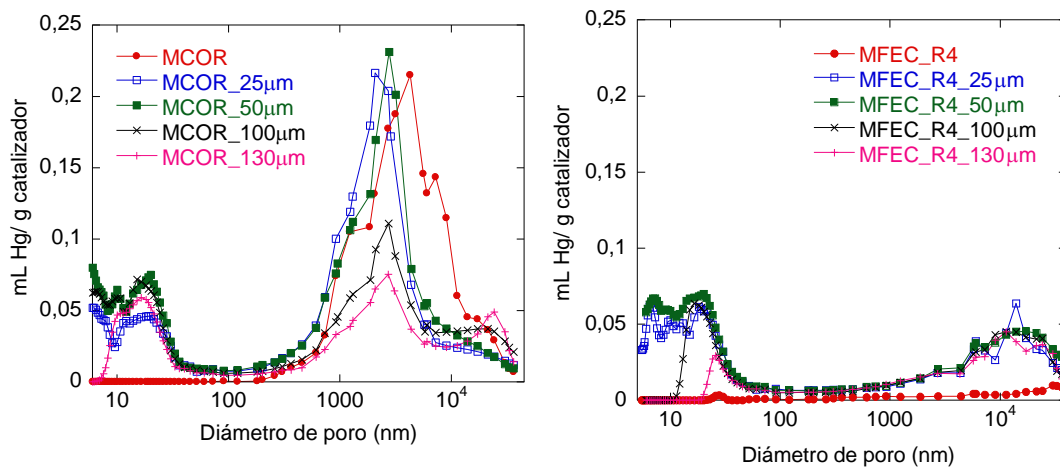


Figura 5.40. Distribución de tamaño de poros de los monolitos de cordierita (izquierda) y de FeCrAl (derecha) en función del espesor de la capa.

5.4.2.2. Adsorción de N₂

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.41 y Tabla 5.19. La superficie BET de los catalizadores estructurados y del catalizador suspendido se mantiene constante. Sin embargo, se observan cambios en el volumen poroso y consecuentemente en el tamaño de poro equivalente. La distribución de tamaño de poros al estructurarlo muestra que la contribución del poro de ~6 nm disminuye e incrementa la contribución del poro de ~30 nm.

Tabla 5.19. Propiedades texturales del Fe@C estructurado sobre distintos sustratos estructurados.

Muestra	Sustrato	Superficie BET (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	S microporo (m ² /g)	V _{poro} microporo (cm ³ /g)	Tamaño de poro equivalente (nm)
Catalizador suspendido	-	175	0,38	41	0,02	8,6
MCOR_75	Cordierita	175	0,53	55	0,02	12,2
MAL_40	Aluminio R2	169	0,58	47	0,02	13,8
EFEC_60_100	FeCrAl 60 ppi	171	0,48	46	0,02	11,3

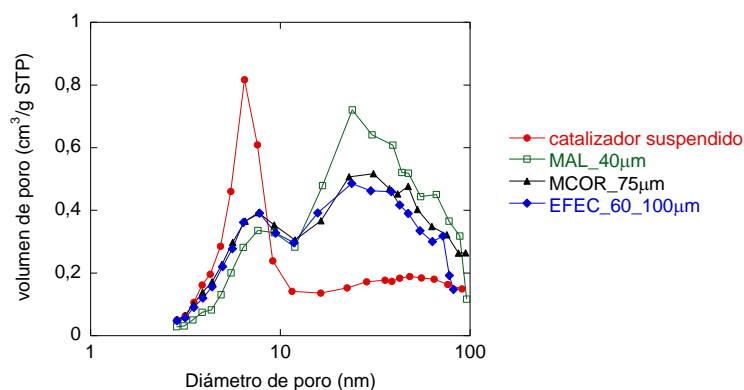


Figura 5.41. Distribución de tamaño de poros del catalizador suspendido y del catalizador estructurado sobre distintos sustratos.

En la Figura 5.42 se muestran el efecto del espesor en la distribución de tamaño de poros en función del sustrato estructurado empleado. Estos resultados revelan que al aumentar el espesor de la capa catalítica incrementa la contribución de los poros de ~30 nm y disminuye la contribución de los poros de ~6 nm.

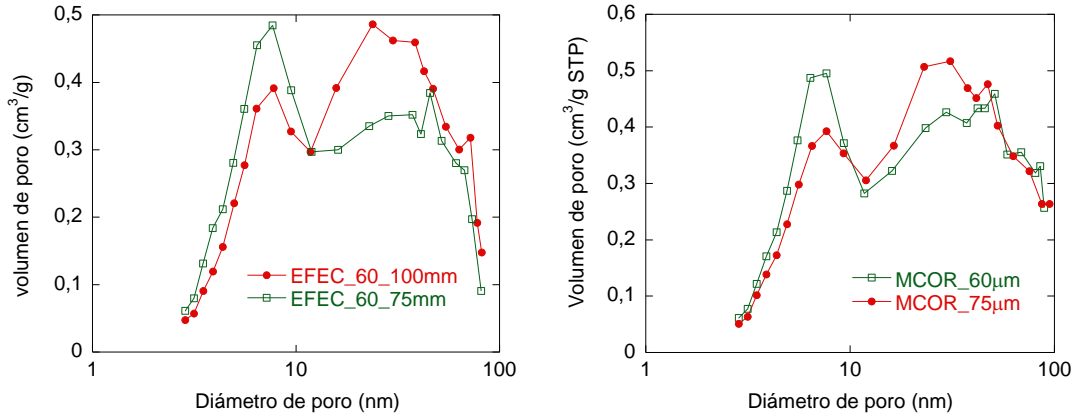


Figura 5.42. El efecto del espesor en la distribución de tamaño de poros de los catalizadores estructurados en función del sustrato estructurado.

5.4.2.3. Difracción de rayos X

En la Figura 5.43 se muestran los difractogramas de las muestras en polvo obtenidas de los catalizadores estructurados antes y después de reacción. Los resultados no revelan diferencias significativas por esta técnica de caracterización en la estructuración del catalizador, ni en función del sustrato estructurado empleado ni en función del espesor. Tampoco se observan diferencias significativas tras la reacción.

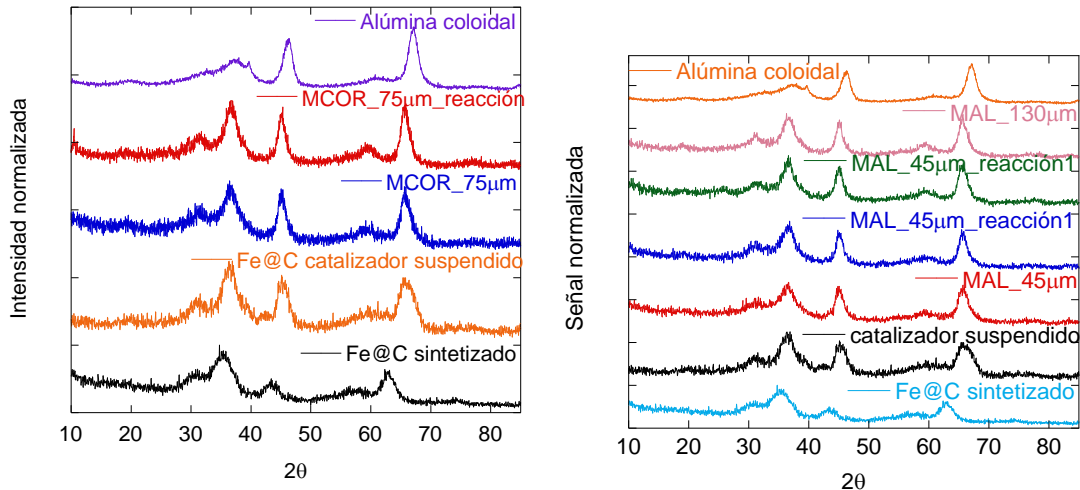


Figura 5.43. Difractogramas del catalizador suspendido y de los catalizadores estructurados.

5.4.2.4. TPR

Los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores estructurados y el catalizador suspendido se muestran en la Figura 5.44 y Tabla 5.20. Los resultados no revelan diferencias significativas en la reducibilidad de los catalizadores estructurados. Asimismo, aunque el perfil de TPR obtenido para el catalizador suspendido sea ligeramente diferente, el consumo de H₂ por gramo de catalizador es parecido para todas las muestras.

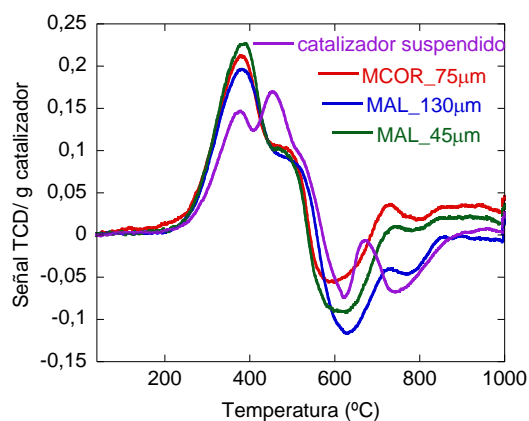


Figura 5.44. Perfiles de TPR del catalizador suspendido y de los catalizadores estructurados.

Tabla 5.20. Consumo de H₂ de las muestras Fe@C.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mL/ g catalizador)
Catalizador suspendido	21,0
MCOR_75µm	20,2
MAL_130µm	21,2
MAL_45µm	21,8

5.4.2.5. TGA

Los resultados de TGA obtenidos para el catalizador suspendido y el catalizador estructurado muestran que el proceso de pirólisis se lleva a cabo correctamente sobre los sustratos estructurados, puesto que la pérdida de peso es similar en los dos casos (Figura 5.45).

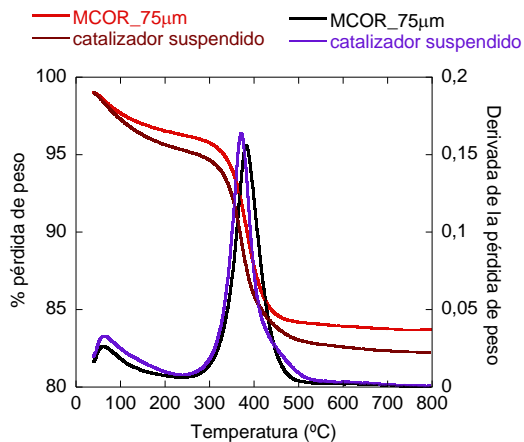


Figura 5.45. Curvas TG del catalizador suspendido y del catalizador estructurado en atmosfera oxidante.

5.5. Actividad catalítica

En este apartado se estudia la actividad catalítica del catalizador en polvo y de los catalizadores estructurados.

5.5.1. Actividad catalítica del catalizador en polvo

Para ver cómo afecta la incorporación de los aditivos en el catalizador, se realizó la comparación de la actividad y de la selectividad de los distintos catalizadores en polvo: catalizador en polvo sin aditivos tanto utilizando NaOH en la síntesis como sin ella, catalizador suspendido (obtenida a partir del sintetizado con NaOH) y catalizador obtenido a partir del MOF comercial Basolite F300. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5.21 y 5.22, y la Figura 5.46.

Tabla 5.21. Actividad catalítica y la relación H₂/CO consumida de los catalizadores a diferentes temperaturas de reacción, con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h.

Catalizador	220 °C		340 °C	
	Conversión de CO (%)	H ₂ /CO consumida	Conversión de CO (%)	H ₂ /CO consumida
Fe@C (Basolite F300)	3,0	1,93	96	0,78
Fe@C (Sintetizado)	3,3	1,89	97	0,79
Fe@C (Sintetizado sin Na)	2,2	1,94	59	0,78
Fe@C (catalizador suspendido)	2,0	1,91	83	0,78

La actividad del catalizador sintetizado es similar a la obtenida con el catalizador comercial cuando se emplea NaOH en la síntesis. No obstante, disminuye al incorporar los aditivos necesarios para llevar a cabo la estructuración del MOF, a las dos temperaturas de reacción utilizadas (Tabla 5.21). Por otro lado, la actividad del catalizador aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de reacción de 220 a 340 °C con todos los catalizadores.

En cuanto a las selectividades, la selectividad a CO₂ aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de reacción, obteniendo selectividades similares con los distintos catalizadores (Tabla 5.22). Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura de reacción disminuye la producción de los hidrocarburos más pesados y se favorece la producción de compuestos gaseosos como CO₂ y CH₄ (Tabla 5.22). Sin embargo, no se observan diferencias significativas en la selectividad a hidrocarburos con los diferentes catalizadores a 340 °C (Figura 5.46).

La relación H₂/CO consumida de los catalizadores SFT depende de su actividad WGS (Capítulo 4). Esta actividad WGS incrementa con la temperatura de reacción, como indica la selectividad a CO₂ que presenta el catalizador (Tabla 5.22). La relación H₂/CO disminuye de

1,9 a 0,8 al incrementar la temperatura de reacción de 220 a 340 °C (Tabla 5.21). La relación H₂/CO óptima consumida del catalizador sería 1 cuando utilizamos un gas de síntesis de relación H₂/CO 1, y parece que este parámetro depende de la temperatura de reacción empleada.

Tabla 5.22. Selectividades a CH₄ y CO₂ de los catalizadores distintos catalizadores Fe@C a 220 y 340 °C, con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h..

Catalizador	220 °C		340 °C	
	S CH ₄ (%)	S CO ₂ (%)	S CH ₄ (%)	S CO ₂ (%)
Fe@C (Basolite F300)	13,0	7,5	17,0	47
Fe@C sintetizado	11,0	8,0	14,5	46
Fe@C (Sintetizado sin Na)	9,5	5,7	16,6	47
Fe@C suspendido	11,0	7,5	17,0	47

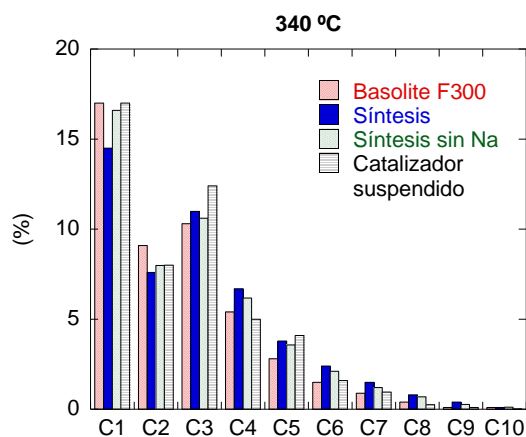


Figura 5.46. Selectividad a hidrocarburos del catalizador sintetizado, del comercial y de la suspensión a 340 °C, con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h.

5.5.1.1. Catalizador suspendido en función del tamaño de partícula

La actividad del catalizador suspendido en función del tamaño de partícula se presenta en la Figura 5.47. En esta gráfica se observa como disminuye la conversión en función del tamaño de partícula. Además de la disminución de la conversión, se observa una disminución de la selectividad a C₅₊ e incremento de la selectividad a CH₄. Por otro lado, las selectividades a CO₂ y C₂-C₄ parecen mantenerse bastante constante.

