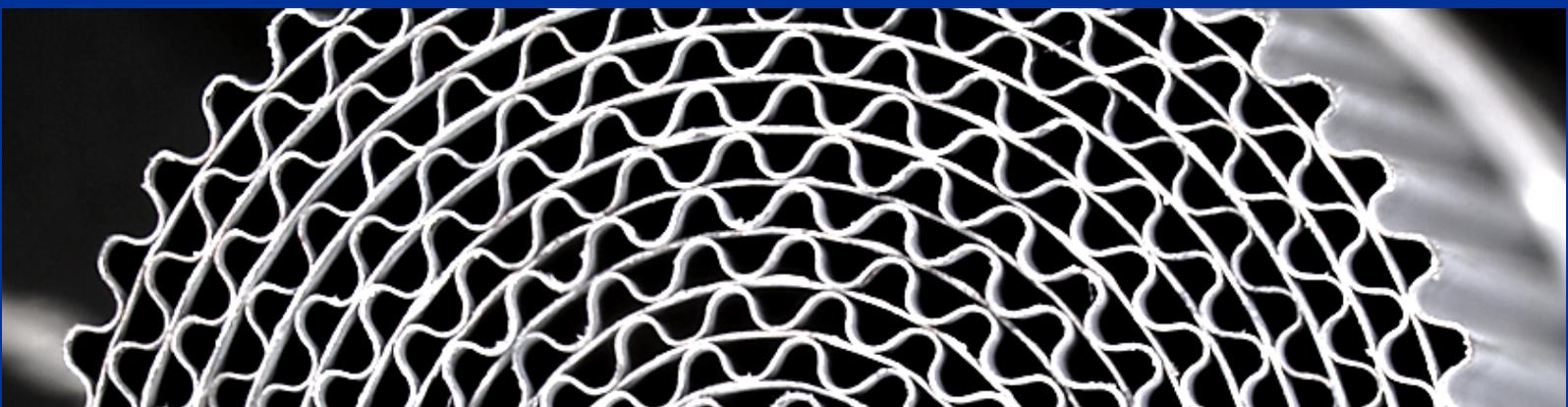
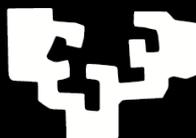


Catalizadores estructurados para la Síntesis de Fischer-Tropsch: efectos difusionales y térmicos

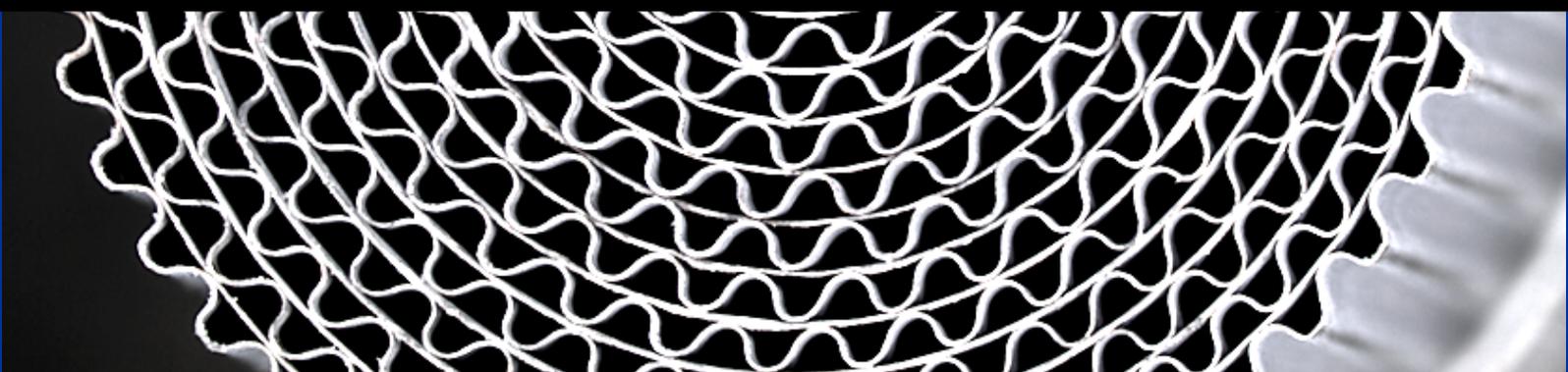


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Tesis Doctoral

David Merino Bella

Departamento de Química Aplicada
Grupo de Ingeniería Química
Facultad de Química
Donostia-San Sebastián, Octubre 2016

Catalizadores estructurados para la SFT: efectos difusionales y térmicos

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**Departamento de Química Aplicada
Grupo de Ingeniería Química
Facultad de Química**

**Donostia-San Sebastián
Octubre 2016**

**Tesis realizada por:
David Merino Bella**

**y dirigida por:
Prof. Mario Montes Ramírez y Dra. Oihane Sanz Iturralde**

Agradezco sinceramente a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) el apoyo financiero recibido para la realización de esta Tesis Doctoral a través de la Beca de Formación de Personal Investigador UPV/EHU – 2012.

Agradecimientos

El día en que al Dr. Fischer le dijeron que debía obtener petróleo a partir de carbón, seguramente, se sintió completamente perdido. Siendo el director del nuevo Centro Alemán del Carbón, se tuvo que poner las pilas. Así que, junto con su colega el Dr. Tropsch, se pusieron manos a la obra y finalmente, lo consiguieron. Fueron pioneros, y a pesar de los medios de aquella época, lograron unos avances y un conocimiento sobre un nuevo proceso verdaderamente impresionantes. Es un claro ejemplo del poder de la convicción, la constancia y el esfuerzo. No abandonaron, resistieron y lo lograron.

Pues algo así empecé esta Tesis, perdidamente perdido, leyendo artículos científicos con un formato desmesuradamente atractivo, a la par que somnífero, sobre un proceso del que poco más que su nombre conocía. Al menos, había reactores que abrir y cerrar, cargar y limpiar. Todo muy ingenieril, muy divertido. Según vas aprendiendo a manejarte con los equipos, vas acumulando datos. Muchos datos. Lo peor es que no sabes que cantidad de información tienes hasta que te sientas y empiezas a escribir la Tesis. Después de varios años recopilando datos, restando horas de sueño y conteniendo las ganas de mandar los equipos (en ocasiones equipos = algunas personas) a tomar por cu...riosamente descubres que a pesar de los momentos de agobio y tensión sin fin, lo has conseguido, como Fischer y Tropsch. La tesis te ha enseñado a ser crítico, a controlar emociones, a buscar e interpretar información, a optimizar el tiempo, en definitiva, te hace científico. Son mucho tiempo y esfuerzo los invertidos hasta ahora como para no estar orgulloso de haber llegado hasta este punto.

En el ámbito científico, durante estos años de formación debo reconocer que he aprendido mucho, y en lo personal, incluso más. Por tanto, son muchas las personas y personas a los que debo mostrar mi agradecimiento.

Empezaré por un colega-jefe-profe que un día se metió en una clase y empezó a contar cosas sobre metales que aceleraban reacciones y cosas sobre tubos muy pequeños de carbono. Me resultó interesante y decidí introducirme en el mundillo de la Catálisis. Se trata del Prof. Antonio Monzón, al que agradezco parte de mi formación científica y el haberme convencido finalmente para hacer una tesis.

Tesis, que no habría podido realizar si el Prof. Mario Montes no hubiera confiado en mí desde el momento en que me convenció para que me fuera a su grupo. Debo agradecer sinceramente su apoyo y atención durante estos años. Él sabe que ha habido dificultades experimentales, pero no por ello ha dejado de confiar en mí en ningún momento.

Dificultades, paciencia, confianza, cabreos, confesiones, apoyo, desesperación, pero también, trabajo en equipo, entendimiento. Palabras sueltas, pero que significan mucho después de todo el tiempo que he pasado junto con la Dra. Oihane Sanz dentro y fuera de la facultad (lamentablemente, los últimos meses más dentro que fuera). He aprendido mucho con ella y debo agradecerle tanto profesionalmente como personalmente todo lo que me ha aportado. La verdad es que habría que hacerle una estatua, porque está a tres mil cosas a la vez y puede con todo.

Paso ahora a agradecer el apoyo de otros, que a pesar de tener menos contacto en cuanto a la supervisión de mi trabajo, siempre han estado ahí y me han apoyado. Son, por ejemplo, la Prof. Jacqueline Forcada, por su apoyo y comprensión durante estos años, el Prof. Luis M. Gandía de la Universidad Pública de Navarra, que siempre me animó a seguir adelante con esta tesis, así como el Prof. José Antonio Odriozola de la Universidad de Sevilla por su apoyo y su sentido del humor, siempre muy agradecido. A. También a Ainara Moral, que tan amablemente me hizo los análisis de TPR; al Prof. Juanjo del Val, al que también debo agradecer los análisis de DRX y los encuentros y conversaciones extra-académicos que hemos tenido. También al Dr. Luciano C. Almeida, que fue el primero que me enseñó a manejarme en la SFT y siempre me ayudó cuando lo necesité.

Si algo me hizo no abandonar este proyecto, fue el buen ambiente que siempre ha existido entre compañeros del laboratorio y de la universidad en general. En especial, gracias a Ion y a Alex, con los que me he divertido mucho siempre, pero también a otros miembros y miembros que han pasado por el garito: Garbiñe, Aintzane, Laura, Iban, Óscar, Ezequiel, etc. con los que también he compartido momentos divertidos. Agradezco a los miembros del Esfínter de Milán también los buenos momentos pasados, llenos de triunfos, más fuera que dentro del campo. Al equipo C y d'Artagnán (Ion, Alex, Iñigo, Iban y yo) que también me dieron momentos muy divertidos. Ane Egaña se podría incluir en el equipo C perfectamente, porque fue un gran fichaje para el laboratorio.

También ha tenido aportes inolvidables, que no mencionaré para que no se enfade, pero que siempre han sido muy divertidos.

Al resto de gente de la universidad, que compartía café o sobremesa conmigo: Oihane y Ane Análisis, Álvaro, María y Bea Biomat, etc. Se me olvidará poner algún nombre, lo sé, por eso doy las gracias a toda la gente con la que he pasado tiempo durante estos años y que me hayan aportado buenos momentos, aunque su nombre no aparezca aquí.

A mis amigos, por supuesto, que también me han apoyado y ayudado a desestresarme en momentos de agobio. En particular a Míriam que siempre ha estado ahí.

Por último y sin duda, más importante, a mi familia. En especial a mis padres y mi hermana, que siempre me han animado, apoyado y comprendido en todo momento para ayudarme a lograr mis objetivos. Sin su apoyo y su cariño esta Tesis no hubiera sido posible. También a mi sobrina, que sin ser consciente, me ha ayudado mucho.

Espero que después de todo el esfuerzo puesto en este trabajo, haya conseguido aportar un pedacito de conocimiento en el grandioso universo de la ciencia.

A todos vosotros,

¡Muchas gracias!