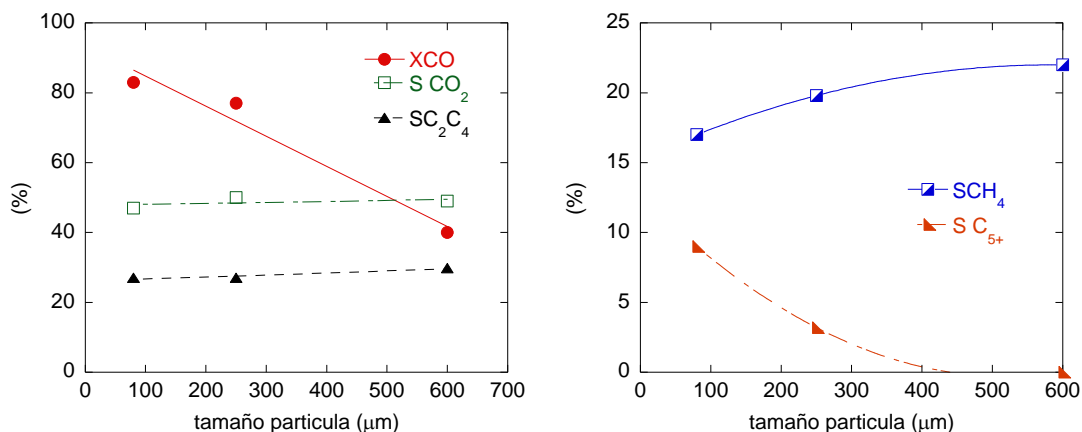


Figura 5.47. Actividad y selectividad del catalizador Fe@C suspendido en función del tamaño de partícula con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h.

5.5.2. Actividad catalítica de los catalizadores estructurados

La estructuración del catalizador se llevó a cabo sobre diferentes sustratos estructurados (monolitos de cordierita, monolitos metálicos y espumas metálicas), con el fin de observar los efectos de cada sistema estructurado en la SFT.

5.5.2.1. Efecto del espesor de la capa en los distintos sustratos estructurado

En este apartado se estudia el efecto del espesor de la capa entre 27 - 130 μm, lo que equivale a 0,2 - 1,5 g de catalizador suspendido una vez pirolizado por sustrato estructurado de D=16mm x L=30mm.

5.5.2.1.1. Monolitos de cordierita

En la Figura 5.48 se muestra cómo afecta el incremento de capa en el sustrato de cordierita, manteniendo la temperatura (340 °C) y la velocidad espacial (18 L·N/g_{Fe}·h). Al incrementar el espesor de capa de 50 a 130 μm, se observa que disminuye la actividad. Además de la actividad, la selectividad a CO₂ disminuye ligeramente e incrementa también ligeramente la selectividad a C₅₊. Las selectividades a CH₄ y C₂-C₄ no parecen tener una tendencia clara.

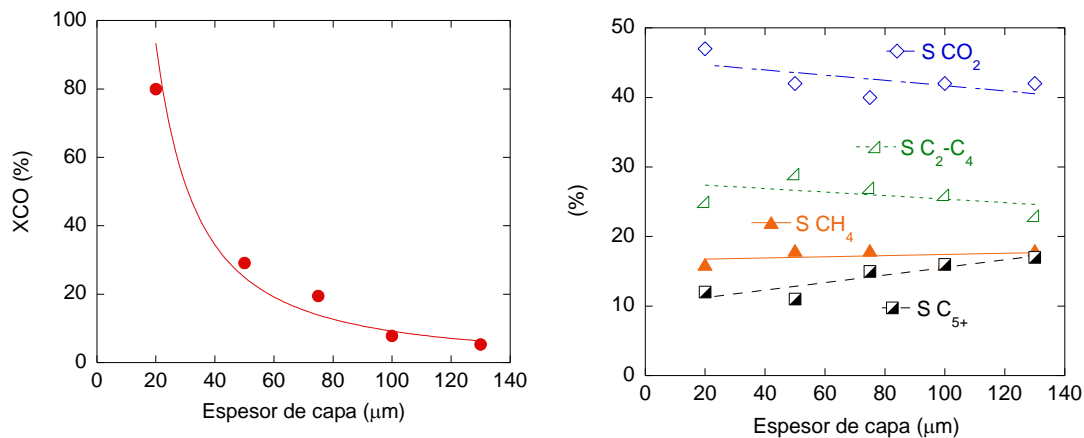


Figura 5.48. Actividad y selectividades de catalizador soportado sobre monolitos de cordierita en función del espesor de la capa catalítica, con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 18 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{Fe}\cdot\text{h}$.

5.5.2.1.2. Monolitos de aluminio

En la Figura 5.49 se muestra cómo afecta el incremento de capa en el sustrato estructurado de aluminio. Al incrementar el espesor de la capa disminuye la actividad. Además de la actividad, la Figura 5.49 muestra la selectividad en función del espesor de la capa. Las selectividades a CO_2 y C_2-C_4 disminuyen ligeramente al incrementar la capa y la selectividad a C_{5+} aumenta también ligeramente. No obstante, la selectividad a CH_4 se mantiene prácticamente estable.

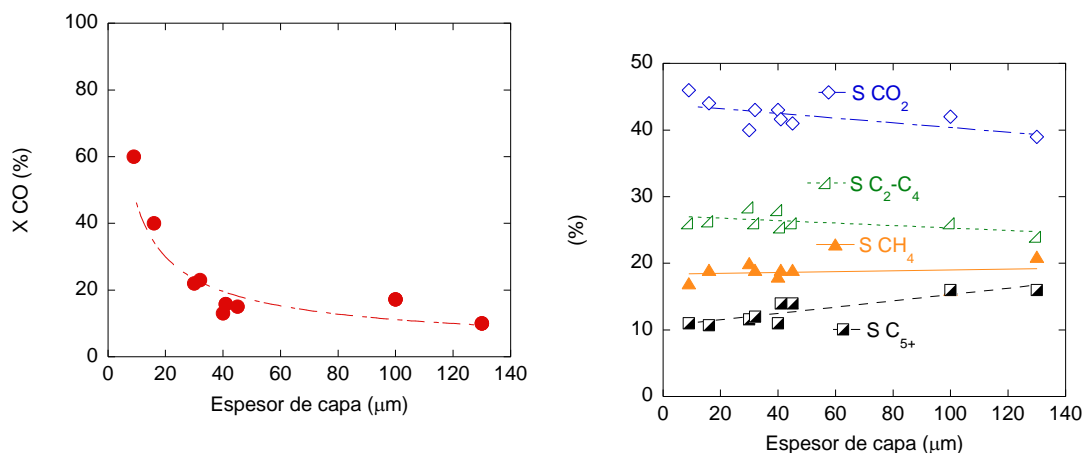


Figura 5.49. Actividad y selectividades de catalizador soportado sobre monolitos de aluminio en función de la temperatura y el espesor de la capa catalítica, con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 18$ $L \cdot N/g_{Fe} \cdot h$.

5.5.2.1.3. Espuma de FeCrAl

En la Figura 5.50 se muestra cómo afecta el incremento de capa en las espumas de FeCrAl al incrementar el espesor de capa de 20 a 100 μm , donde se observa que la actividad disminuye con el incremento del espesor. Además de la actividad, la Figura 5.50 muestra la selectividad en función del espesor de la capa. La selectividad a CO_2 disminuye e incrementan ligerísimamente las selectividades a CH_4 y C_{5+} , mientras que la selectividad a C_2-C_4 se mantiene prácticamente constante.

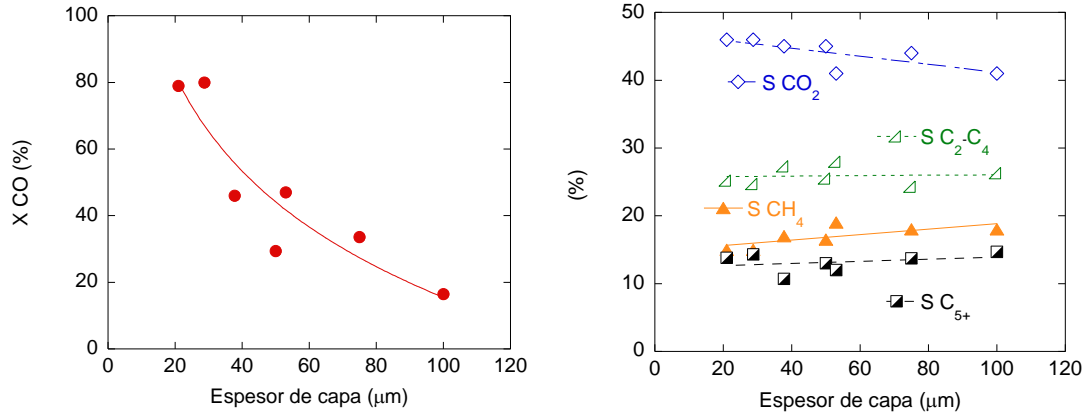


Figura 5.50. Actividad y selectividades de catalizador soportado sobre espumas de FeCrAl en función de la temperatura y el espesor de la capa catalítica, con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 18$ $L \cdot N/g_{Fe} \cdot h$.

5.5.2.2. Efecto de la temperatura de reacción

En este apartado se estudia el efecto de la temperatura de reacción en monolitos de aluminio y cordierita. Los resultados obtenidos se comparan en la Figura 5.51. Los resultados muestran que la actividad incrementa con el aumento de la temperatura de reacción. Asimismo, cuando el espesor de capa es 50 μm , la cordierita ofrece mayor actividad que el aluminio. Sin embargo, cuando el espesor de la capa es 130 μm , ocurre lo contrario, el aluminio presenta mayor actividad que la cordierita.

En cuanto se refiere a la selectividad, las selectividades a CO_2 y CH_4 son parecidos para todos los sistemas estructurados, independientemente del espesor de la capa y del sustrato utilizado. No obstante, la selectividad a C_{5+} presenta algunas diferencias dependiendo del espesor y del sustrato estructurado, siendo las mayores diferencias a baja temperatura de reacción.

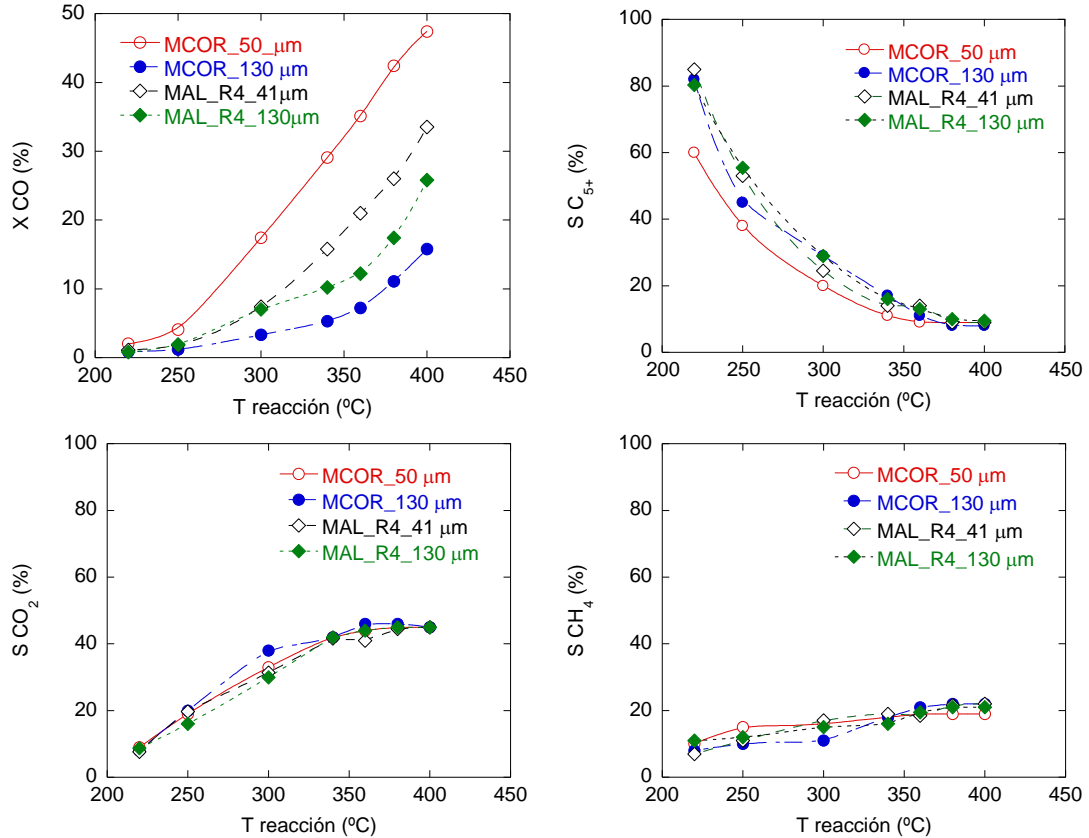


Figura 5.51. Comparación de la actividad y selectividad de los sistemas estructurados de cordierita y aluminio con espesores de capa de 50 y 130 μm en función de la temperatura y el espesor de la capa catalítica, con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/gFe·h.

Los gradientes de temperatura medidos para cada reacción se muestran en la Tabla 5.23. El gradiente interno (ΔT_{int}) es la diferencia entre la temperatura de la pared del sustrato estructurado y la temperatura en el centro del sustrato estructurado. Los resultados muestran que el perfil interno del aluminio es plano, mientras que la cordierita presenta un perfil interno, que aumenta con la temperatura de reacción.

Tabla 5.23. Gradiente de temperatura interno de las reacciones con sustratos estructurados de cordierita y aluminio.

Temperatura de reacción (°C)	MCOR_51µm	MCOR_130µm	MAL_R4_41µm	MAL_R4_130µm
	ΔT_{int}	ΔT_{int}	ΔT_{int}	ΔT_{int}
220	-1	-1	-1	-1
250	1	0	-1	-2
300	2	1	-1	-2
340	4	4	0	-1
360	4	4	0	0
380	5	5	0	0
400	6	6	0	0

5.5.2.3. Efecto de la geometría del monolito

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con el polvo, los monolitos de aluminio y cordierita, y las espumas de FeCrAl. En todos los casos se observa una pérdida de actividad al incrementar el camino difusional (Figura 5.52). Sin embargo, la pérdida de actividad que sufre cada sistema es diferente.

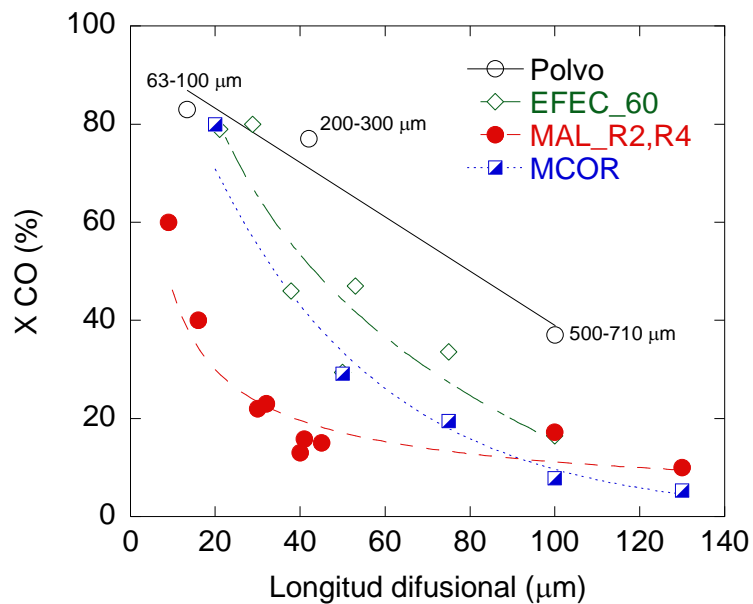


Figura 5.52. Conversión de los diferentes sustratos estructurados en función del espesor de la capa entre 10 - 130 μm, con un gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$ y $WHSV = 18 \text{ L}\cdot\text{N}/\text{g}_{Fe}\cdot\text{h}$, 340 °C.

En la Figura 5.53 se comparan los resultados obtenidos con los distintos sustratos estructurados, con una longitud difusional similar. Los resultados revelan que la actividad de los catalizadores en polvo, de la espuma y de la cordierita son similares. En cambio, con los monolitos metálicos se observa una disminución de la actividad, tal y como se ha observado en el apartado de $CoRe/Al_2O_3$ (Apartado 3.3.4.5). Además, las selectividades obtenidas son similares indistintamente del sistema de reacción utilizado.

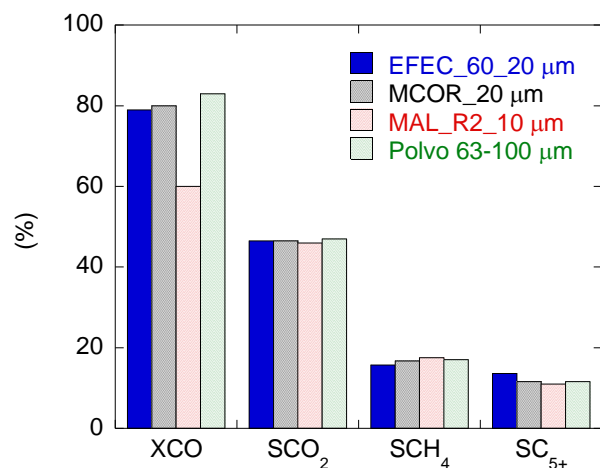


Figura 5.53. Conversión y selectividades de los diferentes sistemas de reacción con MAL_R2_10 μm para MCOR_20 μm y EFEC_60_20 μm, con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h, 340 °C.

En cuanto a productividad, la Tabla 5.24 muestra que el mejor sustrato estructurado es la espuma, ya que es donde se obtiene la mayor productividad por sustrato estructurado y por gramo de catalizador soportado. Al igual que la espuma, la cordierita muestra una de las mayores productividades por gramo de catalizador. No obstante, exhibe la menor productividad volumétrica, ya que para obtener el mismo espesor se debe cargar menos debido a su baja superficie geométrica (Tabla 5.6).

Tabla 5.24. Productividad por sustrato estructurado con un gas de síntesis de relación H₂/CO = 1 y WHSV = 18 L·N/g_{Fe}·h, 340 °C.

Catalizador	Masa catalizador (g)	X CO (%)	Productividad C ₅₊ (mmol/sustrato)	Productividad HC (mmol/sustrato)	Productividad HC (mmol/g _{cat})
MAL_R4_100μm	1,0030	17	0,19	0,90	0,90
MAL_R2_30μm	0,7879	23	0,20	0,89	1,13
MCOR_21μm	0,1833	80	0,16	0,67	3,66
EFEC_60_30μm	0,2752	80	0,30	1,01	3,67

5.6. Discusión de los resultados

5.6.1. Efecto del método de recubrimiento

Antes de empezar la estructuración del MOF mediante la síntesis directa que describe la literatura [55], se exploró la modificación de su síntesis para evitar la presencia de algunos iones que pueden afectar negativamente al sustrato estructurado o a la actividad del catalizador. Por un lado, los iones cloruro pueden provocar corrosión por picadura en monolitos metálicos [56,57]. El uso de precursores que contengan cloro para sintetizar los distintos catalizadores, puede conllevar la presencia de iones cloruro en la suspensión, si no se elimina completamente su presencia en el lavado. Los resultados de este trabajo demuestran que es posible utilizar nitrato de hierro en vez de cloruro de hierro, evitando así la presencia de iones dañinos (Figuras 5.1 y 5.2)

Por otro lado, el exceso de sodio puede afectar a la actividad SFT del catalizador de hierro. Al incorporar pequeñas cantidades de sodio la selectividad a CH_4 disminuye [58,59]. Sin embargo, hay controversia en cómo afecta a la actividad, ya que algunos observan incremento de la actividad al incorporar el sodio [60,61] mientras que otros observan justo lo contrario [59,62,63]. En este caso, se estudió la posibilidad de llevar a cabo la síntesis sin NaOH. Pero los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la utilización de NH_4OH en vez de NaOH no parece una alternativa viable, puesto que parece que el amoníaco acompleja el hierro evitando que el hierro coordine con el ligando, puesto que el producto resultante no muestra presencia de ligando (Figuras 5.7 y 5.8). Otra alternativa podría ser no utilizar ningún compuesto con carácter básico. Aunque esta vía permite obtener el mismo compuesto, nuestros resultados muestran que no presenta la misma actividad. En principio, se podría pensar que esta bajada de actividad estuviera relacionada con el sodio. Sin embargo, al sintetizar el compuesto sin la presencia del compuesto de carácter básico, el FeBTC obtenido presenta menor superficie BET (Figura 5.12) y se ha visto que la actividad de los MOFs es proporcional a la superficie BET [81,82]. Por lo tanto, parece que la incorporación del NaOH ayuda en la síntesis y/o en la actividad del catalizador.

Inicialmente, en este capítulo se ha estudiado la estructuración del MOF por el método de crecimiento *in situ* y crecimiento secundario. Estos métodos ofrecen la oportunidad de recubrir los sustratos estructurados sin la utilización de aditivos, lo que es

interesante, ya que los aditivos podrían modificar las propiedades de los catalizadores [83,84]. Sin embargo, los primeros resultados mostraron que no se conseguía favorecer el crecimiento del MOF sobre el monolito de FeCrAl (Figura 5.18 (1)). Como la modificación de los parámetros de la síntesis pueden llegar a ser decisivos a la hora de llevar a cabo el crecimiento *in situ* [84,44,43], se estudió el efecto de la basicidad y la dilución de las sales precursoras de partida en la síntesis. Sin embargo, la dilución de las sales precursoras no mostró buenos resultados (Figura 5.18 (3)), no obteniéndose el MOF sobre el soporte metálico. Además, tampoco se observó una disminución de la formación del MOF en la fase líquida, tal y como observaron Basaldella et al. [44]. En cambio, al disminuir la basicidad del medio de reacción, se consiguió depositar el MOF sobre el sustrato estructurado (Figura 5.18 (2)), pudiendo ser debido a que se ralentiza la síntesis al no tener NaOH para desprotonar el ligando. Es posible que esto pueda favorecer el crecimiento del cristal sobre el sustrato estructurado, ya que la lentitud del proceso es un parámetro importante [43]. Cabe mencionar que no utilizar NaOH en la síntesis permite conseguir el mismo compuesto (Apartado 5.2.1.5), aunque la actividad catalítica del compuesto resultante fue menor por este método (Tabla 5.19), probablemente debido a la menor superficie BET que ofrece el MOF de partida (Figura 5.15).

Otro factor influyente en la nucleación heterogénea, además de la rugosidad superficial es la compatibilidad química entre el catalizador y la superficie del sustrato estructurado [43,47]. Los resultados muestran que la presencia de óxido de hierro sobre la superficie del sustrato mejora la cantidad depositada por crecimiento *in situ* (Tabla 5.8). Al realizar el crecimiento secundario (recubrimiento con nitrato de hierro) se mejora la compatibilidad química entre la superficie y el sustrato [47,71]. Por otro lado, al utilizar el MAISI_R4 también se favorece la formación del compuesto sobre la superficie, ya que contiene óxido de hierro en la superficie entre otros óxidos que forman la cascarilla [67,68,69]. Sin embargo, parece que este hecho no es suficiente para mejorar la adherencia (Tabla 5.8).

En cuanto a la cantidad depositada, en cada síntesis se depositan 100 - 150 mg por monolito, es decir, 0,47 mg/cm². La cantidad depositada es muy baja, pero es parecida al criptomelano cuando se le hace crecer sobre los monolitos AISI 304 [69] o cuando la zeolita

HZSM-5 se sintetiza sobre monolitos de FeCrAl (fueron necesarios 5 síntesis consecutivas para depositar 600-700 mg en un monolito de 6 cm³) [71]. Sin embargo, uno de los objetivos de esta Tesis doctoral es estudiar la intensificación de procesos en cuanto a la productividad volumétrica, lo que conlleva soportar la máxima cantidad posible de catalizador sobre el sistema estructurado. Esto hace que, aunque en principio, el crecimiento *in situ* sea un método más interesante al no utilizar aditivos para depositar el catalizador [71,44,85], finalmente sea un método lento y difícil, además de que no se obtienen adherencias suficientes (≥ 50 %) (Tabla 5.8).

Debido a la baja cantidad de catalizador que se deposita por los métodos crecimiento *in situ* y crecimiento secundario, se estudió la utilización del método de recubrimiento por inmersión. Este método permite depositar mayor cantidad de catalizador en los sustratos estructurados de una manera más sencilla (Figura 5.23) [28], siendo la carga específica media de 0,76 mg/cm² (carga total de 2,5 g/monolito en 15 recubrimientos).

Respecto a la adherencia, los resultados revelan que la naturaleza y la cantidad del aditivo pueden influir en la adherencia, tal y como se observa en bibliografía [53,54]. Las nanofibras de carbono tienen mayor compatibilidad con el catalizador final, ya que éste es el carburo de hierro, por lo que cabría esperar que mejorara la cohesión. Sin embargo, la alúmina coloidal es más compatible con la superficie del sustrato, ya que la superficie del FeCrAl y del aluminio están recubiertas de una capa de alúmina tras los pretratamientos, lo que ayudarían a mejorar la adhesión [43].

Con los dos aditivos utilizados se observa una mejora en la adherencia con la cantidad de aditivo y la carga total del catalizador. La mejora en la adherencia puede ser debida a que el aumento de la cantidad de los aditivos produce una mayor cantidad de puntos de anclaje (Figura 5.54) [47,86]. Sin embargo, con la misma cantidad de aditivo y carga, se observó que las nanofibras de carbono ofrecen mejor adherencia que la alúmina (Figura 5.24). Este hecho puede estar relacionado con la etapa de pirólisis, donde probablemente se produzcan huecos por la eliminación del ligando, y la incorporación de un aditivo que mejore la cohesión evite el desprendimiento de la capa catalítica.

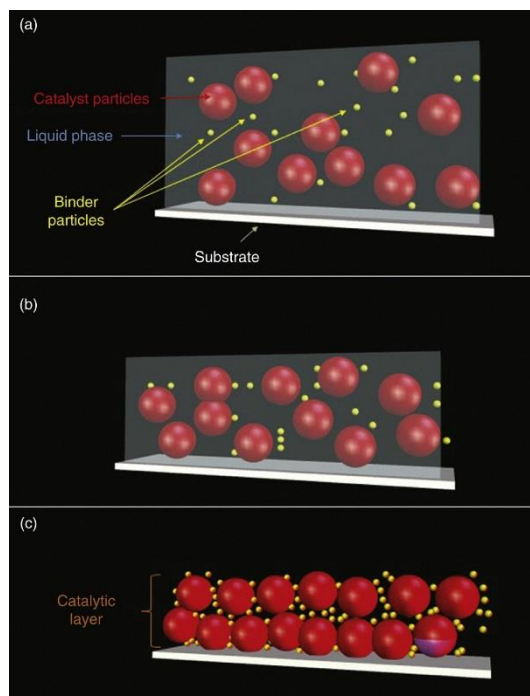


Figura 5.54. Esquema del secado y formación de la capa catalítica y efecto del aditivo (binder) [47].

Otro factor importante es la viscosidad, que puede depender de la naturaleza del aditivo. La baja densidad que ofrecen las nanofibras de carbono, implica añadir más volumen, lo que supone mayor viscosidad. Una viscosidad adecuada es imprescindible para asegurar la succión de la suspensión por fuerzas capilares siendo la viscosidad de la suspensión con nanofibras aproximadamente 30 cP a velocidades de cizalla de 10-100 s^{-1} [78,79] (Capítulo 3) y de 10 cP a alta cizalla (3600 s^{-1}) para obtener recubrimientos homogéneos [87]. Este aumento de la viscosidad es posible controlarlo reduciendo el contenido en sólidos de la suspensión, lo que conlleva un incremento del número de recubrimientos para depositar la misma cantidad de catalizador al utilizar las nanofibras de carbono [88] (Figura 5.23). Por lo tanto, el aditivo utilizado no solo influye en la adherencia, también puede influir en la efectividad del proceso de recubrimiento. En este caso se optó por la alúmina coloidal, porque el proceso de recubrimiento era más rápido.

Por último, el pH es otro parámetro que hay que controlar para evitar la floculación de las partículas. La elección del pH adecuado depende del potencial Z de las partículas que componen una suspensión. Los valores de pH donde el potencial Z es +/- 30 mV se toma como adecuado [89]. Sin embargo, hay que asegurar que el pH del medio donde se disperse el catalizador no altere sus propiedades catalíticas. Hay que tener en cuenta que la estabilidad de los MOFs puede variar con el pH en medio acuoso [77]. En el caso del FeBTC parece que el rango de estabilidad es de pH 2-6 (Figuras 5.21 y 5.22 y Tabla 5.10), siendo a pH 2 donde es mayor la repulsión entre partículas. Sin embargo, aunque este valor de pH cumple los requisitos, se observa que la suspensión tiende a gelificarse, debido a que la alúmina coloidal (aditivo necesario para mejorar la adherencia del catalizador) gelifica a pH ácido (Figuras 5.26, 5.27 y 5.28) [80]. Este proceso de gelificación depende tanto del pH como del contenido en sólido (Figuras 5.28 y 5.30) [80]. Por tanto, a la hora de elegir el pH de la suspensión es necesario tener en cuenta no solo que no afecte a las propiedades del catalizador, sino tampoco modifique a las propiedades de los aditivos que se vayan a utilizar.

5.6.2. Actividad catalítica del catalizador en polvo en función de la temperatura

El mejor método para estructurar el catalizador ha sido el recubrimiento por inmersión (Apartado 5.6.1). Sin embargo, en este método se necesitan aditivos para conseguir una capa catalítica adherente. No obstante, la incorporación de estos aditivos puede influir en las propiedades del catalizador [83,84]. El uso de estos aditivos o aglutinantes pueden influir en la actividad, observando un incremento o disminución de la actividad dependiendo del aditivo utilizado [90,91,92,93,94,95]. En este trabajo se observa que la actividad del catalizador Fe@C disminuye con la incorporación de alúmina coloidal (bohemia), disminuyendo la conversión de CO de 96 a 83% (Figura 5.19).

Diferentes estudios muestran que la incorporación de aglutinantes coloidales como pseudo-bohemia o silicato de sodio podrían tapar los centros activos o disminuir la superficie específica del soporte y por tanto la actividad del catalizador [96]. Los datos de fisorción confirman este hecho, puesto que se observa una disminución en la superficie específica del catalizador Fe@C cuando es suspendido (Tabla 5.15 y Figura 5.35). Sin embargo, la disminución de la superficie BET también podría estar relacionado con el aumento de tamaño

de partícula de hierro que se observa por TEM (Figura 5.37). Este incremento del tamaño de partícula de hierro puede estar relacionado con el agua que se produce en el proceso de pirólisis, donde la alúmina coloidal (bohemita AlOOH) se transforma en Al_2O_3 liberando agua, pudiendo favorecer el sinterizado de las partículas de hierro [97].