A mis padres

Índice general

Índice general

Capítulo 1. Introducción general	
1.1. Introducción	3
1.1.1. Situación energética actual	3
1.1.2. Tecnología <i>Gas-to-Liquids</i>	5
1.1.3. Síntesis de Fischer-Tropsch	10
1.1.3.1. Historia de la SFT	10
1.1.3.2. Descripción de la SFT	13
1.1.3.3. Catalizadores para la SFT	18
1.1.3.4. Mecanismos y modelos cinéticos	20
1.1.3.5. Efecto de soportes y promotores	25
1.1.3.6. Desactivación de los catalizadores	28
1.1.3.7. Reactores industriales tradicionales para la SFT	30
1.1.3.8. Ventajas e inconvenientes de los reactores tradicionales	33
1.1.3.9. Reactores estructurados	34
1.1.4. Aprovechamiento del gas no convencional: microGTL	39
1.1.5. Plantas compactas para la SFT	40
1.2. Planteamiento de la tesis	42
1.2.1. Objetivo	42
1.2.2. Estructura de la memoria	42
1.3. Referencias	44
Capítulo 2. Sección experimental	
2.1. Introducción	63
2.2. Preparación de las muestras	63
2.2.1. Soportes para la SFT	63
2.2.1.1. Soportes comerciales de alúmina utilizados	63
2.2.1.2. Soportes de alúmina sintetizados	64
a) Síntesis de alúmina a partir de un agente plantilla	64
b) Síntesis de alúmina a partir de alcóxidos de aluminio	65
2.2.1.3. Modificación de un soporte comercial para la creación de una alúmina macro-mesoporosa.	66

2.3. Preparación de catalizadores para la SFT	69
2.4. Sustratos estructurados metálicos	71
2.4.1. Introducción	71
2.4.2. Tipos de monolito de canales longitudinales y su fabricación.	73
a) Tipos de monolito de canales longitudinales	73
b) Preparación de los monolitos metálicos de Fecralloy® y aluminio	74
c) Pretratamiento de los monolitos	77
2.5. Recubrimiento de sustratos estructurados	78
2.6. Caracterización de las muestras	80
2.6.1. Introducción	80
2.6.2. Fisisorción de N ₂	80
2.6.3. Porosimetría de intrusión de Hg	82
2.6.4. Adsorción química o quimisorción de H ₂	83
2.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM y FE-SEM)	86
2.6.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	87
2.6.7. Medida del tamaño de partícula por difracción de láser	88
2.6.8. Potencial Z	89
2.6.9. Difracción de Rayos X (DRX)	92
2.6.10. Análisis elemental	95
2.6.11. Viscosidad	95
2.6.12. Contenido metálico por ICP	96
2.6.13. Densidad del sólido	96
2.6.14. Test de adherencia	97
2.7. Medida de la actividad catalítica	98
2.7.1. Descripción general de la instalación	98
2.7.2. Zona de reacción	99
2.7.2.1. Equipo de reacción y tipos de reactores	99
2.7.2.2. Protocolo de puesta en marcha y condiciones de reacción	105
2.7.3. Zona de análisis de los productos	107

2.7.3.1. Análisis de gases	107
2.7.3.2. Análisis de líquidos y ceras	108
2.8. Referencias	109

Capítulo 3. Soportes de alúmina de porosidad controlada

3.1. Introducción	115
3.2. Materiales con porosidad controlada	115
3.2.1. Sólidos mesoporosos a partir de un agente plantilla	115
3.2.2. Copolímeros de bloque como agentes plantilla	119
3.2.3. Síntesis de alúmina a partir de dispersiones de bohemia	121
3.2.4. Síntesis de alúminas mesoporosas sin necesidad de agentes plantillas	122
3.2.5. Sólidos macroporosos	123
3.2.6. Sólidos jerárquicos	124
3.3. Resumen de la síntesis de los soportes de alúmina	125
3.4. Caracterización de los soportes de alúmina comercial	126
3.4.1. Propiedades texturales	127
3.4.2. DRX	130
3.4.3. FE-SEM	130
3.5. Caracterización de los soportes sintetizados	132
3.5.1. Propiedades texturales	132
3.5.2. DRX	135
3.5.3. FE-SEM	136
3.6. Soportes modificados	139
3.6.1. Caracterización de los agentes generadores de poro	139
3.6.1.1. Tamaño de partícula	139
3.6.1.2. Potencial Z	140
3.6.1.3. Análisis elemental	141
3.6.1.4. TGA	141
3.6.2. Estudio de variables en la preparación del soporte modificado	142
3.6.2.1. Efecto del método de dispersión de los materiales	144
3.6.2.2. Relación Spheralite/AGP	147
3.6.2.3. FE-SEM	150
3.6.2.4. Efecto del tamaño de agregado de los nanotubos de carbono	153

3.6.2.5. Relación Spheralite/AL20	154
3.6.2.6. DRX	156
3.7. Discusión de los resultados	156
3.7.1. Soportes comerciales	157
3.7.2. Soportes sintetizados con agente plantilla	158
3.7.3. Alúminas sintetizadas a partir de alcóxidos	159
3.7.4. Soportes modificados	160
3.8. Conclusiones	163
3.9. Referencias	165
Capítulo 4. Catalizadores en polvo para la SFT	
4.1. Introducción	177
4.2. Influencia de la textura del catalizador en la SFT	177
4.2.1. Tamaño de partícula de catalizador y modelo de Iglesia	177
4.2.2. Tamaño de poros	180
4.2.3. Tamaño de las partículas de cobalto y su actividad intrínseca	182
4.2.4. Alternativas para mejorar el comportamiento catalítico	185
4.3. Resumen de la síntesis de los catalizadores	186
4.4. Caracterización de los catalizadores	187
4.4.1. Tamaño de partícula de los soportes por difracción láser	188
4.4.2. Potencial Z (pZ)	188
4.4.3. Propiedades texturales de los catalizadores	189
4.4.4. Estabilidad de la porosidad de los soportes	193
4.4.5. Adsorción química o quimisorción de H ₂	197
4.4.6. DRX	198
4.4.7. TPR	200
4.4.8. FE-SEM	202
4.4.9. Análisis ICP	205
4.5. Resultados catalíticos en la SFT	205
4.5.1. Ensayos catalíticos con un D _p < 63 μm	206
4.5.2. Ensayos catalíticos con D _p > 63 μm	208
4.5.3. Efecto de la velocidad espacial	212

4.5.4. Perfiles de temperatura	214
4.6. Discusión de los resultados	216
4.6.1. Preparación de catalizadores	216
4.6.2. Comportamiento de los catalizadores en polvo en la SFT	218
4.7. Conclusiones	225
4.8. Referencias	227
Capítulo 5. Catalizadores estructurados para la SFT	
5.1. Introducción	239
5.1.1. Reactores y catalizadores estructurados para la SFT	239
5.1.1.1. Sistemas estructurados para la SFT	239
5.1.1.2. Otros sistemas ultracompactos	246
5.1.2. Catalizadores estructurados	248
5.1.2.1. Preparación de los catalizadores estructurados	248
5.2. Resumen de características y nomenclatura	252
5.3. Pretratamiento del sustrato estructurado	253
5.3.1. Tratamiento térmico del Fecralloy®	253
5.3.2. Estudio del tratamiento químico del aluminio	253
5.4. Recubrimiento de sustratos estructurados	257
5.4.1. Comportamiento reológico de las suspensiones	258
5.4.2. Número de recubrimientos	260
5.4.3. Test de adherencia	259
5.5. Cálculo de propiedades de la capa catalítica	260
5.5.1. Estimación del espesor de la capa catalítica	260
5.5.2. Densidad aparente las capas catalíticas	261
5.6. Caracterización de los catalizadores estructurados	263
5.6.1. Propiedades texturales	263
5.6.2. Imágenes de los recubrimientos por microscopía óptica	266
5.6.3. Quimisorción de H ₂	268
5.7. Resultados catalíticos en la SFT	268
5.7.1. Efecto del espesor de capa	270
5.7.2. Efecto de la conductividad efectiva del monolito	273
5.7.3. Efecto de la porosidad de la capa catalítica	280
5.7.4. Efecto de la velocidad espacial	281
5.7.5. Efecto de la temperatura	283

5.7.6. Intensificación de la SFT	284
5.7.6.1. Carga superficial	284
5.7.6.2. Productividad del sistema estructurado	286
5.8. Discusión de los resultados	290
a) Estructuración y caracterización de los catalizadores	290
b) Resultados catalíticos en la SFT	294
5.9. Conclusiones	303
5.10. Referencias	304
Capítulo 6. Conclusiones generales	317
Anexos	
Anexo 1. Expresiones útiles y cálculos realizados	323
Anexo 2. Fichas de reacción de los catalizadores estructurados	331

Lista de abreviaturas utilizadas

ADE:	Agente director de la estructura
AGP:	Agente generador de poro
AL20:	Alúmina coloidal comercial empleada
AM:	Agitación Magnética
ASF:	Distribución de Anderson-Schulz-Flory
ATR:	<i>Autothermal Reforming</i> , reformado autotérmico
BET:	Método de Brunauer, Emmett y Teller para el cálculo de la superficie específica
BJH:	Método de Barrett-Joyner-Halenda para el cálculo de las distribuciones de tamaño de mesoporos
bpd:	<i>barrels per day</i> , barriles por día
BTL:	<i>Biomass-to-Liquids</i> , de biomasa a líquidos
C70:	Nanotubos de carbono Baytubes® C70-P
CBM:	<i>Coal Bed Methane</i> , metano en capas de carbón
CBP (CB):	Partículas de negro de humo <i>Carbon Black Pearls</i> ®
CF:	<i>Carbon Felt</i> , fieltro de carbono
CG:	Cromatógrafo de gases
CNF:	<i>Carbon Nanofibers</i> , nanofibras de carbono
CPO:	<i>Catalytic Partial Oxidation</i> , Oxidación Parcial Catalítica
cpai:	<i>Cells per square inch</i> , celdas por pulgada cuadrada
CTL:	<i>Coal-to-Liquids</i> , de carbón a líquidos
CTY:	<i>Cobalt time yield</i> , rendimiento del Co por unidad de tiempo
D (%):	Porcentaje de dispersión metálica
DC:	Densidad de celda
$D_{p(\text{Co}^0)}$:	Diámetro de partícula de Co reducido
D_p :	Diámetro de partícula
d_{p1} :	Diámetro de poro calculado por fisisorción de N_2
d_{p2} :	Diámetro de poro calculado por porosimetría de mercurio
DRX:	Difracción de Rayos X
EISA:	<i>Evaporation Induced Self-Assembly</i> , autoensamblado por evaporación inducida
ER:	<i>Eley-Rideal</i>
FDU:	<i>Fudan University</i>
FE-SEM:	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i> , Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