Además del incremento del tamaño de hierro, el difractograma de rayos X del catalizador suspendido también presenta algunas reflexiones adicionales que pudieran corresponder a especies de FeAl_2O_4 (Figura 5.34). La presencia de este compuesto puede ser el responsable del desplazamiento del pico de reducción que sufre el catalizador al suspenderlo (Figura 5.38). Asimismo, el consumo de H_2 que presenta el catalizador suspendido en el TPR también disminuye, lo que pudiera estar relacionado con la formación de especies menos reducibles como FeAl_2O_4 . Aunque no se puede descartar que la disminución de la reducibilidad no esté relacionada con el tamaño de partícula del hierro, ya que durante la pirólisis del MOF se obtiene el hierro metálico [98], y el óxido de hierro que se reduce en el TPR se forma en la pasivación. Por lo tanto, parece razonable pensar que la cantidad de óxido de hierro formada dependa del tamaño de partícula, dado que cuando mayor sea la partícula menor será la superficie expuesta de la partícula, y por tanto, menor será la cantidad de óxido de hierro formada.

Por otro lado, los catalizadores de hierro son catalizadores que pueden operar a alta y baja temperatura [102]. La actividad catalítica de los catalizadores incrementa, como cabría esperar al incrementar la temperatura de reacción (Tabla 5.21). Por otro lado, la selectividad también varía con la temperatura de reacción, obteniéndose hidrocarburos más ligeros al incrementar la temperatura de reacción [102], lo que es acorde con lo observado en la Figura 5.46 y Tabla 4.22. En el caso del metano se observa un ligero incremento del 10-13 a 15-17 %, lo que es esperable, porque al favorecer la producción de hidrocarburos más ligeros, la producción de metano también aumentará, tal y como muestra la distribución de ASF (Figura 5.55). Este incremento de la selectividad a CH_4 es pequeño si se compara con lo que cabría esperar con catalizadores de cobalto al utilizar temperaturas superiores a 300 °C. Es posible que el hierro al no tener tanta capacidad para formar metano [102], no produzca tanto al incrementar la temperatura. No obstante, aunque los catalizadores de

cobalto produzcan más metano, la actividad que ofrecen éstos a baja temperatura es mucho mayor [100,101,102].

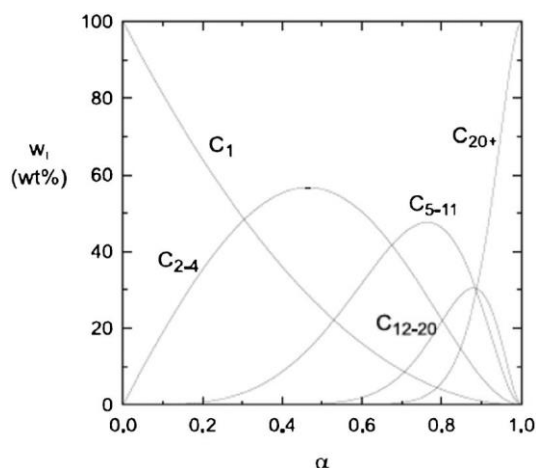


Figura 5.55. Distribución de los productos en peso en función del parámetro α [99].

Otro aspecto interesante de los catalizadores de hierro es la actividad WGS que presentan. Por esta razón, al utilizar gas de síntesis de baja relación H_2/CO los catalizadores más utilizados son los catalizadores de hierro [100,101,102,103]. La reacción WGS es un equilibrio y este equilibrio se puede conseguir a altas temperaturas ($T > 250$ °C) con catalizadores que tengan alta actividad WGS [101]. En este trabajo se observa algo parecido, la selectividad a CO_2 incrementa de 6-8 % a 46-47 % al aumentar la temperatura de reacción de 220 a 340 °C. Esta mejora de la actividad WGS afecta a la relación H_2/CO que se consume durante la reacción (Capítulo 4), disminuyéndose con la temperatura (Tabla 5.21). La Figura 5.56 muestra como disminuye la relación H_2/CO que consume el catalizador suspendido con la temperatura, por el incremento de la actividad WGS. Por lo tanto, parece que para obtener actividad WGS suficiente para utilizar un gas de síntesis de relación H_2/CO 1 se deben utilizar temperaturas de reacción elevadas.

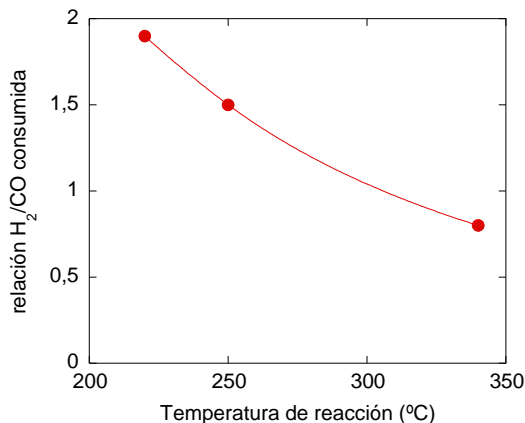


Figura 5.56. Incremento de la relación H₂/CO consumido por el catalizador hierro en función de la temperatura de reacción.

Por último, se estudió el efecto del tamaño de partícula del catalizador en la actividad, utilizando el catalizador suspendido (Figura 5.47). Los resultados muestran claramente que la actividad disminuye al aumentar el tamaño de partícula 63 a 710 μm . Una explicación de la disminución de la actividad podría ser la presencia de problemas difusionales internos. Sin embargo, normalmente, estos problemas se suelen observar con tamaños de partícula muy grandes, es decir, cuando este tamaño es entorno a un 1 mm o superior [104]. Aunque Zamaniyan et al. [105] observaron problemas difusionales en el catalizador de hierro con mesoporosidad al incrementar el tamaño de partícula de 0,5 a 6 mm. En este caso los problemas difusionales pueden estar relacionados con el tipo de poro presente en el catalizador, puesto que los problemas difusionales en los microporos suelen ser más acusados [106,107]. En el caso del catalizador suspendido cuando es pastillado se observa una disminución del tamaño de poro, disminuyendo este último de 8,6 a 5,4 nm al prensarlo (Figura 5.36 y Tabla 5.15).

En la SFT al tener problemas difusionales internos, además de la bajada en la conversión de CO se observa un incremento de la selectividad a CH₄ (Figura 5.47). Algunos autores al encapsular el cobalto en zeolita H-ZMS-5 consiguen conversiones de CO menores que la referencia y un aumento en la selectividad a CH₄ debido a los problemas difusionales que genera la zeolita [108,109]. Por otro lado, otros autores han observado que la conversión

de CO aumenta y disminuye la selectividad a CH₄ con la barrera difusional de los reactivos tanto para catalizadores de cobalto como de hierro [109,110].

No obstante, la comparación de la selectividad se debería realizar a isoconversión para concluir este hecho, ya que la selectividad puede variar en función de la conversión. Davis y cols. [111,115] estudiaron el efecto de la selectividad a CH₄ con la conversión utilizando catalizadores de hierro. Estos autores observaron una bajada de la selectividad a CH₄ con la disminución de la conversión de 80 a 40 %. Por lo tanto, si se realizara el estudio del efecto del tamaño de partícula del catalizador Fe@C a isoconversión (ajustando la velocidad espacial), la selectividad a metano sería todavía mayor de lo observado en este trabajo.

5.6.3. Actividad catalítica de los sustratos estructurados

En este apartado se estudia la actividad de los diferentes catalizadores estructurados, donde se estudia la influencia del espesor de la capa catalítica, el efecto del sustrato estructurado utilizado y la intensificación de procesos.

5.6.3.1. Efecto del espesor de la capa catalítica

Los resultados de actividad de los diferentes catalizadores estructurados muestran un comportamiento diferente en función del espesor, dependiendo del sistema estructurado utilizado (Figura 5.52). No obstante, todos ellos muestran una misma tendencia, la actividad disminuye al incrementar el espesor de la capa catalítica (Figura 5.52).

Para incrementar el espesor de la capa catalítica en los sustratos estructurados se necesita mayor número de recubrimientos que se deben realizar en días sucesivos. Con el objetivo de descartar que la suspensión se degrade o pierda sus propiedades a lo largo del tiempo, se realizó un ensayo catalítico utilizando una espuma recubierta con suspensión fresca y suspensión que tiene 3 días, que es el tiempo que se tarda en recubrir los sustratos con mas carga. Para realizar este ensayo se utilizó un EFEC_60_29µm, ya que se recubre con 1 ó 2 recubrimientos. El resultado mostró que no hay diferencias en la actividad (resultados

que no se muestran), por lo que se descartó la posibilidad de que la suspensión se degrade con el tiempo.

Otra posible causa podría ser que el incremento de la capa catalítica influyera en la pirólisis, es decir, que al incrementar la capa catalítica la eliminación del ligando en el catalizador no se lleve a cabo correctamente y sea esta la causa de la disminución de la actividad. No obstante, las curvas TG muestran que la pérdida de peso es similar tanto para el catalizador estructurado como para el catalizador suspendido (Figura 5.45). Asimismo, las técnicas de caracterización utilizadas (TPR y difracción de rayos X) no muestran diferencias significativas entre los distintos catalizadores estructurados en función del espesor de la capa catalítica (Figuras 5.43 y 5.44 y Tabla 4.20). Por todo ello, el proceso de pirólisis no parece ser el responsable de la pérdida de actividad con el espesor de la capa catalítica

Las únicas diferencias entre las muestras con diferente espesor de capa se observan por fisiorción de N_2 , donde la contribución del poro de ~ 6 nm disminuye e incrementa la contribución del poro de ~ 30 nm (Figura 5.41). Es probable que el aumento del número de recubrimientos (espesor), cause un ordenamiento de las partículas, ya que en cada recubrimiento la capa catalítica está en contacto con el agua, y la presencia de agua podría favorecer la movilidad de éstas. No obstante, este hecho no explicaría la disminución de la actividad que se observa con el espesor de la capa catalítica, ya que el incremento de la mesoporosidad, normalmente mejora la actividad y la selectividad a CH_4 [108,109,110,106], justo lo contrario a lo observado en este trabajo. Sin embargo, cabe destacar que con el espesor de la capa incrementan los poros de ~ 30 nm, y es difícil de creer que esos poros pertenezcan al catalizador Fe@C, puesto que el tamaño de partícula de este catalizador es menor que 30 nm (Figura 5.37). Además, el catalizador suspendido no muestra estos poros (Figura 5.41). Por lo tanto, lo más probable sea que esos poros pertenezcan al espacio interparticular o al cuarteamiento que se origina en la etapa de pirólisis (Figura 5.33).

Por consiguiente, la bajada de la actividad que se observa en los sustratos estructurados parece ser debida a dos fenómenos distintos: problemas difusionales internos del CO por el incremento del espesor y por el bloqueo que sufren los poros de ~ 6 nm en el proceso del recubrimiento, el cual aumenta con el espesor de la capa catalítica (Figura 5.42).

Esto explicaría por qué son tan distintas las curvas de actividad de los catalizadores estructurados respecto a la curva del catalizador suspendido (Figura 5.52).

Como se ha mencionado previamente, la selectividad a CH_4 incrementa con los problemas difusionales internos. Sin embargo, con los catalizadores estructurados no se observa una tendencia semejante al incrementar el camino difusional como ocurre con el catalizador suspendido (Figuras 5.47, 5.48, 5.49 y 5.50). Cabe mencionar que con el bloqueo de los poros no se debería observar un aumento de la selectividad a CH_4 y es posible que este efecto predomine sobre los problemas difusionales del CO y esto sea la causa de ausencia de los cambios en la selectividad a CH_4 .

Por otro lado, es posible que la disminución de la actividad WGS influya en la propagación de la cadena, ya que una disminución en la actividad WGS equivale a la disminución de la concentración de H_2 , y por tanto, aumento de la propagación de la cadena. A simple vista con la ligera disminución que sufre la selectividad a CO_2 no parece probable este incremento en la selectividad a C_{5+} . Sin embargo, si representamos el rendimiento de CO_2 y la relación H_2/CO consumida por la reacción en función del espesor, se observa una disminución considerable de la producción de CO_2 que conlleva a un incremento de la relación H_2/CO consumida (Figura 5.57). Por lo tanto, es posible que la disminución de la producción de H_2 favorezca la producción de hidrocarburos más pesados. No obstante, cabe señalar que la comparación de la selectividad se debería realizar a isoconversión para tener resultados concluyentes.

Por último, cabría reseñar que existe un factor que podría tener una importancia primordial en el comportamiento del catalizador y que no ha sido considerado en este trabajo: la dispersión de la fase activa, el hierro o más precisamente el carburo de hierro. En efecto, los recubrimientos sucesivos llevados a cabo para incrementar el espesor de la capa catalítica podrían dar lugar a una pérdida paulatina de superficie activa por recubrimiento o interacción con alguno de los aditivos de la suspensión y más en particular por la alúmina coloidal que ya hemos visto que altera la textura de la capa catalítica. No hemos encontrado en la bibliografía una técnica accesible para la medida de la superficie activa y por tanto esta variable, que seguramente es primordial, no ha podido ser tomada en cuenta en este estudio.

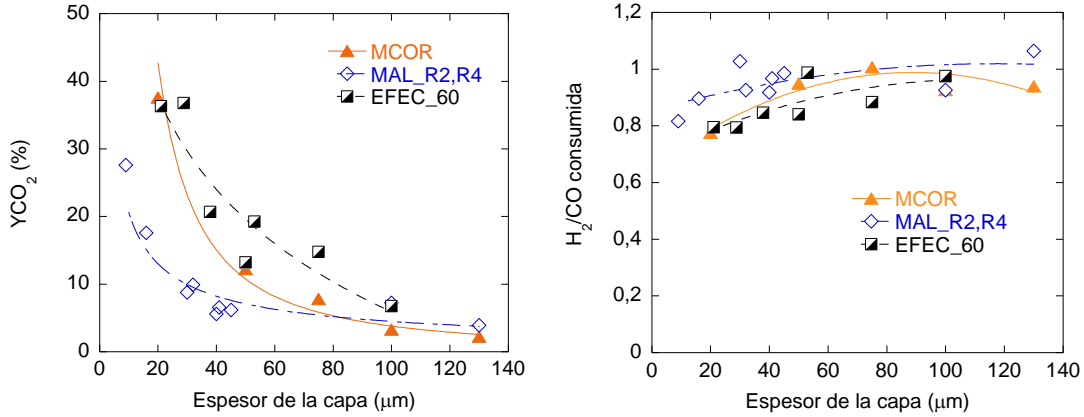


Figura 5.57. Rendimiento de CO₂ en función del espesor de la capa catalítica y relación H₂/CO consumida por la reacción.

5.6.3.2. Efecto del sustrato estructurado

Los sustratos estructurados utilizados en este estudio se pueden clasificar en dos grupos: espumas de porosidad abierta y monolitos de canales longitudinales tanto cerámicos como metálicos. Primero se discutirá el efecto de la conductividad térmica. Para ello, se compararán los monolitos cerámicos con los metálicos. Por último, se estudiará el efecto de la estructura del sustrato en la reacción, donde se compararán las espumas de porosidad abierta con los monolitos de canales longitudinales (espuma vs monolitos).

5.6.3.2.1. Efecto de la conductividad térmica y de la porosidad

Es bien conocido que los monolitos de canales longitudinales se caracterizan por tener un flujo laminar en las condiciones normales de operación [112]. Por lo tanto, al comparar los monolitos de cordierita y los monolitos metálicos se esperaría un comportamiento similar, ya que en los dos sustratos el tipo de flujo es el mismo (flujo laminar). No obstante, se observan diferencias entre los dos tipos de monolitos: cuando el espesor de la capa es entre 20 - 50 μm, el monolito de cordierita presenta conversiones de CO mayores en comparación con el monolito metálico, mientras que al incrementar el espesor se observa un comportamiento opuesto (Figura 5.43).

Los monolitos de cordierita y los monolitos de metálicos, aunque los dos tengan canales longitudinales, poseen propiedades diferentes. Los monolitos de cordierita tienen baja conductividad térmica y son porosos (Apartado 2.3 Tablas 2.1 y 2.2), y permeables [113]. Mientras que los monolitos metálicos ofrecen alta conductividad térmica, ya que estos monolitos son de aluminio, y no presentan permeabilidad ni porosidad más allá de la rugosidad superficial producida durante el pretratamiento.

La mayor actividad que presentan los monolitos de cordierita podría ser debido a la diferencia de la temperatura global, ya que el gradiente de temperatura es diferente para cada sustrato estructurado (Tabla 5.23). El sustrato menos conductor (la cordierita) presenta un gradiente de entre 1-6 °C, y los monolitos de aluminio se comportan de manera isoterma. En los sustratos de cordierita se esperaría un perfil negativo, es decir, que la temperatura global promedio fuera menor, por la mala disipación de calor que presenta este material. No obstante, el gradiente es positivo. Esto es debido a la energía que el calentamiento del gas síntesis requiere mayor energía del que ofrece la reacción. Esto hace que la temperatura global en el sustrato estructurado de cordierita sea algo mayor que en el monolito de aluminio, que podría dar lugar a una mayor conversión de CO. Existen trabajos en donde se observa que el gradiente de temperatura que se produce variando la conductividad térmica del sustrato estructurado da lugar a cambios en actividad del catalizador estructurado [114,115,]. Sin embargo, el aumento de la conversión del CO difícilmente puede relacionarse con la diferencia de temperatura (Figura 5.50). A 340 °C y un espesor de 50 μm, la cordierita ofrece ΔT_{int} de 4 °C y conversión de CO del 29 %, mientras que el monolito de aluminio presenta ΔT_{int} de 0 °C y conversión de CO del 15,8 %. Es difícil de creer que 4 °C influyan tanto en la actividad. Además, el monolito de aluminio presenta una conversión de CO del 21 % al operar 360 °C. Por lo tanto, la diferencia de temperatura no puede explicar el aumento de la actividad, puesto que con el monolito de aluminio no se alcanza la conversión de 29 % que ofrece la cordierita ni incrementando 20 °C la temperatura de reacción.

Otra diferencia entre los monolitos de cordierita y los monolitos metálicos como se ha comentado anteriormente es la porosidad que ofrecen los monolitos de cordierita. La Figura 5.39 muestra como los monolitos de cordierita presentan macroporosidad a diferencia de los monolitos metálicos. Esta porosidad que tienen los monolitos de cordierita puede

afectar al cálculo del espesor de la capa, dado que la superficie geométrica estimada es menor a la que realmente ofrece la cordierita para el recubrimiento catalítico (Tabla 5.7). Si se recalcula el espesor de la capa del MCOR_50 μm teniendo en cuenta la superficie que ofrece la adsorción de Kr, el cálculo revela que no tiene un espesor de 50 μm , sino de 2 μm . Cabe destacar que dicha porosidad va disminuyendo al recubrir el monolito de cordierita (Figura 5.50). Por lo tanto, es probable, que al tener menor espesor de capa que la calculada en los monolitos de cordierita, los problemas difusionales sean menores que en el monolito metálico, y que sea esto la causa de por qué ofrece actividades superiores a los monolitos metálicos cuando tenemos bajos espesores.

Por otro lado, se observa un comportamiento opuesto con espesores elevados: el MAL_130 μm presenta mayor actividad que el MCOR_130 μm (Figura 5.50). Este comportamiento se podría explicar con la porosidad que tiene la cordierita. Al depositar poca cantidad de catalizador, el espesor obtenido es menor al estimado en la cordierita que en el aluminio (Figura 5.58). Sin embargo, al depositar mucha carga, los poros de la cordierita se van llenando (Figura 5.40), y cuando se calcula el camino efectivo de difusión que está definido como la relación entre el volumen de la capa de catalizador entre la superficie abierta a la difusión, dicho camino de difusión tiene que ser notablemente superior en la cordierita que sobre las placas de aluminio (Figura 5.58).

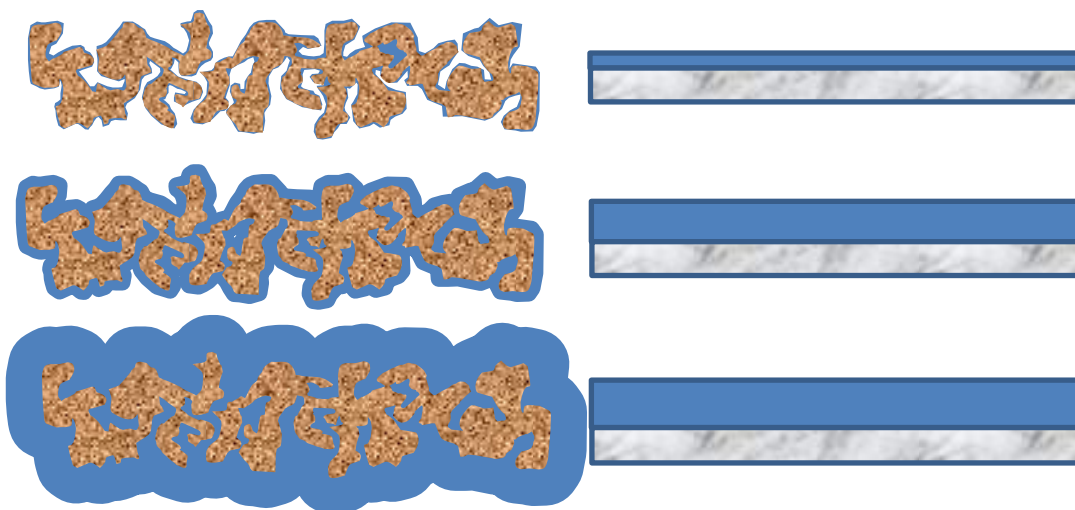


Figura 5.58. Esquema de cómo se deposita el catalizador sobre los monolitos de cordierita.

5.6.3.2.2. Efecto de la geometría del sustrato estructurado

Las espumas de porosidad abierta ofrecen mejores resultados que los monolitos metálicos con el mismo espesor de capa (Figura 5.51). Este mismo comportamiento se ha observado con los catalizadores de cobalto (Capítulo 3) [116] como en otras reacciones al comparar las espumas de porosidad abierta con los monolitos [117,118].

Con el tipo de flujo que se genera en cada sustrato se podría explicar que las espumas de porosidad abierta ofrezcan mejores resultados que los monolitos metálicos, puesto que los monolitos se caracterizan por tener un flujo laminar, si no se utilizan caudales muy elevados [112]. En cambio en las espumas, el mezclado de los reactivos es mejor debido a la tortuosidad que presentan, y esto puede originar turbulencia, que favorece tanto la transferencia de materia como la transferencia de calor [119]. Esta justificación conllevaría aceptar que la conversión de CO está controlada por la difusión externa.

Otro factor que podría también explicar las diferencias entre espumas y monolitos es la geometría de los recubrimientos, que es interno al canal en el caso de los monolitos y externo a los filamentos en el caso de las espumas. En efecto, al incrementar la carga en los monolitos, la superficie del recubrimiento al ir aumentando la carga, es cada vez menor, por lo que en un cálculo más preciso del camino de difusión, este aumentaría más que el espesor calculado a partir de una capa plana. En el caso de los filamentos de las espumas, la situación es justamente la opuesta. Al ir aumentando la carga y el espesor, la superficie externa a través de la que se difunden los reactivos y productos aumenta más que en la suposición de una placa plana. Los cálculos de espesor promedio se hacen a partir de una geometría plana, por lo que un cálculo más preciso teniendo en cuenta la geometría exacta de las muestras daría lugar a caminos de difusión mayores para los monolitos y menores para las espumas.

5.7. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado tres métodos para llevar a cabo la estructuración del catalizador Fe@C, que se obtiene a partir del MOF FeBTC. Los resultados revelan las dificultades que tiene llevar a cabo esta estructuración y la influencia de la geometría del sustrato en la actividad.

Los métodos de crecimiento in situ y secundario permitan depositar el catalizador sobre los sustratos estructurados. Sin embargo, esta cantidad es muy pequeña, por lo que serían necesarios crecimientos consecutivos para conseguir cantidades aceptables. Además de requerir recubrimientos consecutivos, que es un trabajo laborioso, la adherencia de la capa catalítica no es excelente. Por lo tanto, estos métodos no permiten depositar este catalizador de forma sencilla y adherente. En cambio, el método de recubrimiento por inmersión es un método sencillo y eficaz, puesto que proporciona la posibilidad de depositar grandes cantidades de forma sencilla y adherente. Cabe mencionar que por este hay que tener especial cuidado con el pH, puesto que este parámetro puede influir en la estabilidad del MOF y de los aditivos utilizados. Sin embargo, aunque este método proporciona la posibilidad de depositar grandes cantidades, requiere de la utilización de aditivos que influyen en el bloqueo de algunos centros activos.

Por otro lado, los resultados de este trabajo muestran que la geometría del sustrato estructurado influye en la actividad del sustrato estructurado, obteniendo los mejores resultados con las espumas. Este resultado pone de manifiesto la importancia de la tortuosidad en el sustrato estructurado, pudiendo maximizar la productividad y efectividad del catalizador al utilizar espumas de alta superficie geométrica.

5.8. Referencias

- [1] D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, H.J.W. Niemantsverdriet, *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*, Chapter 4, CRC Press, 2010.
- [2] V.U.S. Rao, G.J. Stiegel, G.J. Cinquegrane, R.F. Srivastava, *Fuel Process. Technol.* 30 (1992) 83-107.
- [3] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciuc, *The role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Chapter 12, Elsevier, 2013.
- [4] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Kohler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1995) 185-207.

- [5] H.M. Torres Galvis, J.H. Bitter, C.B. Khare, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. De Jong *Science*, 335 (2012), pp. 835-838
- [6] S. Abelló, D. Montané, *ChemSusChem*, 4 (2011), pp. 1538-1556
- [7] B. Sun, K. Xu, L. Nguyen, M. Qiao, F. Tao, *ChemCatChem*, 4 (2012), pp. 1498-1511
- [8] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1692-1744.
- [9] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2758-2781.
- [10] P.A. Chernavskii, V.O. Kazak, G.V. Pankina, V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, *ChemCatChem* 8 (2016) 390-395.
- [11] H.T. Torres Galvis, K.P. de Jong, *ACS Catal.*, 3 (2013), pp. 2130-2149
- [12] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland *Chem. Rev.*, 107 (2007), pp. 1692-1744
- [13] R.P. Mogorosi, N. Fischer, M. Claeys, E. van Steen *J. Catal.*, 289 (2012), pp. 140-150
- [14] C.-H. Zhang, H.-J. Wan, Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li *Catal. Commun.*, 7 (2006), pp. 733-738
- [15] B. Sun, K. Xu, L. Nguyen, M. Qiao, *ChemCatChem* 4 (2012) 1498-1511.
- [16] H.M.T. Galvis, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16207-16215.
- [17] G. Yu, B. Sun, Y. Pei, S. Xie, S. Yan, M. Qiao, K. Fan, S. Zhang, B. Zong, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 935-937.
- [18] K. Cheng, J. Kang, D.L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, *Adv. Catal.* 60 (2017) 125-208.
- [19] P.B. Sommen, F. Snoop, K. van der Wiele *Appl. Catal.*, 14 (1985), pp. 277-288
- [20] E. de Smit, B.M. Weckhuysen *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008), pp. 2758-2781
- [21] C. Duong-Viet, H. Ba, Z. El-Berrichi, J.M. Nhut, M.J. Ledoux, Y. Liu, C. Pharm-Huu, *New. J. Chem.* 40 (2016) 4285-4299.
- [22] V.P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J.D. Jaen, A.I. Dugulan, M.A. Nasalevich, H-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A.A. Hakeen, A.C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G.R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, *Nature Com.* 6 (2015) 6451.
- [23] L. Oar-Arteta, a M. J. Valero-Romero, a T. Wezendonk, a F. Kapteijna and J. Gascon, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 210-220

- [24] V. P. Santos, T. A. Wezendonk, J. J. D. Jaén, A. I. Dugulan, M. A. Nasalevich, H.-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A. A. Hakeem, A. C. J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G. R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee and J. Gascon, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 6451
- [25] H-Y. Guan, R.J. LeBlanc, S-Y. Xie, Y. Yue, *Coord. Chem. Rev.* 369 (2018) 76-90.
- [26] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Nature Rev.* 15018 Volume 1, (2006) 1-15.
- [27] Z. Liang, C. Qu, D. Xia, R. Zou, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2008) 9604-9633.
- [28] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933-969.
- [29] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7568-7576.
- [30] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1546-1554.
- [31] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mat.* 58 (2003) 105.
- [32] D. Tranchemontagne, J. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron* 64 (2008) 8553.
- [33] J. Cravillon, S. Nunzer, S.J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Hubber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1410.
- [34] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, *App. Catal. A: General* 391 (2011) 261-267
- [35] L.A. Darunte, Y. Terada, C.R. Murdock, K.S. Walton, D.S. Sholl, C.W. Jones, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 17042-17050.
- [36] F. Rezaei, S. Lawson, H. Hosseini, H. Thakkar, A. Hajari, S. Monjezi, A.A. Rownaghi, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1346-1353.
- [37] M. Wickenheisser, C. Janiak, *Micropor. Mesopor. Mater.* 204 (2015) 242-250.
- [38] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, *C.R. Chimie* 19 (2016) 231-247.
- [39] W.Y. Hong, S.P. Perera, A.D. Burrows, *Micropor. Mesopor. Mater.* 214 (2015) 149-155.
- [40] S. Lauson, Q. Al-Naddaf, A. Krishnamurthy, M.S. Amour, C. Griffin, A.A. Rownaghi, J.C. Knox, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 19076-19086.
- [41] H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A.A. Rownaghi, A. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 35908-35916.