FFB:	<i>Fluidized Fixed Bed</i> . Lecho fijo fluidizado
FID:	<i>Flame Ionization Detector</i>
G/S:	Gas-Sólido
G/L/S:	Gas-Líquido-Sólido
GLP:	Gases Licuados del Petróleo
GNL:	Gas Natural Licuado
GTL:	<i>Gas-to-Liquids</i>
HC:	Hidrocarburos
HMS:	<i>Hexagonal Mesoporous Silica</i>
HTFTS:	<i>High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis</i> . Síntesis de Fischer-Tropsch de alta temperatura
ICP-MS:	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> , Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Unión Internacional de Química pura y aplicada
k_e :	Conductividad térmica efectiva
$k_{e,r}/k_{e,a}$:	Conductividad térmica efectiva radial/axial
keV:	kiloelectrón voltios
k_s :	Conductividad intrínseca
k_w :	Conductividad térmica del catalizador depositado
KIT:	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
KWI:	<i>Kaiser Wilhelm Institute</i> , Instituto Alemán del Carbón Kaiser Wilhelm
LHHW:	<i>Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson</i>
LTFTS:	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis</i> . Síntesis de Fischer-Tropsch de baja temperatura
MB:	Molino de bolas
MCM-41:	<i>Mobil Composition of Matter-41</i>
MLR:	Reactor monolítico con recirculación (<i>Monolith Loop Reactor</i>)
MOF:	<i>Metal Organic Framework</i>
MSU:	<i>Michigan State University</i>
NTC:	Nanotubos de carbono
P:	Presión
P123:	Pluronic® P123
PEO:	Óxido de polietileno
POX:	<i>Partial Oxidation</i> , Oxidación parcial
PPO:	Óxido de polipropileno
Prod.:	Productividad de HC por unidad de volumen y tiempo
pZ:	Potencial Z
R (%):	Porcentaje de reducción

R _m :	Porcentaje de reducción del volumen de mesoporos
RM:	Porcentaje de reducción del volumen de macroporos
r _p :	Velocidad de propagación de la cadena
r _t :	Velocidad de terminación de la cadena
S _i :	Selectividad a un compuesto i
SAS:	<i>Sasol Advanced Synthol</i>
SBA-15:	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
S _{BET} :	Superficie BET
SEM:	<i>Scanning Electron Microscope</i> , Microscopio electrónico de barrido
SFT:	<i>Síntesis de Fischer-Tropsch</i>
S _L o SL:	Superficie lateral de un monolito
SL _m :	Superficie lateral de un monolito por unidad de masa
SMDS:	<i>Shell Middle Distillate Synthesis</i>
SMGD:	Sólidos mesoporosos de gran diámetro
SMO:	Sólidos mesoporosos ordenados
SMPD:	Sólidos mesoporosos de pequeño diámetro
SMR:	<i>Steam Methane Reforming</i> , reformado de metano con vapor de agua
SSITKA:	<i>Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis</i> , análisis cinético con isótopos en estado estacionario
STY:	<i>Site time yield</i> , rendimiento de los centros activos o actividad específica por centro activo
S _v :	Superficie lateral de un monolito por unidad de volumen
T:	Temperatura
T _c /T _{centro} :	Temperatura en el punto central del eje axial del monolito
TCD:	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TEOS:	Tetraetilortosilicato de sodio
T _{ext} /	
T _{pared ext} :	Temperatura en la pared exterior del reactor
T _m :	Temperatura a mitad de radio del monolito
TOF:	<i>Turnover Frequency</i>
T _p :	Temperatura en la pared del monolito
TPO:	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> , Oxidación a temperatura programada
TPR:	<i>Temperature Programmed Reduction</i> , Reducción a temperatura programada
t _R :	Tiempo de reacción
US:	Ultrasonidos
V _e :	Velocidad espacial
V _i :	Volumen de intrusión de mercurio (o volumen de poros)

V_p :	Volumen de poros obtenido por fisisorción de N_2
V_R :	Volumen del reactor
WGS:	Reacción de <i>Water-Gas-Shift</i> , reacción de desplazamiento del agua
W_n :	Fracción en peso de los hidrocarburos con n átomos de carbono
WTL:	<i>Waste-to-Liquids</i> , de residuos a líquidos
XTL:	<i>X-to-Liquids</i> . Proceso que transforma cualquier fuente carbonosa en carburantes líquidos
ΔV_p :	Variación del volumen de poro

Otros símbolos utilizados:

α :	Probabilidad de crecimiento de la cadena (SFT), ángulo de contacto (porosimetría)
β :	Anchura de pico a mitad de altura (DRX)
δ :	Espesor de la capa catalítica
ε :	Porosidad o fracción hueca
θ :	Densidad superficial de centros activos (Iglesia), ángulo de difracción (DRX)
λ :	Longitud de onda
ρ/ρ_{ap} :	Densidad / densidad aparente
σ :	Tensión superficial
χ/χ_{CO} :	Parámetro de Iglesia / conversión de CO
ξ :	Fracción volumétrica ocupada por el recubrimiento

Capítulo 1.

Introducción general

Capítulo 1. | Introducción general

Índice

1.1. Introducción	3
1.1.1. Situación energética actual	3
1.1.2. Tecnología <i>Gas-to-Liquids</i>	5
1.1.3. Síntesis de Fischer-Tropsch	10
1.1.3.1. Historia de la SFT	10
1.1.3.2. Descripción de la SFT	13
1.1.3.3. Catalizadores para la SFT	18
1.1.3.4. Mecanismos y modelos cinéticos	20
1.1.3.5. Efecto de soportes y promotores	25
1.1.3.6. Desactivación de los catalizadores	28
1.1.3.7. Reactores industriales tradicionales para la SFT	30
1.1.3.8. Ventajas e inconvenientes de los reactores tradicionales	33
1.1.3.9. Reactores estructurados	34
1.1.4. Aprovechamiento del gas no convencional: microGTL	39
1.1.5. Plantas compactas para la SFT	40
1.2. Planteamiento de la tesis	42
1.2.1. Objetivo	42
1.2.2. Estructura de la memoria	42
1.3. Referencias	44

1.1. Introducción

1.1.1. Situación energética actual

La situación energética mundial lleva décadas preocupando a los expertos. El enorme aumento en el consumo del petróleo hasta los años 70 ha generado un sistema socioeconómico mundial totalmente dependiente de las reservas de petróleo disponibles. Las Crisis del Petróleo de 1973 y 1979, a pesar de sus pretensiones meramente políticas, sirvieron para concienciar al mundo de la importancia de un uso racional y efectivo de las energías, especialmente del petróleo, al ser éste un recurso limitado y no renovable a corto plazo.

Para algunos expertos, en los primeros años del siglo XXI, se alcanzó el límite o pico de consumo de petróleo, de modo que a pesar de conocer las reservas mundiales de crudo existentes, debido a su creciente consumo, nos encontraríamos en un período en el que dicho crudo debe comenzar a escasear. Al contrario, otros expertos vaticinan que todavía puede mantenerse el nivel de consumo actual durante otros 100 años. Según el informe estadístico sobre la energía mundial elaborado por BP en 2015 [1], el consumo energético primario aumentó un 0,9% durante 2014, alcanzando niveles máximos para todas las fuentes excepto para la energía nuclear, cuya demanda se ha visto reducida, tras el desastre de Fukushima. Por otro lado, según este informe, la producción energética de todas las fuentes aumentó salvo para el carbón.

Ciertas o no, las predicciones acerca del agotamiento del petróleo comparten un aspecto común y totalmente decisivo: el petróleo es un recurso natural limitado, por lo que las economías de los diferentes países deben adaptarse hacia consumos energéticos más diversos y sobre todo eficientes. En relación a esto, actualmente es muy importante el esfuerzo en la implantación de las diferentes tecnologías renovables, con objeto de producir energía de una manera sostenible. Aun así, estas tecnologías exigen recursos naturales: viento, luz solar, agua, etc., que no siempre permiten una producción energética constante, por lo que normalmente se aplican de manera progresiva, como complementarias a las fuentes tradicionales de obtención de energía: carbón, petróleo y gas. Hoy en día las energías renovables representan el 6 % del total de fuentes de energía mundiales utilizadas.

Como se acaba de mencionar, el gas es otra de las fuentes de energía y materias primas tradicionales junto con el carbón y el petróleo. Mientras que el carbón fue prácticamente desplazado por el descubrimiento del petróleo como fuente principal de energía y materias primas industriales, el gas sigue siendo una alternativa muy importante al petróleo. El gas, realmente gas natural, es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros que se encuentra a menudo junto con los yacimientos de petróleo, conocido como gas asociado, o sólo (gas libre) en los llamados campos de gas (*gas fields*). Estas son las formas habituales en las que se encuentra el gas natural, por lo que normalmente se denominan fuentes convencionales.

Existen otras fuentes de gas natural denominadas fuentes no convencionales, ya que son fuentes que, aun conocida su existencia, no pueden utilizar la tecnología tradicional para su extracción. Este gas no convencional se encuentra en formaciones de baja permeabilidad como arenas compactas de alta profundidad (*tight gas*), parcialmente adsorbido o entrampado entre capas de pizarras u otras rocas sedimentarias (*shale gas*) o incluso entre capas de carbón, denominado como metano de las capas de carbón o *coal-bed-methane* (CBM). A diferencia del gas convencional, el gas no convencional se encuentra normalmente ocluido entre rocas sedimentarias poco permeables por lo que el método de extracción suele exigir la fractura de la roca para liberar el gas, el conocido *fracking* o fracturación hidráulica. En los últimos años Estados Unidos ha pasado de ser un país demandante a ser un potente exportador de gas natural, gracias al desarrollo y aplicación de la tecnología del *fracking*. Así, ha conseguido aumentar en, aproximadamente, un 47 % las reservas probadas de gas natural mundial, convirtiéndolo en el primer país productor de gas natural, por delante de China o Irán, dos de los países que mayor incremento en la producción de gas natural tuvieron en el 2014 [1].

El uso del gas natural convencional como materia prima para la generación de electricidad en centrales de ciclo combinado, junto con su transformación en diferentes materias primas de la industria petroquímica, ha hecho que los países con amplias reservas de gas fomenten la explotación de este recurso frente a la tradicional dependencia del petróleo. A pesar de la existencia de un amplio mercado de gas natural, los precios del mismo se mantienen todavía a la sombra del precio del petróleo aunque, poco a poco, parece que se van independizando el uno del otro.

Los datos anteriores, indican que gracias al descubrimiento de nuevos campos de gas natural no convencional, algunos países han conseguido rediseñar su modelo energético y productivo hacia una menor dependencia del petróleo, como ha sido el caso de los Estados Unidos.

El gas natural presenta ciertas ventajas frente al petróleo y al carbón, principalmente la inexistencia de material particulado y la práctica ausencia de compuestos de azufre y nitrógeno. Es el combustible fósil más limpio de todos los conocidos. Esto hace que sea una materia prima muy deseada, tanto para producir electricidad como para obtener productos químicos.

Existen actualmente diferentes formas para el aprovechamiento del gas natural. La tecnología más utilizada hasta ahora ha sido la del gas natural licuado (GNL). Esta tecnología extrae el gas natural y lo enfría hasta convertirlo en líquido, permitiendo así un transporte más económico hasta las plantas de regasificación, normalmente en las refinerías, donde se incorpora a los diferentes procesos que se realizan en éstas.

De similar composición, el biogás se genera por digestión anaeróbica de desechos orgánicos, generalmente en las depuradoras de aguas residuales, vertederos y plantas de procesamiento de residuos y de desechos de animales.

De todos los procesos de transformación de gas natural, el proceso *Gas-to-Liquids* (GTL) es una de las mejores opciones, tanto para procesar el gas natural convencional como el no convencional. Sin embargo, a pesar de que los combustibles líquidos obtenidos a partir del proceso GTL están libres de compuestos de S, de emisiones de NO_x y de aromáticos, su producción es mínima respecto a los obtenidos a partir del petróleo. Por eso, en una tecnología fuertemente dependiente del precio relativo del gas natural y del petróleo, es necesario diseñar equipos lo más eficientes posible para maximizar la producción, minimizar los productos indeseados y así hacer a estos procesos más rentables y competitivos.

1.1.2. Tecnología *Gas to Liquids*

La tecnología GTL se basa en un conjunto de procesos que transforman el gas natural, u otros hidrocarburos ligeros gaseosos, en hidrocarburos líquidos como la gasolina, el diésel o el fuel. Inicialmente, esta tecnología se desarrolló

para transformar el carbón mineral en carburantes líquidos, por lo que, si se parte de carbón, el proceso se llama CTL (*Coal-to-Liquids*). Actualmente, estos dos procesos son los únicos que están implementados a escala industrial. Además de los dos procesos anteriores, existen también el BTL (*Biomass-to-Liquids*) y el WTL (*Waste-to-Liquids*) partiendo de biomasa o residuos, respectivamente. Debido a esto, se ha establecido la terminología genérica de XTL (*X-to-Liquids*) como la más apropiada para referirse al proceso de obtención de hidrocarburos líquidos de manera alternativa a la tradicional, el procesado del crudo de petróleo en las refinerías. La característica común y necesaria de todos estos procesos es el uso de una fuente de carbono como materia prima.

El uso de una u otra materia prima para el proceso va a depender de los recursos disponibles en el lugar donde se quiere instalar la planta de procesamiento. Las mayores plantas actuales utilizan la tecnología GTL, al situarse en países con grandes y abundantes reservas de gas natural. Las plantas pertenecen a unas pocas compañías como Shell o Sasol, que han desarrollado sus propias tecnologías de producción de manera independiente.

Como se ha indicado anteriormente, el proceso XTL transforma una fuente de carbono en hidrocarburos líquidos. La transformación se realiza a través de tres etapas o procesos fundamentales:

1. Producción del gas de síntesis
2. Producción de los hidrocarburos (crudo sintético)
3. Refinado del crudo sintético.

En la Figura 1.1 se puede ver un esquema básico de un proceso XTL.

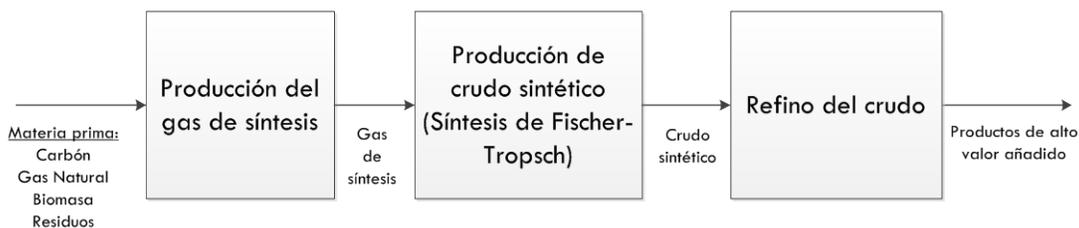


Figura 1.1. Esquema general del proceso XTL.

Aunque el proceso completo es mucho más complejo, el esquema de la Figura 1.1 indica claramente los tres bloques que conforman habitualmente los procesos XTL. A continuación se describen cada una de estas tres etapas.

Obtención del gas de síntesis

Es la primera etapa del proceso GTL. En ella se introduce la materia prima, fuente de carbono, que va a ser transformada en gas de síntesis, que es una mezcla gaseosa de H_2 y CO . Posteriormente, el gas de síntesis debe ser depurado, eliminando de la corriente los compuestos de azufre, mercaptanos, mercurio u otros compuestos (NH_3 , HCN , HCl , etc.) que puedan envenenar los catalizadores empleados en las posteriores etapas del proceso GTL. Dependiendo de a qué se destine el gas de síntesis también es necesario ajustar la relación H_2/CO y eliminar posibles restos de CO_2 u otros compuestos minoritarios formados.

Dependiendo de la materia prima inicial, la depuración también puede ser más o menos intensa. Las fuentes sólidas suelen presentar impurezas, además de C y H, por lo que suelen requerir bastante purificación según la calidad que presenten. En el caso del gas natural, la purificación es menos intensa, puesto que al ser un gas, no contiene partículas y su composición está formada básicamente por C, O e H. Aun así, a veces contiene compuestos gaseosos de S (H_2S) que es necesario eliminar.

Normalmente, se suele distinguir entre gasificación, para la obtención del gas de síntesis a partir de un material sólido (carbón, biomasa) y reformado si la materia prima es líquida (metanol) o gaseosa (gas natural, gas licuado del petróleo). Cualquiera que sea el material de partida son tres los reactivos utilizados para transformarlo en gas de síntesis: vapor de agua (proceso húmedo), CO_2 (proceso seco) y O_2 o aire (oxidación parcial). Por lo tanto, en caso de partir de gas natural, las vías más habituales para producir gas de síntesis son:

1. Oxidación parcial
2. Reformado de metano
 - Con vapor (reformado húmedo)
 - Con CO_2 (reformado seco)
3. Reformado autotérmico

Estos procesos, sean o no catalíticos son el resultado de un conjunto de reacciones que tienen lugar al mismo tiempo en el interior del reformador. El diseño de estos reactores y la composición final del gas de síntesis dependen de la relación carbono/reactante (H_2O , CO_2 , O_2) y de las condiciones de operación. La diferencia entre los anteriores procesos para la obtención de gas de síntesis es si el proceso es globalmente exotérmico (oxidación parcial) o endotérmico (reformado). Las reacciones principales que se llevan a cabo en los procesos de obtención de gas de síntesis son:

Reformado con vapor:



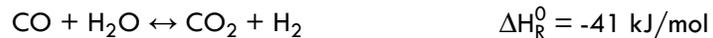
Reformado con CO_2 :



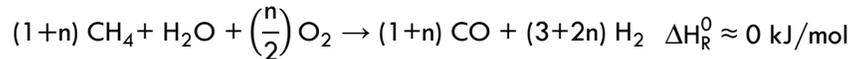
Oxidación parcial:



Water-Gas-Shift (WGS):



Reformado autotérmico:

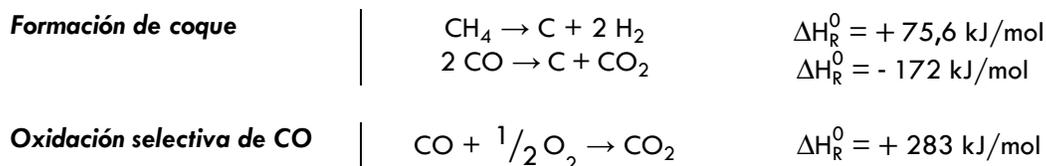


En los procesos de reformado de metano, es necesario el aporte de gran cantidad de energía al ser procesos altamente endotérmicos. Esto normalmente se consigue generando calor a partir de la combustión de parte de la alimentación e incorporándolo mediante intercambiadores de calor. El reformado catalítico de metano se realiza a temperaturas de 500 – 900 °C y por encima de 20 bar de presión [2, 3]. El catalizador habitual está basado en Ni, aunque debido a la gran formación de coque se está intentando sustituir por catalizadores basados en metales nobles, aunque esto encarece más el proceso. Por el contrario, la oxidación parcial (POX) es un proceso exotérmico en el que se produce CO y H_2O [4]. Este H_2O reacciona con el metano reformándose y produciendo gas de síntesis. El calor necesario para que se produzcan las reacciones de reformado se consigue quemando parte de la alimentación en el interior del reactor y mediante aporte exterior. El proceso global de la oxidación parcial es ligeramente exotérmico. Si se lleva a cabo sin catalizador se utilizan temperaturas y presiones elevadas (1150 – 1500 °C y 25 – 80 bar) y requiere de una planta de separación de aire si se quiere oxígeno puro. Para algunas aplicaciones se puede utilizar aire, aunque el gas de síntesis obtenido

está muy diluido en N₂ (bajo poder calorífico). Cuando la oxidación parcial es catalítica (CPO, *Catalytic Partial Oxidation*) se utilizan normalmente catalizadores de Ni y condiciones más suaves [5].

Si se combina en un mismo reactor el proceso de reformado con vapor y la oxidación (combustión) de parte del metano introducido se consigue el reformado autotérmico (ATR), en el que no es necesario un aporte externo de calor como en los casos anteriores, ya que la combustión de metano produce el calor necesario para que se lleven a cabo las reacciones de reformado. La estequiometría del proceso puede ser diferente, por lo que no responde a una fórmula general, si no que se ajustan ambas reacciones (SMR y POX) para obtener una entalpía de reacción cercana a cero. Esta reacción utiliza un catalizador de Ni y se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas (900 – 1150 °C y 1 – 80 bar) [4]. Este proceso produce un gas de síntesis con una relación H₂/CO cercana a 2, lo que lo hace muy adecuado para su uso posterior en la Síntesis de Fischer-Tropsch o la síntesis de metanol.

En los procesos de producción de gas de síntesis también se producen reacciones secundarias, como la reacción de desplazamiento del agua (WGS). En ocasiones esta reacción se utiliza para ajustar la relación H₂/CO finalmente obtenida. Otras reacciones que tienen lugar en la producción de gas de síntesis son:



En particular la formación de coque es uno de los procesos más habituales, producido por la descomposición de los hidrocarburos sobre los catalizadores de Ni. Este carbono producido encapsula las partículas de Ni desactivando el catalizador.

Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT)

Esta es la etapa central del proceso XTL. Como esta tesis se centra en la propia SFT, la descripción del proceso aparece de forma detallada más adelante.

Refino del crudo sintético

Es la etapa final del proceso XTL y el objetivo es la mejora de la calidad de los hidrocarburos obtenidos o su transformación en productos de mayor valor añadido. A la salida de la unidad de la SFT, la fracción de parafinas y olefinas entre C_{10} - C_{13} se extrae de los productos y se procesa. Esta fracción es una materia prima de gran calidad para la fabricación de productos detergentes. El resto del crudo sintético se somete a varios procesos, similares a los que se llevan a cabo en las refinerías para obtener las diferentes fracciones de hidrocarburos. Los procesos utilizados pueden variar según los productos que se deseen obtener en la planta.

Uno de los procesos es el hidrocraqueo, para isomerizar los hidrocarburos y mejorar sus propiedades reológicas en frío. Otra reacción es la hidrogenación de las olefinas y oxigenados. La diferencia con los procesos de refinería de petróleo es que los carburantes finales obtenidos no contienen azufre, compuestos de nitrógeno ni especies poliaromáticas.

Posteriormente, los productos del hidrocraqueo se someten a una destilación atmosférica, obteniéndose gasolina, keroseno y gasóleo. Los gasóleos obtenidos por GTL poseen un alto número de cetano (70 – 75) debido a su alto contenido isoparafínico.