- [42] Q. Fu, L. Wen, L. Zhang, X. Chen, D. Pun, A. Ahmed, Y. Yang, H. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 33979-33988.
- [43] O. Sanz, F.J. Echave, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, M. Montes, *Renewable Hydrogen Technologies*, Chapter 9, Elsevier, 2013.
- [44] E.I. Basaldella, A. Kikot, J.F. Bengoa, J.C. Tara, *Mater. Lett.* 52 (2002) 350-354.
- [45] L. Li, B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng, *App. Catal. A: General* 292 (2005) 312-321.
- [46] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, *Catal. Today* 105 (2005) 492-498.
- [47] O.H. Laguna, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Catalyst on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors*, Chapter 4, "En" V.I. Parvulescu, E. Kemnitz, New Materials para for Catalytic Applications *Chapter 4 87-120*. Elsevier, 2016.
- [48] X.D. Xu, J.A. Moulijn, *Prep. Catal. VII* 1998, 118, 845-854.
- [49] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421-1424.
- [50] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815-824.
- [51] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 20 825-834.
- [52] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miro, M. Montes, *Appl. Catal. B-Environ.* 78 (2008) 166-175.
- [53] N. Rao Peela, A. Mubayi, D. Kunzru, *Catal. Today* 147S (2009) S17-S23.
- [54] G. Liu, J. Guo, F. Meng, X. Zhang, L. Wang, *Chinese J. Chem. Eng.* 22 (2014) 875-881.
- [55] M. Sanchez-Sanchez, I. de Asua, D. Ruano, K. Diaz, *Crys. Growth Des.* 15 (2015) 4498-4506.
- [56] J.O. Park, S. Matsch, H. Bohni, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2) (2002) B34-B39.
- [57] L.M. Martinez, D.M. Frías, M.A. Centeno, A. Paúl, M. Montes, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 390-397.
- [58] M.E. Dry, G. J. Oosthuizen, *J. Catal.* 11 (1968) 18-24.
- [59] J. Li, X. Cheng, C. Zhang, J. Wang, W. Dong, Y. Yang, Y. Li, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 1472-1480.
- [60] X. An, B. Wu, H. Wan, T. Li, Z. Tao, H. Xiang, Y. Li, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1957-1962.
- [61] R. Liu, Y. Xu, Z. Li, X. Ma, *Chem. Cat. Chem.* 8 (2016) 1454-1458.

- [62] H. Xiong, M. A. Motchelaho, M. Moyo, L. L. Jewell, N. J. Coville, *Fuel* 150 (2015) 687-696.
- [63] J. Li, X. Cheng, C. Zhang, Q. Chang, J. Wang, X. Wang, Z. Lv, W. Dong, Y. Yang, Y. Li, *Appl. Catal. A: General* 528 (2016) 131-141.
- [64] T. Araya, C. Chen, M. Jia, D. Johnson, R. Li, Y. Huang, *Opt. Mater.* 64 (2017) 512-523.
- [65] L.R. Chapmen, C.W. Vigor, J.F. Watton, *US Patent* 4279782,182.
- [66] L.M. Martinez, O. Sanz, M.I. Dominguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 512-528.
- [67] A. Paúl, J.A. Odriozola, M.A. San Miguel, J. Fernández Sanz, L.J. Álvarez, *Acta Mater.* 48 (2000) 2951-2958.
- [68] A. Paúl, J.A. Odriozola, *Mater. Sci. Eng. A* 300 (2001) 22-33.
- [69] D.M. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, L.M. Martínez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *App. Catal. A: General* 325 (2007) 205-212.
- [70] D. Merino, Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2016.
- [71] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, *Micro. Meso. Mater.* 123 (2009) 113-122.
- [72] M. Larsson, A. Hill, J. Duffy, *Annual Transactions of the Nordic rheology society*, 20 (2012).
- [73] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421-1424.
- [74] V. Meille, *App. Catal. A :General* 315 (2006) 1-17.
- [75] A. Del Río, Máster tesis, UPV/EHU, 2011.
- [76] Zetasizer Nanosizer User Manual
- [77] A.J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Nature Rev.* 15018 (2016) Volume 1.
- [78] E.B. Gutoff, E.D. Cohen, *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems*, Second Edition, Wiley, 2006.
- [79] Introduction to viscometry and rheology, basics, rotational testing, Basic seminar, Applied Rheology, ThermoFischer Scientific.
- [80] M.A. Islam, C.C. Ming, P. Ravindra, E.S. Chan, *J. App. Sci.* 11 (13) (2011) 2327-2333.
- [81] S. Zhuang, L. Lei, B. Babu Nunna, E. Soo Lee, New Nitrogen-Doped Graphene/MOF-modified catalyst for Fuel Cell Systems, *ECS Transactions*, October, 2016.

- [82] H-W. Liang, W. Wei, Z-S. Wu, X. Feng, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16002-16005.
- [83] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, *C.R. Chimie* 19 (2016) 231-247.
- [84] L. Li, B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng, *App. Catal. A: General* 292 (2005) 312-321.
- [85] M.A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miro, J. Santamaria, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 257.
- [86] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43(4) (2001) 345-380.
- [87] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 25-33.
- [88] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia, P. Forzatti, *Catal. Today* 105 (2005) 492-498.
- [89] Zetasizer Nanosizer User Manual.
- [90] M. Irani, A. Nakhaei-Pour, Sh. Teharani, *IChE* 5(2) (2008) 64-70.
- [91] H. Liu, Y. Zhou, Y. Zhang, L. Bai, M. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8142-8147.
- [92] A. Martin, H. Berndt, U. Lohse, U. Wolf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(8) (1993) 1277-1282.
- [93] S-C. Lee, J-H. Jang, B-Y. Lee, M-C. Kang, M. Kang, S-J. Choung, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 293-304.
- [94] J. Shi, Z. Zhang, M. Chen, Z. Zhang, W. Shangguan, S. Gu, H. Shin-ichi, *Environ. Sci. Eng.* 12(1):15 (2018) 1-7.
- [95] N-L. Michels, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* 4 (2014) 2409-2417.
- [96] P. Peter, *Chemical Kinetics*, Chapter 15, Intech, 2012.
- [97] L. Oar-Arteta, M.J. Valero-Romero, T. Wezendonk, F. Kapteijn, J. Gascon, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 210-220.
- [98] R. Das, P. Pachfule, R. Banerjee, P. Poddar, *Nanoscale* 4 (2012) 591-599.
- [99] O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, *RSC Advances* 2 (2012) 7347-7366.
- [100] S. Shivananda Ail, S. Dasappa, *Renew. Sustain. Rev.* 58 (2016) 267-286.

- [101] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41(3-4) (1999) 255-318.
- [102] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciuc, *Fischer-Tropsch Synthesis to Biofuels (BTL Process)*, Chapter 12, Elsevier, 2013.
- [103] A. Steynberg, M. Dry, *Fischer-Tropsch Technology*, Elsevier, 2004.
- [104] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Fuel* 210 (2017) 49-57.
- [105] A. Zamaniyan, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, A.N. Pour, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 795-803.
- [106] A. Dufour, A. Celzard, B. Quartassi, F. Broust, V. Fierro, A. Zoulalian, *App. Catal. A: General* 360 (2009) 120-125.
- [107] P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Tod.* 102-103 (2005) 15-22.
- [108] G. Yang, J. He, Y. Zhang, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, T. Vitidsant, N. Tsubaki, *Energy Fuel* 22 (2008) 1463-1468.
- [109] J-Y. Liu, J-F. Chen, Y. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2559-2564.
- [110] Y. Liu, Z. Li, Y. Zhang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 119 (2016) 457-468.
- [111] W. Ma, W.D. Shafer, G. Jacobs, J. Yang, D.E. Sparks, H.H. Hamdeh, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 560 (2018) 144-152.
- [112] D. Schweich, J.P. Leclerc, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Elsevier, 1991.
- [113] R.E. Hayes, S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 93-104.
- [114] O. Sanz, I. Velasco, I. Reyero, I. Legorburu, G. Artzamendi, L.M. Gandia, M. Montes, *Catal. Today* 273 (2016) 131-139.
- [115] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033-1042.
- [116] A. Egaña, O. Sanz, D. Merino, X. Moriones, M. Montes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10187-10197.
- [117] F.J. Mendez, O. Sanz, M. Montes, J. Guerra, C. Olivera-Fuentes, S. Curbelo, J.L. Guerra, *Catal. Tod.* 289 (2017) 151-161.
- [118] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *App. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 166-175.
- [119] L. Gianni, G. Groppi, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9078-9085.

Capítulo 6

Conclusiones generales

6.1 Conclusiones generales

El principal objetivo de esta Tesis es estudiar la producción de hidrocarburos mediante la SFT al utilizar un gas de síntesis proveniente de la biomasa. Al gasificar la biomasa la relación H_2/CO del gas de síntesis es baja. Por lo que se estudian diferentes estrategias para llevar a cabo este cometido utilizando diferentes catalizadores. Además de estudiar los diferentes catalizadores, se ha estudiado la utilización de sistemas estructurados. Las conclusiones generales obtenidas en este trabajo se resumen a continuación.

6.1.1. Diferentes estrategias para llevar a cabo la SFT con gas de síntesis de baja relación H_2/CO

Como se ha comentado previamente, al obtener gas de síntesis a partir de biomasa la relación H_2/CO es baja. Esta relación suele variar entre 0,4 y 1,6, lo que dependerá de la biomasa utilizada y del método de gasificación utilizado. Sin embargo, la estequiometría de la SFT es 2, por lo que es necesario la incorporación de la reacción WGS para compensar ese déficit de H_2 e incrementar la productividad de hidrocarburos.

Los catalizadores más utilizados industrialmente son los catalizadores basados en hierro y cobalto. Por este motivo, a la hora de reflexionar acerca de las estrategias para abordar los problemas que presenta la utilización del gas de síntesis de baja relación H_2/CO , únicamente se considera la utilización de estos dos catalizadores.

Los catalizadores de cobalto, al presentar poca actividad WGS, necesitan que la relación H_2/CO sea 2 para obtener la máxima productividad de hidrocarburos. En esta Tesis Doctoral se observa claramente que la utilización de un gas de síntesis con baja relación H_2/CO disminuye la productividad de hidrocarburos en estos catalizadores. Para reajustar dicha relación hay dos posibilidades, uno, que se reajuste antes de la SFT, u otra posibilidad sería reajustarlo durante la SFT, en el mismo reactor, incorporando un catalizador WGS que compense ese déficit de H_2 dentro del reactor.

En esta Tesis Doctoral se ha optado por la segunda opción, es decir, se ha estudiado la reacción conjunta de la SFT y WGS en un mismo reactor. Para llevar a cabo este propósito, se ha estudiado la incorporación de 3 catalizadores WGS: catalizadores basados en manganeso, en cobre y catalizadores de platino soportado sobre óxido de cerio. El estudio realizado demuestra que es posible mejorar la productividad de hidrocarburos y C_{5+} al incorporar el catalizador WGS, lo que ofrece una oportunidad para simplificar el proceso. Sin embargo, nuestros resultados demuestran que hay que tener mucho cuidado a la hora de escoger el catalizador.

Por un lado, se debe asegurar que los catalizadores WGS no contengan ningún elemento que pueda afectar negativamente a la actividad del otro catalizador como se ha observado al incorporar el catalizador basado en manganeso, que tiene potasio en su estructura. Por otro lado, los dos catalizadores deben satisfacer las condiciones de activación y reacción necesarias para la reacción conjunta de ambos catalizadores. Este ha sido el caso del catalizador CuZnAl que hemos empleado por ser un catalizador típico de WGS. Cuando utilizábamos las condiciones de reducción adecuadas para el catalizador SFT, el catalizador WGS sufría un sinterizado importante que producía pérdida de actividad. Si reducíamos en condiciones más suaves, las adecuadas para la WGS, la actividad inicial WGS era notoria, pero este catalizador WGS no es estable en las condiciones de reacción de la SFT, desactivándose en pocas horas. Por último, el catalizador WGS debe ser lo suficientemente activo para operar en las condiciones SFT, que son unas condiciones poco favorables para los catalizadores WGS habituales.

Este estudio muestra que es posible incrementar la productividad de hidrocarburos y C_{5+} al incorporar el catalizador Pt/CeO₂, pudiendo eliminar el límite estequiométrico que existe al utilizar un gas de síntesis baja relación H₂/CO. Sin embargo, el catalizador Pt/CeO₂ muestra más actividad WGS al incrementar la temperatura a partir de 230 °C. A partir de esa temperatura el catalizador SFT de cobalto tiende a formar CH₄. Por lo que para que la productividad a C_{5+} sea lo máximo posible y evitar la formación de CH₄, se ha visto la necesidad de otro catalizador WGS, que además de cumplir los requisitos antes mencionados, ofrezca mayor actividad WGS a baja temperatura.

Por último, se estudió la utilización de un catalizador de hierro para llevar este propósito. Estos catalizadores, al poseer actividad WGS, no requieren de un paso previo para reajustar la relación H_2/CO , ni de la incorporación de un catalizador WGS. Esta actividad que presentan estos catalizadores dependerá de la temperatura empleada. Al utilizar baja temperatura de reacción la relación H_2/CO consumida es alta (1,9 a 220 °C), mientras que esta relación disminuye con el aumento de la temperatura (0,8 a 340 °C). Por lo tanto, la relación H_2/CO consumida se podría controlar con la temperatura. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción se favorece la formación de hidrocarburos más ligeros. En el caso de que se quiera obtener hidrocarburos de cadena larga se necesitan utilizar temperaturas bajas, y en esas condiciones este catalizador presenta poca actividad WGS. Por lo tanto, a baja temperatura de reacción, además de presentar menor actividad que los catalizadores de cobalto, no tiene mucha capacidad para reajustar la relación H_2/CO .

Por consiguiente, la reacción conjunta de la SFT y WGS parece una alternativa prometedora para obtener hidrocarburos de cadena cuando la relación H_2/CO del gas de síntesis es baja.

6.1.2. Utilización de los sustratos estructurados

Los reactores de lecho fijos tienen algunos problemas asociados. El problema más característico de estos sistemas suele ser la pérdida de carga. Este problema se puede solucionar utilizando sistemas estructurados. Estos sustratos estructurados pueden ser de diferentes materiales (aluminio, FeCrAl, cordierita, etc.) y de diferentes formas (espumas, monolitos de canales longitudinales, etc.). Por lo tanto, dependiendo de las exigencias de la reacción se seleccionará un sustrato u otro.

Además de la pérdida de carga, los reactores de lecho fijo presentan problemas de transferencia de materia y calor. Estos problemas se pueden remediar al utilizar un sustrato estructurado con alta conductividad térmica. Por ejemplo, en este trabajo se ha visto que en reacciones exotérmicas como es la SFT, la utilización de un sustrato estructurado con alta conductividad térmica es fundamental para evitar disparos térmicos y asegurar un control adecuado de la temperatura. Por otro lado, se ha observado que la forma del sustrato estructurado también es influyente en la actividad, puesto que la espuma ofrece mayor

efectividad del catalizador y proporciona un mejor control de la temperatura radial, lo que se atribuye a la tortuosidad que presenta.

Sin embargo, el problema de los sistemas estructurados es su baja superficie volumétrica, es decir, en un lecho fijo en un mismo volumen cabrá más catalizador que un sustrato estructurado. Por lo tanto, se busca depositar la mayor cantidad de catalizador posible en un determinado volumen. Para ello, se incrementa el espesor de la capa catalítica lo máximo posible, siendo el espesor límite el punto donde se observan problemas difusionales. El método más sencillo para llevar a cabo este cometido es el método de recubrimiento por inmersión. No obstante, aunque este método proporciona la posibilidad de depositar grandes cantidades de catalizador de forma sencilla y eficaz, el método requiere de la utilización de aditivos que pueden influir en el bloqueo de algunos centros activos.

Anexo

A1.1 Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch produce numerosos productos en fase gaseosa, líquida y sólida. Para poder realizar la recta de Anderson-Schulz-Flory, primero se deben cuantificar todos los productos obtenidos en las tres fases durante la reacción. Esta identificación se llevó a cabo por dos cromatógrafos distintos como se ha mencionado en el Capítulo 2. La fase gaseosa se analizó en el cromatógrafo que está conectada a la línea, y los líquidos y las ceras en un cromatógrafo que está fuera de línea. Antes de cuantificar los productos obtenidos se realizó la calibración de los diferentes productos que se obtienen en la reacción.