Finalmente, los productos más pesados obtenidos en la destilación se refinan por isomerización a n-parafinas que se emplean para obtener lubricantes de alta calidad.

1.1.3. Síntesis de Fischer-Tropsch

1.1.3.1. Historia de la SFT

En 1902 Sabatier y Senderens descubrieron la formación de metano a partir de hidrógeno y monóxido de carbono sobre catalizadores de níquel y cobalto [6]. Más tarde, en 1914, justo cuatro días antes del comienzo de la 1ª Guerra Mundial, comenzó su andadura el nuevo Instituto Alemán del Carbón, el *Kaiser Wilhelm Institute* (KWI). El reputado científico Franz Fischer fue invitado a dirigir este nuevo instituto. Aunque siendo un experto en electroquímica y con el deseo de investigar la producción de electricidad a partir de carbón, el

comienzo de la guerra dirigió las investigaciones del instituto hacia la transformación de las grandes reservas de carbón alemanas en crudo de petróleo. Alemania no dispone de yacimientos de petróleo, pero sí de grandes reservas de carbón. Las primeras investigaciones de Fischer se centraron en la extracción de alquitranes del carbón con benceno. Posteriormente, basados en una patente de BASF de 1913 [7], Fischer junto con Hans Tropsch, decidieron investigar un nuevo proceso para la hidrogenación catalítica del CO. La patente de BASF indicaba un proceso de hidrogenación del CO para producir hidrocarburos diferentes del metano, alcoholes, cetonas, etc. a 300-400 °C y 120 atm de presión con metales como cerio, cobalto o molibdeno. Mientras BASF se centraba en la comercialización de sus nuevos procesos para la producción de metanol y amoníaco, el KWI hizo público en 1923 un nuevo proceso a 400 - 450 °C y 100 - 150 atm, basado en un catalizador de Fe con promotores alcalinos, que transforma la mezcla de H₂ y CO (gas de síntesis) en un conjunto de compuestos orgánicos como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos grasos que denominaron *Synthol* [8]. Este proceso se transforma en 1925 en otro diferente a 250 - 300 °C y presión atmosférica, con catalizadores de Fe-Co, produciéndose una mezcla de hidrocarburos desde etano a parafinas sólidas y prácticamente sin oxigenados [9]. Esto supuso la posibilidad de llegar a transformar el carbón en carburantes líquidos. En 1928 Fischer y Tropsch consiguen, con catalizadores de Fe-Cu, eliminar completamente los oxigenados en un proceso a 190 °C y 1 atm, produciendo únicamente hidrocarburos líquidos y gaseosos [10]. Este es el origen del futuro proceso conocido como la Síntesis de Fischer-Tropsch.

En 1932 Fischer construye su primera planta piloto. La composición en peso del catalizador era de 100Ni-25MnO-10Al₂O₃-100kieselguhr [11]. En 1934 Ruhrchemie AG, una empresa de carbón, compra los derechos de la patente de Fischer y Tropsch y construye una gran planta piloto con capacidad para 7.240 barriles por año de gasolina, diésel y lubricantes [11]. La rápida desactivación del catalizador y los problemas para eliminar el calor de reacción hacen abandonar el proyecto y dirigir las investigaciones hacia el uso de un catalizador más caro, el cobalto.

En 1935 cuatro plantas comerciales, basadas en procesos patentados por Ruhrchemie con catalizadores de Co, se encontraban en construcción. La producción total era de unos 800.000 barriles anuales. Las plantas trabajaban a presión atmosférica o presión moderada (1 - 15 atm) y temperaturas de 180 - 200 °C [11]. El catalizador estándar hasta 1938 fue el de 100Co-5ThO₂-

8MgO-200kieselguhr, desarrollado por Otto Roelen. Para finales de 1939 se construyeron 5 plantas adicionales y para 1944 la producción era de 4,1 millones de barriles al año [11].

Durante los últimos años de la 2ª Guerra Mundial, el ejército aliado bombardeó intensamente las plantas alemanas y japonesas de producción de carburantes sintéticos. Al finalizar la guerra muchos de los científicos alemanes son enviados (capturados) a Estados Unidos para desarrollar un intenso trabajo científico sobre este nuevo proceso. Sin embargo, en 1953 se abandona el proyecto debido a la bajada del precio del crudo al descubrir nuevos yacimientos de petróleo. A pesar de esto, en los años 50 la SFT despierta un gran interés en Sudáfrica, que al igual que en el caso de Alemania, tenía amplias reservas de carbón. Este interés se verá acrecentado durante los años 70 debido al embargo internacional de petróleo sufrido por Sudáfrica a causa del *Apartheid*. En 1954 se construye la planta Sasol I en Sasolburg para la obtención de hidrocarburos líquidos a partir de catalizadores de Fe. En la actualidad sigue operativa junto con otras dos plantas más, Sasol II y Sasol III.

La crisis del petróleo de 1973 vuelve a dirigir las investigaciones hacia la SFT en Estados Unidos y Alemania. Empresas como Gulf o Exxon invierten en el desarrollo de plantas piloto, pero las abandonan al bajar años más tarde el precio del petróleo. Sin embargo, Shell desarrolló un proceso propio que aplicó en una nueva planta en Bintulu (Malasia) en los 90 y que partía del gas natural (GTL); se conoce como el proceso SMDS (*Shell Middle Distillate Synthesis*).

En la actualidad varias empresas gestionan las grandes plantas de procesos GTL. Las principales plantas a escala mundial y su producción diaria aparecen resumidas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Principales plantas de GTL actualmente en funcionamiento. Extraído de [12].

Planta	Localización	Producción (bpd*)
Sasol I	Sasolburg, Sudáfrica	5.600 – 8.000
Sasol II - III	Secunda, Sudáfrica	124.000 – 154.000
Mossgas	Mossel Bay, Sudáfrica	22.500
Bintulu GTL	Bintulu, Malasia	14.700
Oryx GTL	Ras Laffan, Qatar	32.400
Pearl GTL	Ras Laffan, Qatar	140.000
Escravos GTL	Escravos, Nigeria	34.000

*bpd, barriles por día

Shell posee las plantas de Bintulu (Malasia, 1993) y Ras Laffan Industrial City (Pearl GTL, Qatar, 2011). La construcción de la Pearl GTL de Qatar Petroleum y Shell costó casi 20.000 millones de dólares y su capacidad es de 140.000 barriles de productos GTL por día [13]. La bahía de Ras Laffan se cree que contiene más de 900 trillones de m³ de gas natural. Shell posee alrededor de 3.500 patentes sobre diferentes etapas del proceso GTL. Actualmente existe un acuerdo para el estudio de la construcción de una planta de GTL en Mozambique [13].

En la misma ciudad (Ras Laffan) pero construida por Sasol, se encuentra la planta Oryx GTL. Por otro lado Sasol, Uzbekneftegaz y Petronas acordaron recientemente la construcción de la planta OLTIN YO'L en Uzbekistan, con capacidad para 38.000 bpd. Actualmente, el proyecto se encuentra en período de revisión por parte de Sasol, ya que la bajada del precio del petróleo ha mermado su rentabilidad.

Chevron junto con la Compañía Nacional de Petróleo Nigeriana construyó la planta de Escravos GTL en Nigeria (2014), con tecnología de Sasol. La planta tiene capacidad para 34.000 bpd y se destina principalmente a la producción de diésel [14].

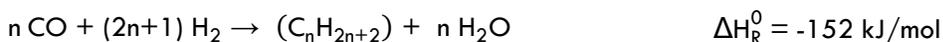
1.1.3.2. Descripción de la SFT

La SFT es la etapa central del proceso GTL. Es la encargada de transformar el gas de síntesis en un conjunto de hidrocarburos, que por posterior procesamiento den lugar a carburantes líquidos, lubricantes, ceras u otros productos de mayor valor añadido.

El conjunto de productos obtenidos en la SFT se conoce como crudo sintético y está formado por hidrocarburos líquidos (C₅ – C₂₀) y sólidos a temperatura ambiente (C₂₀₊, ceras). En el proceso también se producen hidrocarburos gaseosos en el rango C₁-C₅. Uno de los productos más indeseados del proceso es el CH₄, ya que es la materia prima utilizada en el proceso de reformado anterior a la SFT. Otro producto indeseado de la SFT es el CO₂, contaminante e inorgánico, que resta carbono a las cadenas de hidrocarburos que se obtienen en la SFT.

Normalmente, los hidrocarburos producidos están compuestos por parafinas y olefinas, aunque también otros productos oxigenados pueden llegar a producirse durante la síntesis (alcoholes, cetonas, ácidos, etc.). De manera sencilla la SFT se puede entender como un proceso en el que se llevan a cabo un conjunto de reacciones en serie y en paralelo. Las principales reacciones que ocurren en la SFT aparecen a continuación:

Síntesis de parafinas



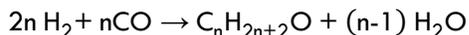
Síntesis de olefinas



Síntesis directa de metano (metanación)



Síntesis de oxigenados (ej. alcoholes)



Reacciones directa y reversa de desplazamiento de agua



Formación de coque o reacción de Boudouard



Como se puede ver, las entalpías de reacción son altas y además se trata de reacciones muy exotérmicas. Esto hace que en conjunto, la SFT sea un proceso altamente exotérmico, mucho más que los habituales procesos de refinería.

Las reacciones “deseadas” son las de formación de parafinas y olefinas de alto peso molecular, es decir, de cadena larga. La formación de metano es indeseable porque disminuye el rendimiento global del proceso GTL. Por otro lado, la reacción de WGS se produce especialmente con catalizadores de Fe, pero es prácticamente inexistente con catalizadores de Co. Por último, la formación de coque es también otra forma mediante la cual se produce CO_2 , pero es realmente indeseable porque el carbono formado ensucia los centros activos, desactivando el catalizador. Es especialmente activa cuando se utilizan conversiones y temperaturas elevadas ($> 240 \text{ }^\circ\text{C}$).

Al estar formada por un conjunto de reacciones diferentes, la distribución de productos contiene en su totalidad una mezcla de todos los productos obtenidos en ellas. Puesto que la mayoría de ellas produce agua, es lógico que en el proceso se obtenga gran cantidad de agua como subproducto.

Dependiendo del objetivo de producción, el catalizador utilizado será uno u otro. Para casos en los que se pretende obtener hidrocarburos líquidos de cadena media ($C_5 - C_{18}$), es habitual utilizar catalizadores de Fe y elevadas temperaturas ($300 - 350$ °C). Si se desean obtener productos más pesados como ceras y lubricantes ($> C_{20}$) se suele utilizar Co y temperaturas de reacción menores ($190 - 240$ °C).

En conjunto la SFT se puede ver como un proceso de polimerización, en el que unidades de monómero $-CH_2-$ se forman en los centros activos y se incorporan a cadenas en crecimiento, dando lugar a una distribución de hidrocarburos de diferentes longitudes de cadena y por tanto, de diferente peso molecular:



Si se entiende de esta manera, la distribución de productos viene determinada por la ecuación o modelo de *Schulz-Flory* [15]:

$$w_n/n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde n es el número de carbonos de cada hidrocarburo, w_n es la fracción en peso de cada grupo de hidrocarburos con n carbonos (C_2, C_3 , etc.) y α es la probabilidad de crecimiento de la cadena, que se define como el cociente entre la velocidad de propagación de la cadena (r_p) y la velocidad global (suma de la anterior y de la de terminación de la cadena, r_t):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Conocido el valor de α se puede conocer la distribución de productos de la SFT, que agrupada en fracciones sería la que aparece en la Figura 1.2 y se denomina distribución de *Anderson-Schulz-Flory (ASF)*.

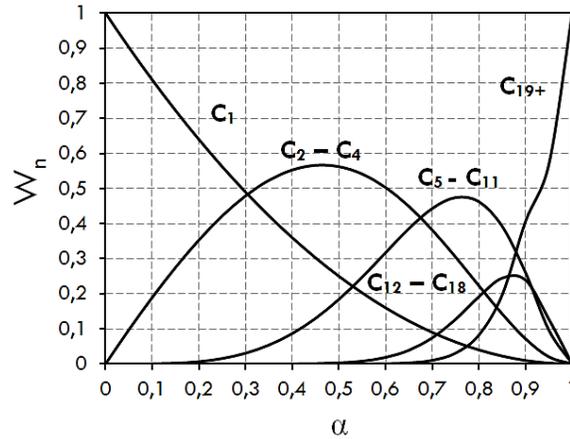


Figura 1.2. Distribución de productos (fracción en peso) de la SFT estimada por el modelo ASF en función del valor de α . Fracciones: C₁: metano, C₂-C₄: gases licuados del petróleo (GLP), C₅-C₁₁: gasolina, C₁₂-C₁₈: diésel y C₁₉₊: hidrocarburos pesados (ceras y lubricantes).

Como se puede ver, el propio mecanismo de polimerización que sigue la SFT restringe el porcentaje máximo de cada fracción de hidrocarburos que puede obtenerse para cada valor de α . El único producto que puede obtenerse con un 100 % de selectividad es el metano. El resto, pueden obtenerse en porcentajes máximos menores del 50 %. Dependiendo de la fracción de productos deseada, las condiciones de operación del proceso deben elegirse para conseguir el valor de α adecuado. Si se quieren obtener gasolinas, el valor de α debe estar en torno a 0,7 – 0,8. Por otro lado, si se quiere maximizar la producción de diésel y de hidrocarburos superiores (C₂₀₊) el valor de α debe estar por encima de 0,8.

Para conocer el valor de α a partir de datos reales se puede utilizar la forma lineal de la (Ec. 1.2) convirtiéndola en una ecuación logarítmica:

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln(\alpha) + [\ln(1 - \alpha)^2 - \ln(\alpha)] \quad (\text{ Ec. 1.4 })$$

La gráfica obtenida se conoce como recta de *Anderson-Schulz-Flory* (ASF). En la Figura 1.3 se puede apreciar la forma teórica de la recta y la forma curva habitualmente observada en las distribuciones de productos de la SFT.

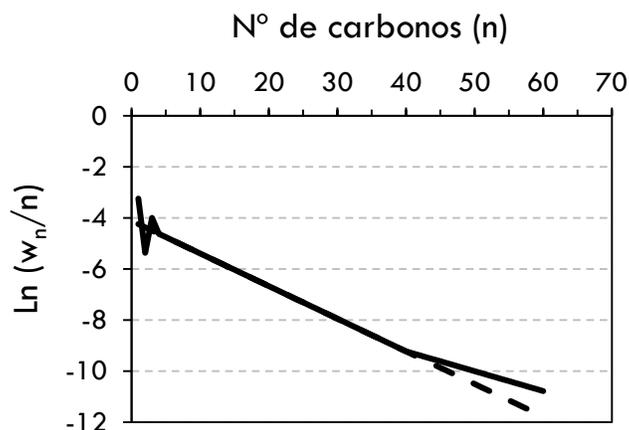


Figura 1.3. Curvas de Anderson-Schulz-Flory: recta según el modelo ASF (línea discontinua); curva real de distribución de productos de la SFT (curva continua).

Aunque la mayor parte de la curva coincide con la que predice el modelo de ASF existen tres desviaciones que siempre aparecen en las distribuciones reales:

1. Mayor selectividad a metano que la esperada
2. Menor selectividad a C_2 que la esperada
3. Valor de α variable y dependiente de n

Existen múltiples teorías acerca de por qué se observan estas desviaciones, desde problemas experimentales en el análisis de los productos hasta explicaciones mecanísticas [16]. En cuanto a la mayor formación de metano respecto a la esperada, la teoría que recientemente más fuerza ha tomado es la que indica la presencia de dos centros activos para la formación de metano [17]. Uno de ellos sería el mismo que se utiliza para obtener hidrocarburos de mayor longitud de cadena. Al hidrogenarse el intermedio $-CH_2-$ se produce metano. El otro tipo de centro activo sería el que favorece la reacción de metanación directa. Al ser este último un mecanismo paralelo al de crecimiento de la cadena, el modelo de ASF no lo contempla en su distribución y por eso, la suma del metano total producido por ambas etapas da como resultado una cantidad mayor a la predicha.

En el caso de la menor formación de C_2 , parece estar relacionada con la posible reactividad de las α -olefinas de bajo peso molecular, más reactivas que las correspondientes parafinas del mismo número de carbonos. Se cree que estas olefinas pueden desorberse una vez que se forman e incorporarse sobre los intermedios adsorbidos en otros centros activos o incluso adsorberse en centros libres y servir de unidad inicial para el crecimiento de nuevas cadenas. La readsorción de las α -olefinas hace que, por un lado, la formación de eteno disminuya y por otro que aumente la de parafinas de mayor peso molecular (C_{20+}). Eso hace que los hidrocarburos de cadena larga también se formen en mayor cantidad que la que predice el modelo de ASF. Por tanto, lo que el modelo de ASF indica es una independencia del valor de α con el número de carbonos, mientras que lo que se observa en realidad es que la probabilidad de crecimiento de la cadena depende de la propia longitud de cadena.

La SFT es un proceso que depende fuertemente de todos los fenómenos y aspectos implicados: presión, temperatura, relación H_2/CO , presión parcial de H_2O , presencia de venenos, velocidad espacial, dispersión metálica del catalizador, tipo de reactor, etc. Estas variables afectan tanto a la conversión como a la selectividad y distribución de productos obtenidas. Debido a esto la complejidad para el correcto diseño de los sistemas de reacción para la SFT es muy elevada. Normalmente, la distribución de productos y por tanto, el valor de α disminuye al aumentar la temperatura, reducir la presión y aumentar la relación H_2/CO . El efecto del resto de variables implicadas depende del catalizador y tipo de reactor utilizado para cada caso concreto.

1.1.3.3. Catalizadores para la SFT

De todos los metales de transición de la Tabla Periódica únicamente Ni, Fe, Co y Ru tienen actividad suficiente para ser considerados catalizadores adecuados para la hidrogenación del CO. Para poder utilizarse en el proceso, deben mostrar una energía de adsorción de CO intermedia y ser capaces de disociarlo. Entre ellos el Ni se caracteriza por ser un catalizador de metanación, por lo que normalmente se descarta su uso. El Ru, por el contrario, es el más activo de todos en la SFT y el que menos selectividad a metano produce [18-20]. Sin embargo, es el más caro de todos, lo que lo hace impensable para un uso a escala industrial. Por lo tanto, las únicas dos opciones son el Fe y el Co. Los catalizadores de Fe fueron los primeros que se utilizaron a gran escala, ya

que son los más baratos. Todavía hoy se utilizan en plantas industriales. Por otro lado, el Co es mucho más activo que el Fe, aunque relativamente más caro.

Las características de cada uno de los dos metales empleados a escala industrial determinan su uso en los diferentes tipos de SFT que se emplean actualmente. Estos dos tipos son la SFT de baja temperatura (LTFTS, *Low Temperature FTS*) y la SFT de alta temperatura (HTFTS, *High Temperature FTS*). La LTFTS se lleva a cabo a temperaturas entre 190 – 240 ° C, mientras que la HTFTS se produce a temperaturas entre 300 – 350 °C.

Los catalizadores de Fe se utilizan actualmente en las plantas de Sasol y en la de Moss gas (PetroSA), todas ellas en Sudáfrica. Estos catalizadores pueden ser empleados en ambos procesos (HTFTS y LTFTS). Sin embargo, la preparación del catalizador de Fe es diferente para cada uno de ellos. Para baja temperatura se utiliza un catalizador de Fe precipitado sobre SiO₂ y promocionado con Cu y K₂O, mientras que para alta temperatura se utiliza un catalizador de Fe a partir de magnetita fundida con promotores como el K₂O, Al₂O₃ o MgO [21].

Los catalizadores de Co se pueden preparar de distintas formas pero se basan en Co depositado sobre un óxido metálico (Al₂O₃ ó SiO₂) junto con promotores como el Re, Ru, Pt, Zr, La, etc. [22]. El Co posee una actividad intrínseca mayor que el Fe y se caracteriza por una menor o casi nula actividad para la reacción de WGS, a diferencia del Fe. Además la selectividad a productos de cadena larga también es mayor que para el Fe, sin embargo, disminuye de manera importante al aumentar la temperatura. Por eso y por los problemas de sinterizado del Co a alta temperatura, se emplea únicamente para el proceso de baja temperatura, LTFTS.

En general, los catalizadores de Fe producen mayor cantidad de olefinas que los de Co. El vapor de agua producido desactiva en parte a ambos catalizadores cuando se tienen altas conversiones, sin embargo, el Co es más resistente a esta desactivación que el Fe. Ambos catalizadores son sensibles a la presencia de compuestos de azufre, desactivándose completamente incluso en presencia de cantidades por debajo de 0,1 ppm [23].

Debido a que el catalizador de Fe es más activo en la WGS, la relación H₂/CO que se utiliza es < 2, ya que parte del H₂ necesario se produce a través

de esta reacción. En el caso del Co la relación H_2/CO debe ser cercana a la estequiométrica ($H_2/CO = 2$) ya que es menos activo en la WGS.

1.1.3.4. Mecanismos y modelos cinéticos

a) Mecanismos propuestos

Todavía hoy no se sabe con certeza cuál es el mecanismo general (si es que hay uno general) para la SFT. Los principales mecanismos de los que se tienen evidencias y que han sido aceptados son:

- El mecanismo del carburo, carbeno o alquilo
- El mecanismo del hidroxicarbeno
- El mecanismo de inserción del carbonilo

Independientemente del mecanismo propuesto, todos ellos tienen en común las tres etapas fundamentales en un proceso de polimerización como la SFT: creación de un monómero o iniciador de la cadena, propagación o crecimiento de la cadena y terminación o desorción de los productos.