A1.2 Calibración y obtención de factores de respuesta

Para la obtención de los factores de respuesta de la fase gaseosa se utilizó una botella de 11 componentes (Tabla A1.1). Para la calibración de los líquidos y ceras se utilizaron patrones estándares ASTM-P-0081, que contiene 5 componentes, y ASTM-D2887, que contiene 16 componentes.

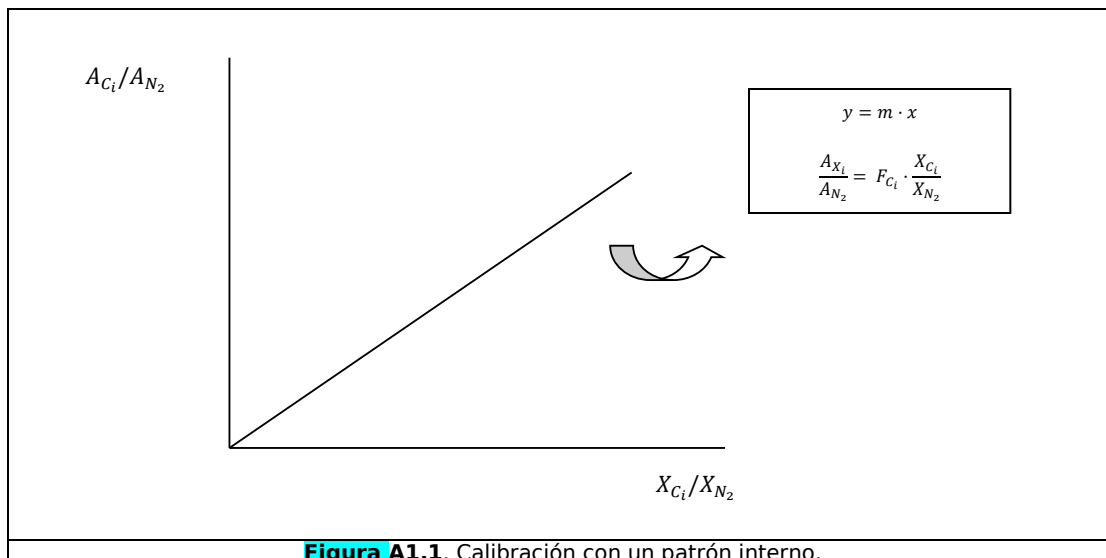
Tabla A1.1. Composición de la botella de calibración de 11 componentes.

Compuesto	Composición volumétrica (%)
CO ₂	2,02
Etileno	1
Etano	5
H ₂	15
N ₂	32,01
CH ₄	4,97
CO	34,04
1-Propeno	0,98
n-Propano	5
1-Buteno	1
n-Butano	1

A1.2.1 Obtención de factores de respuesta para la muestra gaseosa

Con la muestra gaseosa se cuantifica tanto la conversión de CO como la selectividad de los distintos productos obtenidos en la SFT. La **Tabla A1.1** muestra la concentración de cada componente presente en la botella utilizada para calcular los factores de respuesta de los productos gaseosos.

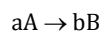
Para calcular la conversión y la selectividad a los diferentes productos obtenidos durante la reacción, se realizaron calibraciones utilizando un patrón interno, que en este caso fue el nitrógeno. Cuando se utiliza un patrón interno, la recta de calibración se representa como muestra la **Figura A1.1**, donde X_i es el compuesto que se quiere cuantificar, A_{C_i} el área del compuesto C_i , A_{N_2} el área del nitrógeno, X_{C_i} es la fracción molar del compuesto C_i , X_{N_2} es la fracción del nitrógeno y F_{C_i} factor de respuesta del producto C_i .



Por lo tanto, inyectando el patrón de calibración se obtienen los factores de respuesta para cada producto.

Una vez obtenidos los factores de respuesta, se calculó la conversión y la selectividad. La conversión se define en la Ecuación A1.1 y la selectividad de un compuesto B se define en la Ecuación A1.2.

$$X_{CO}(\%) = \frac{(mol\ CO_0 - mol\ CO_t)}{mol\ CO_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.1})$$



$$\%S_B = \frac{(mol\ B/b)}{(mol\ A/a)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.2})$$

A1.2.1.1 Cálculo de la conversión de CO

Para calcular los moles de CO convertidos también se utiliza el factor de respuesta. Para ello, se resta a la A_{CO}/A_{N_2} inicial el A_{CO}/A_{N_2} durante la reacción a tiempo t. Y tiene la siguiente forma (Ecuación A1.3).

$$n_{CO\text{convertidos}_t} = \frac{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{2,0}}} - \frac{A_{CO_t}}{A_{N_{2,t}}}\right)}{F_{CO}} \cdot n_{N_{2,t}} \quad (\text{Ec. A1.3})$$

Donde $n_{CO\text{convertidos}_t}$ son los moles de CO a tiempo t, A_{CO_0} es el área de CO al realizar el análisis del gas de alimentación (por bypass), $A_{N_{2,0}}$ es el área del N₂ al realizar el análisis del gas de alimentación (por bypass), A_{CO_t} es el área a tiempo t del CO, $A_{N_{2,t}}$ es el área a tiempo t del N₂, $n_{N_{2,t}}$ son los moles de nitrógeno a tiempo t y F_{CO} factor de respuesta del CO.

Teniendo en cuenta las Ecuaciones A1.1 y A1.3, la expresión de la conversión de CO queda como muestra la Ecuación A1.4.

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO_{convertidos\tau}}}{n_{CO_0}} = \frac{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{20}}} - \frac{A_{CO\tau}}{A_{N_{2\tau}}}\right) \cdot n_{N_{2,\tau}}}{F_{CO}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.4})$$

Como el nitrógeno es un inerte y no participa en la reacción $n_{N_{2,\tau}} = n_{N_{2,0}}$, se obtiene la siguiente expresión (Ecuación A1.5).

$$X_{CO}(\%) = \frac{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{20}}} - \frac{A_{CO\tau}}{A_{N_{2\tau}}}\right)}{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{20}}}\right)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.5})$$

A1.2.1.2 Cálculo de la selectividad a CH₄, CO₂ e hidrocarburos ligeros mediante el TCD

Partiendo de la Ecuación A1.2, la selectividad a CH₄ se obtiene de la Ecuación A1.6, donde los valores de b y a, son 1, dado que la estequiometría de la reacción es 1:1.

$$\%S_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}} \cdot n_{N_{2,\tau}}}{F_{CH_4}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.6})$$

$$\frac{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{20}}} - \frac{A_{CO\tau}}{A_{N_{2\tau}}}\right) \cdot n_{N_{2,0}}}{F_{CO}}$$

En este caso también $n_{N_{2,\tau}} = n_{N_{2,0}}$, por lo tanto la expresión de la selectividad queda de la siguiente manera (Ecuación A1.7).

$$\%S_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2}}}{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{20}}} - \frac{A_{CO\tau}}{A_{N_{2\tau}}}\right)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. A1.7})$$

$$\frac{F_{CH_4}}{F_{CO}}$$

Se aplica el mismo procedimiento para calcular las selectividades a CO₂ e hidrocarburos ligeros (C₂-C₄).

A1.2.2 Obtención de la calibración para las muestras líquida y sólidas

Para cuantificar los hidrocarburos producidos en la fase líquida y sólida se utilizaron patrones estándares ASTM-P-0081 (olefinas), que contiene 5 componentes, y ASTM-D2887 (parafinas), que contiene 16 componentes.

A1.2.2.1 Cuantificación de las parafinas

Como se explica en el **Capítulo 2**, para la cuantificación de los hidrocarburos líquidos y sólidos se utiliza un detector FID. Se exploró el uso de dos métodos distintos para llevar a cabo la cuantificación de las parafinas: método de calibración y el método de la normalización de área.

A1.2.2.1.1 Método de calibración (patrón ASTM-D2887)

En este trabajo la calibración de las parafinas se realizó utilizando el patrón ASTM-D2887. La señal del FID es proporcional a los enlaces C-H que tiene el compuesto. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los hidrocarburos están compuestos por los enlaces C-H se cabría esperar una línea recta horizontal al representar A_{Ci}/mg_{Ci} (donde A_{Ci} es el área del compuesto C_i y mg_{Ci} son los miligramos correspondientes a esa área A_{Ci} , que se obtiene a partir de la concentración en la disolución patrón) en función de t_r (tiempo de retención). La **Figura A1.2** muestra la calibración obtenida. La calibración presenta algunas desviaciones en ciertos puntos. En cambio, si se representa A/mol en función del tiempo de retención se obtiene una recta de calibración convencional (**Figura A1.3**).

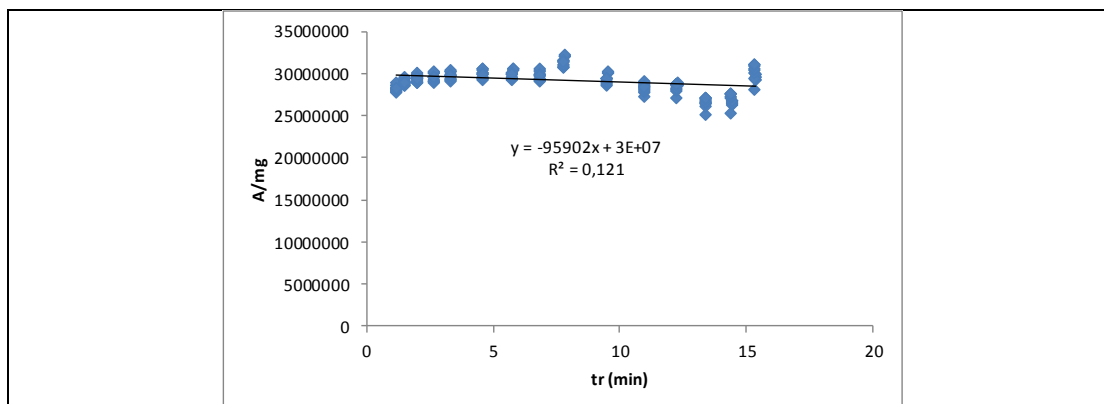


Figura A1.2. Calibración con el patrón estándar ASTM-D2887. A/mg en función del tiempo de retención (tr).

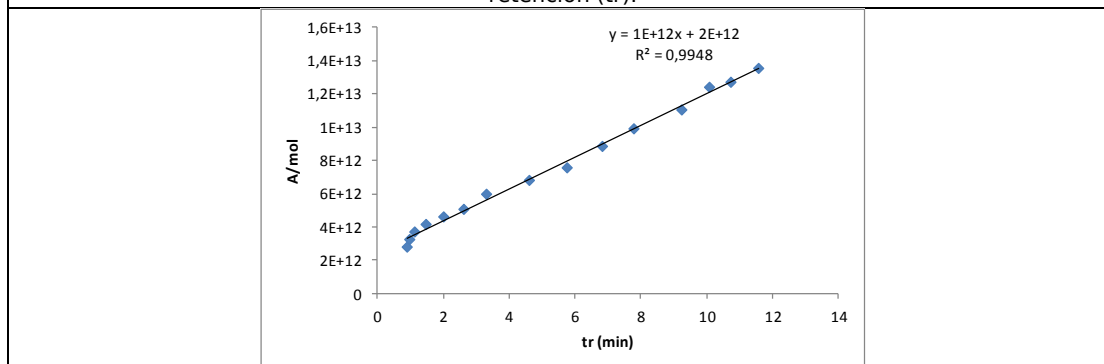


Figura A1.3. Calibración con el patrón estándar ASTM-D2887. A/mol en función del tiempo de retención (tr).

En este caso el calibrado utilizado para cuantificar los productos fue de la **Figura A1.2**, ya que como se observará más adelante para la cuantificación se utilizará la cantidad de enlaces C-H que tiene cada compuesto para llevar a cabo el análisis. Debido a las desviaciones que presenta, antes de utilizar este calibrado para la cuantificación de los productos, se comprobó la precisión del calibrado mediante el uso de disoluciones de concentración conocida. Para ello, se preparan disoluciones de concentración conocida, o se utilizan otros patrones de concentración conocida, para estimar el error del calibrado. Las **Tablas A1.2 y A1.3** muestran los resultados obtenidos, donde se observa que el error del calibrado es del $\leq 7\%$.

Tabla A1.2. Puesto-Hallado utilizando disoluciones preparadas				Tabla A1.3. Puesto-Hallado utilizando patrones C7-C12 de concentración conocida.			
Compuesto	Puesto (ppm)	Hallado (ppm)	Error (%)	Compuesto	Puesto (ppm)	Hallado (ppm)	Error (%)
C10	85	91	7	C7	95	90	6
C10	85	91	7	C7	95	91	5
C12	33	32	2	C8	95	90	5
C12	33	32	2	C8	95	91	4
C12	66	64	3	C9	190	183	4
C12	66	65	2	C9	190	185	3
C12	85	83	2	C10	95	92	4
C12	85	83	2	C10	95	93	3
C12	133	129	3	C11	95	92	3
C12	133	130	2	C11	95	93	2
C16	86	92	6	C12	190	185	3
C16	86	91	6	C12	190	186	2

A1.2.2.1.2 Método de normalización de área

Otro método que se puede utilizar para cuantificar los productos es el método de normalización de área [1]. Para que este método sea preciso se deben cumplir los siguientes requisitos:

1. Se deben disolver todos los productos.
2. Se deben detectar todos los productos presentes en la muestra.
3. Todos los productos deben presentar la misma sensibilidad.

Este método es un método más sencillo de utilizar. Además, teniendo en cuenta que los productos obtenidos son hidrocarburos, la sensibilidad de los productos por el detector

FID es la misma para todos los productos, por lo que se cumplen todos los requisitos mencionados para poder utilizar este método.

En este método se supone que la contribución de cada pico es proporcional a la contribución en peso del producto en la muestra. Es decir, el área de cada producto es proporcional al contenido en peso de ese producto en la muestra.

A1.2.2.1.3 Comparación de los dos métodos

Con el objetivo de averiguar si el método de normalización de área es adecuado para predecir la cantidad de cada producto, se compararon los resultados obtenidos con los dos métodos: método de normalización de área y el método de calibración mediante el uso de patrones de concentración conocida (Tabla A1.3). Esta comparación se realizó utilizando la fracción líquida y sólida obtenida en una reacción.

Los resultados muestran que la diferencia obtenida entre los dos métodos es menor que el 5 % en todos los casos. Por lo tanto, estos resultados sugieren que los dos métodos son adecuados para llevar a cabo la cuantificación de los productos.

Anexo 1. Recta de Anderson-Schulz-Flory

Tabla A1.3. Comparación de los resultados obtenidos por el método de normalización de área y el método de calibración mediante el uso de patrones, para la fracción líquida y sólida obtenida en una reacción.