— Mecanismo del carburo, carbeno o alquilo

El mecanismo del carburo, también conocido como del carbeno o alquilo (Figura 1.4) supone que el CO se adsorbe sobre los centros activos y se disocia en átomos de C y O, hidrogenándose posteriormente el C para dar intermedios de tipo CH. El iniciador de la cadena sería el CH_3 , de modo que sobre un iniciador o sobre otras cadenas alquílicas adsorbidas en los centros activos se insertarían los monómeros o unidades CH_2 , produciendo el crecimiento de la cadena de hidrocarburo. Por otra parte, el O adsorbido puede reaccionar con el H para formar H_2O o con C para dar CO_2 , liberando de oxígeno los centros activos.

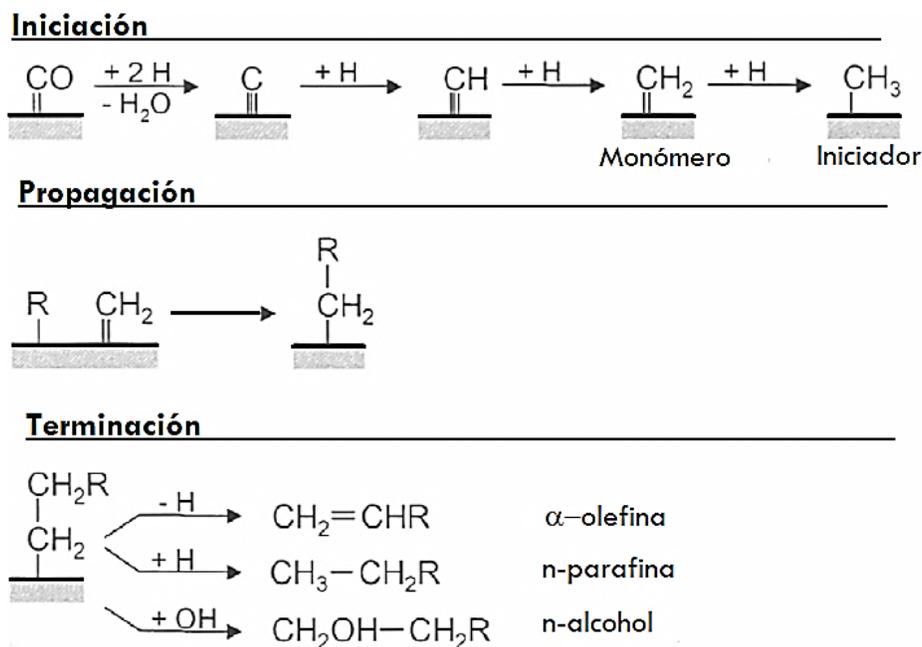


Figura 1.4. Mecanismo del carbeno o alquilo con las tres etapas fundamentales de la SFT.

Este mecanismo fue propuesto inicialmente por Fischer y Tropsch en 1926 [24] y revisado posteriormente por Craxford y Rideal en 1939 [25]. Posteriormente, fue rechazado al no poder explicar la formación de los oxigenados. Sin embargo, a partir de los experimentos de Brady y cols. [26] se demostró que en la formación de los productos de la SFT estaban muy implicadas las especies $-\text{CH}_2-$, por lo que el mecanismo volvió a ser considerado. Actualmente, es el mecanismo más aceptado y ha sido avalado por numerosos científicos, muchos de ellos incorporando ligeras modificaciones [27-31]. Por su parte Maitlis y cols. [32] propusieron un camino alternativo para explicar la formación de olefinas. La diferencia con el mecanismo original del carburo es que el iniciador de la cadena propuesto es una especie vinílica adsorbida ($\text{CH}=\text{CH}_2$). El crecimiento de la cadena se produce al incorporar especies metileno (CH_2) a las especies vinílicas.

Las posibles reacciones secundarias como la readsorción de las olefinas son consistentes con el modelo del carburo [19]. La readsorción de las α -olefinas produce un nuevo iniciador para el crecimiento de una cadena más larga, si se insertan más unidades CH_2 , o puede dar lugar a otras reacciones secundarias

como la hidrogenación, hidrogenólisis o craqueo. La inserción de un CO daría lugar a un alcohol también según este mecanismo.

Mecanismo del hidroxycarbena o enol

El mecanismo del hidroxycarbena establece que el CO adsorbido se hidrogena parcialmente, formándose un hidroxycarbena o enol de tipo -CHOH . La condensación de dos unidades enol con eliminación de agua da lugar a una especie -COH-CH_3 que permite el crecimiento de la cadena (Figura 1.5).

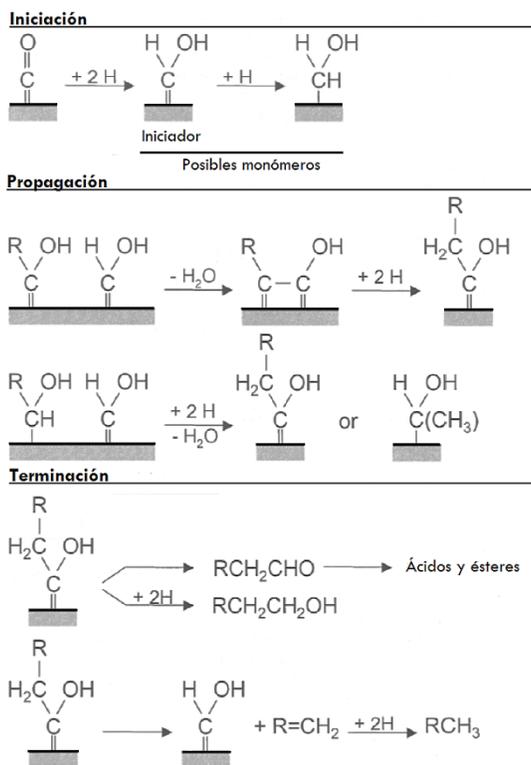


Figura 1.5. Mecanismo del hidroxycarbena o enol con las tres etapas fundamentales en la SFT.

Este mecanismo fue propuesto inicialmente por Storch y cols. [33] para la explicación de la formación de los compuestos oxigenados en la SFT.

— **Mecanismo de la inserción del carbonilo.**

En el mecanismo de la inserción del carbonilo, el CO adsorbido se inserta entre el enlace metal-alquilo. En este mecanismo, el monómero se supone que es el CO y el iniciador de la cadena es una especie alquilo adsorbida (Figura 1.6).

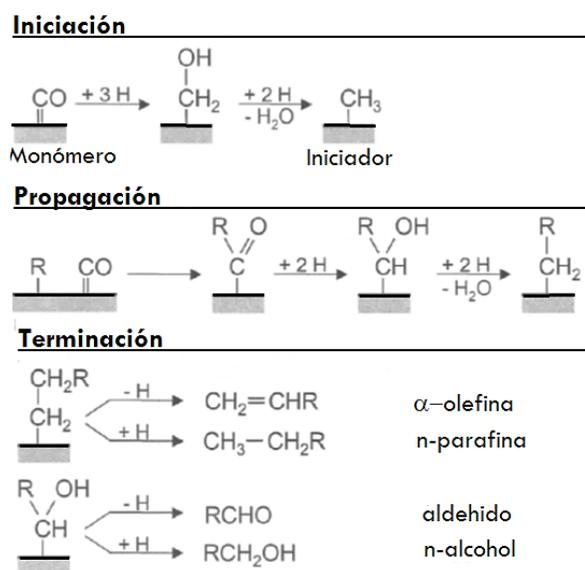


Figura 1.6. Mecanismo de la inserción del carbonilo.

Este mecanismo fue desarrollado completamente por Pichler y Schulz [34], aunque previamente había sido propuesto por algunos otros autores [35, 36].

De todos los mecanismos propuestos, el del carburo es el más aceptado por la comunidad científica. Los otros dos mecanismos parecen darse también lugar, aunque se cree que son responsables de la formación de alcoholes y aldehídos, más que de hidrocarburos [37]. A pesar de los diferentes mecanismos propuestos, no existe ninguno que explique en sí mismo la formación de la gran variedad de productos de la SFT. Lo más lógico parece ser aceptar que en la SFT se superponen varios mecanismos, que en global dan lugar a la distribución de productos obtenida para unas determinadas condiciones.

b) Modelos cinéticos propuestos

Numerosos modelos cinéticos han sido propuestos para catalizadores de Fe, Co y Ru. La mayoría utilizan expresiones derivadas de modelos de adsorción de tipo *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* (LHHW) o *Eley-Rideal* (ER) capaces de dar lugar a un amplio rango de expresiones cinéticas. Sin embargo, están limitados en todos los casos a las restricciones de la teoría de Langmuir, como que la adsorción es independiente del grado de cubrimiento o que todos los centros activos son idénticos.

Las expresiones de velocidad dependen normalmente de la presión parcial de CO y H₂. El CO suele aparecer en el denominador (orden de reacción negativo) indicando un efecto inhibitor de la velocidad.

Las diferencias entre las expresiones para el Fe y el Co proceden del hecho de que las temperaturas de reacción son menores en el Co, la relación H₂/CO es menor en el Fe, las expresiones para el Co se derivan de un modelo de LH, mientras que las del Fe derivan de un ER. Por último, la inhibición del agua es mayor en el Fe que en el Co, lo que hace que también su presión parcial aparezca en algunas expresiones cinéticas. En las Tablas 1.2 y 1.3 aparecen algunas de las expresiones cinéticas más utilizadas.

Tabla 1.2. Expresiones cinéticas propuestas para la SFT con catalizadores de Co.

Cobalto		
$-r_{CO} = k \cdot P_{CO}^{-0,2} \cdot P_{H_2}^{0,7}$	Ribeiro y cols. (1997), Zennaro y cols. (2000)	[38, 39]
$-r_{CO} = \frac{a \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + b \cdot P_{CO})^2}$	Yates y Satterfield (1991), Zennaro y cols. (2000)	[39, 40]
$-r_{CO} = \frac{a \cdot P_{CO}^m \cdot P_{H_2}^n}{1 + b \cdot P_{CO}}$		[41, 42]
$m = 0,5 - 0,6$ $n = 0,6 - 0,9$	Iglesia y cols. (1991), Peluso y cols. (2001)	
$-r_{CO} = \frac{a \cdot P_{CO}^{0,5} \cdot P_{H_2}^{0,5}}{(1 + b \cdot P_{CO}^{0,5})^2}$	Sarup (1989), Keyser y cols. (2000), Huber (2000)	[43-45]

Tabla 1.3. Expresiones cinéticas propuestas para la SFT con catalizadores de Fe.

Hierro		
$-r_{CO} = a \cdot P_{CO}^m \cdot P_{H_2}^n$	Eliason y Bartholomew (1999)	[46]
$m = -0,42$ $n = 1,4$		
$-r_{CO} = \frac{a \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{1 + b \cdot P_{CO} + c \cdot P_{H_2O}}$	Atwood y Bennett (1979), Nettelhoff y cols. (1985), Deckwer y cols (1986), Zimmerman y cols. (1990), van der Laan y Beenackers (2000)	[47-51]
$-r_{CO} = \frac{a \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + b \cdot P_{CO} + c \cdot P_{H_2O})^2}$	van der Laan y Beenackers (2000).	[47]

1.1.3.5. Efecto de soportes y promotores

Puesto que esta tesis se centra en el uso de catalizadores de Co, se resumen en este apartado los principales tipos de promotores utilizados con dicho metal. El efecto de cada promotor está directamente relacionado con el soporte utilizado, pudiendo observarse diferentes resultados para un mismo promotor. Los principales promotores utilizados en los catalizadores para la SFT son metales nobles y óxidos metálicos.