Nº carbono	Calibrado			Normalizado			Nº carbono	Calibrado			Normalizado		
	mg (l)	mg (s)	mg tot.	mg (l)	mg (s)	mg tot.		mg (l)	mg (s)	mg tot.	mg (l)	mg (s)	mg tot.
C6	0,5		0,5	0,5		0,5	C37	59,0		59,0	61,1		61,1
C7	4,4		4,4	4,4		4,4	C38	53,5		53,5	55,3		55,3
C8	23,8		23,8	24,2		24,2	C39	48,6		48,6	50,2		50,2
C9	66,2		66,2	67,3		67,3	C40	44,2		44,2	45,6		45,6
C10	120,7	0,3	121,1	122,4	0,4	122,7	C41	40,6		40,6	41,9		41,9
C11	168,1	1,9	170,0	170,0	2,1	172,1	C42	37,1		37,1	38,2		38,2
C12	194,6	6,7	201,3	196,5	7,2	203,6	C43	34,0		34,0	35,0		35,0
C13	200,4	17,0	217,4	201,8	18,1	220,0	C44	30,9		30,9	31,8		31,8
C14	193,5	34,1	227,6	194,6	36,4	230,9	C45	27,9		27,9	28,7		28,7
C15	170,3	59,1	229,4	170,8	62,9	233,7	C46	25,2		25,2	25,8		25,8
C16	138,4	91,7	230,1	138,6	97,4	236,0	C47	22,6		22,6	23,2		23,2
C17	104,1	130,6	234,7	104,0	138,5	242,5	C48	20,2		20,2	20,7		20,7
C18	72,9	166,4	239,3	72,8	176,1	248,9	C49	18,2		18,2	18,6		18,6
C19	49,0	195,4	244,4	48,8	206,5	255,3	C50	16,3		16,3	16,7		16,7
C20	31,5	214,4	246,0	31,4	226,2	257,6	C51	14,7		14,7	15,0		15,0
C21	19,9	223,3	243,2	19,8	235,2	255,0	C52	13,2		13,2	13,5		13,5
C22	12,5	227,4	239,9	12,4	239,2	251,6	C53	11,8		11,8	12,1		12,1
C23	7,6	219,9	227,5	7,6	231,0	238,6	C54	10,6		10,6	10,9		10,9
C24	4,6	208,0	212,6	4,5	218,2	222,7	C55	9,6		9,6	9,8		9,8
C25	2,6	193,9	196,5	2,6	203,2	205,8	C56	8,5		8,5	8,7		8,7
C26	1,5	178,9	180,1	1,4	187,0	188,4	C57	7,5		7,5	7,7		7,7
C27	0,8	163,4	164,2	0,8	170,8	171,6	C58	6,7		6,7	6,8		6,8
C28	0,5	148,6	149,1	0,5	155,2	155,6	C59	5,9		5,9	6,0		6,0
C29	0,3	134,7	135,0	0,3	140,5	140,8	C60	5,1		5,1	5,2		5,2
C30	0,2	122,0	122,2	0,2	127,1	127,2	C61	4,4		4,4	4,5		4,5
C31	0,1	110,1	110,2	0,1	114,6	114,7	C62	3,8		3,8	3,8		3,8
C32	0,1	99,2	99,3	0,1	103,1	103,2	C63	3,3		3,3	3,3		3,3
C33	0,1	89,3	89,4	0,0	92,7	92,8	C64	2,7		2,7	2,7		2,7
C34	0,0	80,4	80,4	0,0	83,4	83,4	C65	2,4		2,4	2,4		2,4
C35		72,4	72,4		75,0	75,0	C66	1,8		1,8	1,8		1,8
C36		65,3	65,3		67,7	67,7	C67	1,5		1,5	1,5		1,5

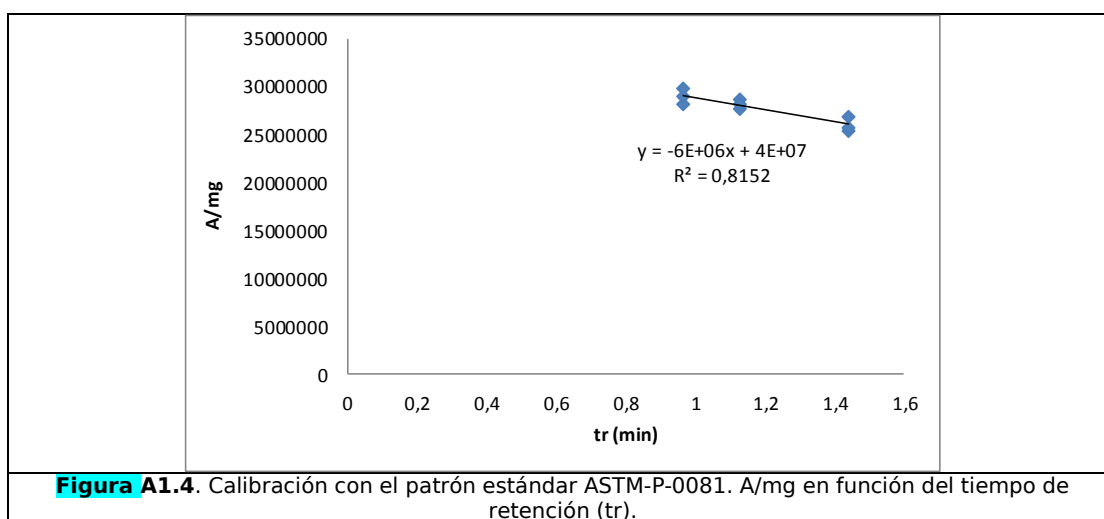
(l) fracción líquida
(s) fracción sólida

A1.2.2.2 Calibración de las olefinas

En este caso también se estudió la utilización de los dos métodos distintos mencionados anteriormente: método de normalización de área y método de calibración mediante el uso de patrones de concentración conocida.

A1.2.2.2.1 Método de calibración (patrón ASTM-P-0081)

El calibrado obtenido mediante este método se muestran en la **Figura A1.4**, donde se utilizan 3 componentes para construir el calibrado. Aunque el patrón estándar está compuesto de 5 componentes, al estar diluido en hexano y heptano, no se consiguió separar los picos con la precisión suficiente para utilizar el 1-hexeno y el 1-hepteno en el calibrado.



A1.2.2.2.2 Comparación de los dos métodos de calibración

En este caso también se cuantifican los productos mediante el método de calibración y mediante el uso del método de normalización de área. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla A1.4**.

Si se comparan los dos métodos, se observa que se obtienen resultados parecidos para los hidrocarburos C7-C9, mientras que a partir de C10 los resultados son muy dispares, obteniendo valores negativos a partir del C16 por el método de calibración. Cabe señalar que los datos obtenidos a partir de C10, se han conseguido mediante extrapolación. Cuando se realiza un calibrado no se debe extrapolar, puesto que el resultado obtenido no es fiable. Por lo tanto, el método de normalización de área parece un método más fiable para la cuantificación de las olefinas. Además, los valores obtenidos entre C7-C9 son similares entre

ellos, lo que confirma que el método de normalización de áreas es un método más eficaz cuando no se dispone de patrones estándares.

Tabla A1.4. Comparación de los resultados obtenidos por el método de normalización de área y el método de calibración mediante el uso de patrones.

Nº carbono	Normalizado			Calibrado		
	mg (l)	mg (s)	mg tot.	mg (l)	mg (s)	mg tot.
C7	5,2		5,2	5,2		5,2
C8	20,6		20,6	21,4		21,4
C9	42,6		42,6	48,0		48,0
C10	60,8		60,8	78,0		78,0
C11	64,3	0,3	64,6	99,8	0,5	100,2
C12	54,6	1,1	55,7	109,2	2,0	111,2
C13	39,1	2,0	41,2	109,6	5,4	115,0
C14	22,2	2,8	25,0	100,9	12,0	112,9
C15	13,3	3,3	16,7	152,7	36,4	189,2
C16	7,5	3,4	10,9	-233,0	-98,5	-331,5
C17	4,0	1,3	5,3	-26,0	-7,1	-33,1
C18	2,0	1,2	3,2	-7,6	-3,9	-11,5
C19	0,5	1,0	1,5	-1,3	-2,4	-3,8
C20	0,3	0,9	1,1	-0,6	-1,6	-2,2
C21	0,1	0,7	0,8	-0,2	-1,1	-1,4
C22	0,1	0,4	0,5	-0,1	-0,6	-0,7
C23	0,0	0,3	0,4	0,0	-0,4	-0,4
C24		0,3	0,3		-0,3	-0,3

Una vez realizado el estudio de la cuantificación de las muestras. Se concluye que el método de normalización de áreas, es el método más sencillo y eficaz para cuantificar los productos de la SFT al utilizar cobalto como catalizador.

A1.2.3 Cuantificación de los hidrocarburos en la fase gas con el detector FID

Para obtener la cuantificación de los hidrocarburos en la fase gas, se utilizó el método de normalización de área. Es decir, que la sensibilidad de los hidrocarburos es la misma para todos, ya que la señal del FID es proporcional al número de enlaces C-H que contiene el producto.

Para ello, se calculó el factor de respuesta para el CH₄ utilizando la botella de 11 componentes con concentración conocida. El factor de respuesta para el FID se calculó de la misma manera que se explica en la **Figura A1.1**. Sin embargo, en este caso se utiliza el área del metano obtenido por el FID y el área de nitrógeno obtenido por el TCD, obteniendo la selectividad a CH₄ aplicando la **Ecuación A1.8**.

$$\%S_{CH_4} = \frac{\frac{A_{CH_4} / A_{N_2}}{F_{CH_4}}}{\frac{\left(\frac{A_{CO_0}}{A_{N_{2,0}}} - \frac{A_{CO_t}}{A_{N_{2,t}}}\right)}{F_{CO}}} \cdot 100 \quad \text{(Ec. A1.8)}$$

Donde A_{CH_4} es el área del metano por el FID, A_{N_2} es el área de nitrógeno por el TCD, F_{CH_4} es el factor de respuesta del metano utilizando el FID como detector, A_{CO_0} es el área a tiempo cero del CO, $A_{N_{2,0}}$ es el área a tiempo cero del N₂, A_{CO_t} es el área a tiempo t del CO, $A_{N_{2,t}}$ es el área a tiempo t del N₂, $n_{N_{2,t}}$ son los moles de nitrógeno a tiempo t y F_{CO} factor de respuesta del CO.

Para obtener la producción total de metano durante toda la reacción. Primero se calculó la producción de metano por minuto (**Ecuación A1.9**).

$$Q_{CO} \text{ (mol/min)} = \frac{Q_{CO} \left(\frac{mL N}{min}\right)}{22400}$$

$$v_{CH_4} \left(\frac{mol}{min}\right) = Q_{CO} \cdot X_{CO} \cdot S_{CH_4} \quad \text{(Ec. A1.9)}$$

Donde v_{CH_4} son los moles producidos por de metano por minuto, Q_{CO} es el caudal de CO en moles por minuto y S_{CH_4} es la selectividad a metano.

Luego, para obtener los moles totales de metano producidos durante toda la reacción, los moles de metano producidos por minuto se multiplican por la duración total de la reacción (**Ecuación A1.10**).

$$mol CH_4 = v_{CH_4} \left(\frac{mol}{min}\right) \cdot t_R \quad \text{(Ec. A1.10)}$$

Por último, para calcular los moles de los hidrocarburos C2-C11, se relaciona el área de los hidrocarburos con los moles de CH₄ obtenidos, ya que la señal del FID es proporcional a los enlaces C-H. Entonces aplicando la regla de 3, y dividiendo el resultado por el número de carbonos de cada hidrocarburo, se obtiene los moles de estos hidrocarburos, tal y como muestra la siguiente fórmula (Ecuación A1.11).

$$mol C_n = \frac{A_{C_n} \cdot mol_{CH_4}}{A_{CH_4} \cdot n} \quad (\text{Ec. A1.11})$$

Donde $mol C_n$ son los moles de hidrocarburo con número de carbono n , A_{C_n} es el área del hidrocarburo C_n , A_{CH_4} es el área del metano, mol_{CH_4} son los moles de metano y n el número de carbonos.

Para obtener los mg de cada producto obtenido, los moles de cada hidrocarburo se multiplican por su peso molecular (Ecuación A1.12).

$$mg C_n = mol C_n \cdot Pm(C_n) \cdot 1000 \quad (\text{Ec. A1.12})$$

A1.2.4 Recta de ASF

Por último, se sumó la cantidad de todos los hidrocarburos obtenida en las tres fases para representar la recta de ASF (Figura A1.5).

Para obtener la suma total de la fracción gaseosa, se integran a lo largo de todo el experimento los miligramos obtenidos para cada compuesto a partir de los cromatogramas realizados cada 2 h. El análisis de cada compuesto se realiza como se describe en el **Apartado A1.2.3**.

La composición de la fracción sólida se obtiene teniendo en cuenta la cantidad total de ceras obtenida y la proporción de cada componente en dicha fracción. Este último se calcula mediante el análisis de esta fracción por cromatografía de gases, como se muestra en el **Apartado A1.2.2**.

Por último, la composición de la fracción líquida se realiza de la misma manera que para la fracción sólida. No obstante, la fracción líquida obtenida para todas las reacciones, presentaba valores ligeramente menores a los esperados. Se observó la necesidad de aplicar un factor de corrección para compensar la pérdida de fracción líquida (x 1,5). Cabe señalar que el factor de corrección se disminuyó al calefactar la línea que conecta la salida del microactivity con la entrada del separador de líquidos (x1,2). Esto sugiere que la citada pérdida de fracción líquida es debida a limitaciones de nuestro sistema de reacción. Asimismo, el balance de carbono fue de entre 96 - 103 % en todos los análisis realizados.

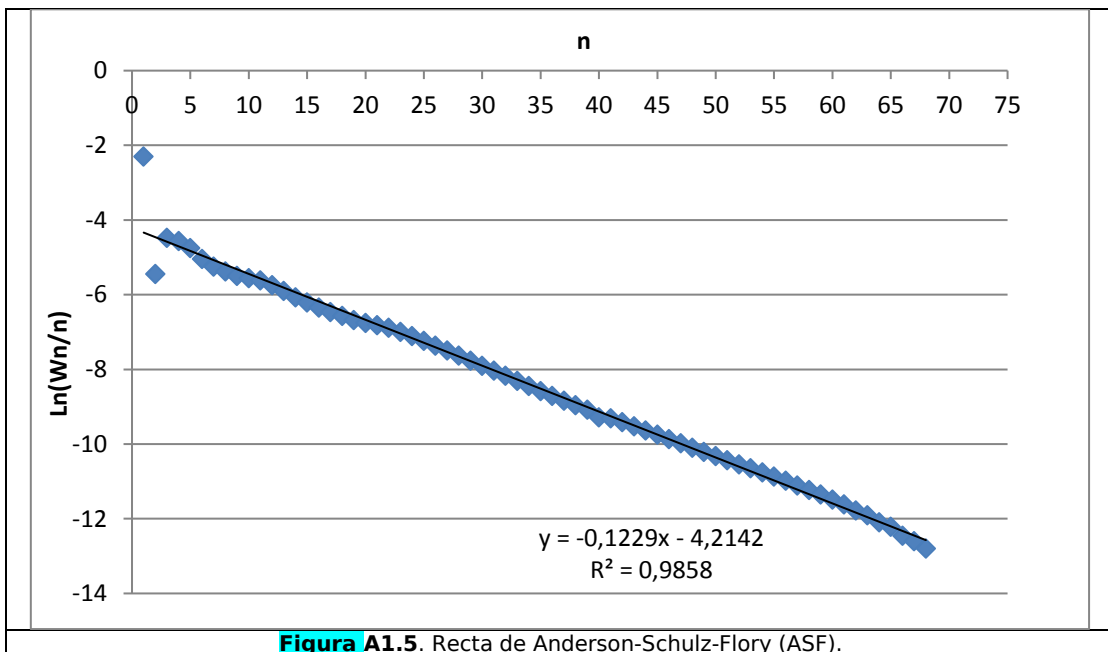


Figura A1.5. Recta de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

Referencias

- [1] J.M. Miller, *Chromatography, concepts and contrasts*, Second Edition, Wiley, 2005.