Los metales nobles más empleados son Re, Ru, Pt y Pd. La promoción con metales nobles ha demostrado tener numerosos efectos sobre los catalizadores de Co. Entre ellos, destacan el aumento de la reducibilidad del Co [52, 53], aumento de la dispersión metálica [54-57], disminución de la cantidad de especies difícilmente reducibles [22, 58, 59] e inhibición parcial de la desactivación [19]. Estos efectos se deben, principalmente, a la disminución de la temperatura de reducción del Co con respecto a la que presenta sin estar promocionado. El valor concreto de la temperatura de reducción depende del soporte, sal precursora, metal noble y de las condiciones de preparación del catalizador [22]. La reducción de las partículas de Co_3O_4 formadas sobre el soporte después de la calcinación del catalizador se realiza a través de dos etapas en serie. En la primera, se reduce el Co_3O_4 a CoO y en la segunda, el CoO se reduce a Co^0 [60]. Mientras que Ru, Pt y Pd disminuyen la temperatura de reducción de ambas etapas [61], el Re parece actuar sólo sobre la segunda etapa de reducción ($CoO \rightarrow Co^0$) [52, 62]. Esto se debe a que la temperatura

de reducción del Re_2O_7 está por encima de la temperatura de reducción del Co_3O_4 a CoO [63].

Por otro lado, se ha observado que el Ru además de aumentar la reducibilidad, aumenta también la actividad del catalizador y la $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$ [18, 19] [64]. Por el contrario, en algunos casos se ha observado una mayor selectividad a metano de los catalizadores promocionados con Pt y Pd [64, 65].

En general, se ha visto que estos efectos se producen por algún tipo de interacción entre el metal noble y el Co, aunque también el tipo de soporte influye considerablemente [22, 55]. Por ejemplo, se ha sugerido que el efecto del *spill over* del H_2 producido por los metales nobles permite mantener reducido al metal noble y facilita H disociado para una reducción más fácil del Co [66]. Otra explicación también muy discutida es la posible formación de aleaciones entre el metal noble y el Co que modifiquen la configuración electrónica de los centros activos y por tanto su reactividad [67-69]. Se han observado también cambios en la capacidad de adsorción de las partículas de Co [65, 70] al añadir los metales nobles.

Por otra parte, los óxidos metálicos más empleados son ZrO_2 , La_2O_3 , MnO y CeO_2 . Los principales efectos observados con Zr y La son la modificación de la textura del soporte [71] y la mejora de la actividad y selectividad a C_{5+} [72]. Esto se debe a la disminución de especies difíciles de reducir [73-75], al aumento de la dispersión del Co [22, 52] o al aumento de su reducibilidad [76-79]. Sin embargo, este efecto es válido para bajas relaciones atómicas La/Co < 0,026 – 0,5. Para mayores contenidos de La se favorece la formación de óxidos mixtos difíciles de reducir y disminuye el efecto promotor [80, 81].

En el caso de los óxidos de manganeso, se ha observado un aumento en la conversión de CO y en la selectividad a C_{5+} [82, 83]. Este efecto se ha explicado sugiriendo posibles interacciones electrónicas entre el Mn y el Co e incluso con la participación del Mn en alguna etapa del crecimiento de las cadenas de hidrocarburos [84]. Sin embargo, se ha demostrado que la presencia de MnO produce una menor reducibilidad del Co [85, 86] para porcentajes de Mn superiores al 1 % en peso [87, 88]. Esto supone una menor actividad de los catalizadores promocionados con Mn con respecto a los no promocionados.

Finalmente, se ha estudiado también el uso de otros metales como el Mg, V y Ce [89, 90], B [52], K [91, 92] o también Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Zn Mo [93]. Sin embargo, los efectos de estos últimos son menos conocidos y se encuentran todavía bajo estudio. Para los catalizadores de Co empleados en esta tesis se seleccionó el Re como promotor, ya que es uno de los más empleados y conocidos.

— Soportes

Los soportes tradicionales para los catalizadores de la SFT han sido TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 . La influencia del soporte sobre el comportamiento del catalizador puede deberse a variables texturales (superficie específica y tamaño de poros), a la acidez del soporte o a las interacciones metal-soporte [22]. Dentro de cada uno de ellos las diferencias observadas se deben principalmente al tamaño de sus poros. Esto se encuentra explicado con mayor detalle en el Capítulo 4. Generalmente, una mayor superficie específica produce mayor dispersión de las fases activas y por tanto, se puede observar mayor actividad en los catalizadores [94]. Sin embargo, eso es válido para soportes principalmente de sílice, donde la interacción metal-soporte es débil. Debido a esto, los catalizadores preparados sobre SiO_2 suelen ser los que mayor desactivación por sinterizado muestran [95]. Por el contrario, en el caso de la alúmina una mayor interacción metal-soporte da lugar a partículas pequeñas difíciles de reducir, si la dispersión es muy alta. Finalmente, el TiO_2 , es el que mayor interacción presenta con el Co de los tres soportes [22]. Debido a su baja superficie específica respecto a los otros dos, sobre estos soportes se suele añadir un menor porcentaje de Co (15 – 17 %). Se ha observado que para este tipo de soporte la interacción con el Co depende de la fase formada, siendo menor con el rutilo que con la anatasa [96, 97].

Los soportes de carbono, también se han estudiado mucho durante los últimos años, debido a que se consideran soportes “neutros” y la interacción metal-soporte es menor que en los óxidos metálicos. Gracias a esto, se ha obtenido mucha información acerca del efecto del tamaño de las partículas de Co y del efecto de los promotores [98].

Por último, en cuanto a la acidez del soporte, se ha visto que al aumentar ésta, se favorece la formación de hidrocarburos ramificados y de cadena más corta, debido a una catálisis de los fenómenos de isomerización y craqueo [94].

1.1.3.6. Desactivación de los catalizadores

Uno de los problemas de los catalizadores de la SFT es la desactivación que se observa con el tiempo. Las principales causas de la desactivación son las siguientes:

a) Ensuciamiento por formación de coque

Las reacciones secundarias de craqueo o la reacción de Boudouart (Tabla 1.2) producen carbono que puede recubrir o encapsular los centros activos del catalizador desactivándolo. Es un proceso a menudo reversible, se produce en mayor medida en el Fe que en el Co y aumenta con la temperatura de reacción. Se puede eliminar gasificando el carbono formado con H_2 o mediante combustión [99, 100].

b) Reoxidación de la fase activa

La presencia de vapor de agua en gran proporción cuando se tienen elevadas conversiones ($> 80\%$) se ha propuesto como posible desactivación del Co, produciendo la reoxidación de las partículas de menor tamaño [101, 102]. Puesto que la fase activa en la SFT es el Co^0 , una oxidación de esas partículas lleva a una disminución del número de centros activos y por tanto, a la reducción de la actividad del catalizador. Sin embargo, no existe un firme acuerdo entre los autores sobre si el Co se reoxida durante la SFT o simplemente la desactivación se debe a otro fenómeno y las partículas pequeñas se encuentran oxidadas desde el principio al ser menos reducibles [23, 103]. En cualquier caso, parece que la presencia de una elevada proporción de vapor de agua bajo condiciones habituales en la SFT, tiene un papel fundamental en este tipo de desactivación [104].

c) Sinterizado

El sinterizado se produce por la activación de los fenómenos de difusión atómica del Co a temperaturas a las que se lleva a cabo la SFT o superiores ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$). Este proceso ha sido muy observado en otras reacciones y parece ser respaldado por la mayoría de autores también para la SFT [105-107]. Si la interacción metal-soporte es débil, la movilidad del Co en esas condiciones hace que las partículas de Co aumenten de tamaño por agrupamiento de las mismas, disminuyendo la dispersión del catalizador y por tanto, sus centros activos disponibles. Como con los casos anteriores, existe cierta controversia entre

autores. Por ejemplo, recientemente Bezemer y cols. [104] no observan sinterizado tras 4 semanas de reacción con una humedad relativa del 25 % sobre catalizadores de Co/NFC. Sin embargo, por encima del 62 % de humedad relativa, la mitad de las partículas de menos de 5 nm se sinterizan en una semana. Por tanto, la presencia de agua, además de la temperatura, parece favorecer el sinterizado. Este proceso es irreversible y es uno de los mecanismos de desactivación más habituales en procesos catalíticos a alta temperatura.

d) Envenenamiento

Es el más grave de los procesos de desactivación de los catalizadores de la SFT. El envenenamiento de los catalizadores se produce ante la presencia de compuestos de S principalmente, pero también de algunos otros compuestos de N (NH_3) o compuestos volátiles de algunos metales [23, 100]. Son desactivaciones irreversibles, por lo que es más rentable la inversión en el pretratamiento del gas de síntesis que en el reemplazo del catalizador de la SFT, una vez envenenado. El grado de sensibilidad al S de la unidad de FT depende del catalizador y del tipo de reactor. Los reactores de lecho fijo resisten mejor la desactivación ya que ante la presencia de compuestos de azufre se produce un envenenamiento progresivo en dirección axial, empezando por las capas a mayor altura hasta cubrir por completo el lecho. Sin embargo, en los lechos fluidizados el envenenamiento es inmediato y se produce de manera completa sobre todo el catalizador debido a la mejor mezcla del volumen de reacción en estos reactores. De cualquier manera, la presencia de azufre afecta tanto a Fe como a Co y la consecuencia final es la completa desactivación del catalizador [108, 109]. No existe un consenso en cuanto al valor límite de S en la corriente de alimentación, sin embargo, los valores publicados se encuentran desde 0,1 ppm hasta pocos ppb [110]. Muchas veces la resistencia del catalizador depende de su preparación y de la presencia de promotores. En cualquier caso, los procesos de desulfuración previos a la SFT son esenciales y quedan determinados en la mayoría de los casos por el límite de detección de los equipos utilizados.

En el caso de los compuestos de nitrógeno, como el NH_3 , los efectos son menos importantes que los del S. El grado de desactivación depende del tipo y concentración del compuesto de nitrógeno. Sin embargo, a diferencia de la desactivación con S, ésta es normalmente reversible mediante tratamientos suaves de reducción con H_2 [111, 112].

1.1.3.7. Reactores industriales tradicionales para la SFT

Los reactores que actualmente se utilizan para la SFT a escala industrial son cuatro: lecho fijo multitubular, lecho fluidizado, lecho fluidizado circulante y reactor de tipo *slurry* (Figura 1.7). En realidad se podrían simplificar en lechos fijos y fluidizados, ya que los últimos tres tipos de reactores son básicamente lechos fluidizados. La diferencia entre ellos es que el reactor de tipo *slurry* trabaja en un régimen trifásico (G/L/S) mientras que los otros dos lechos fluidizados lo hacen en uno bifásico (G/S).

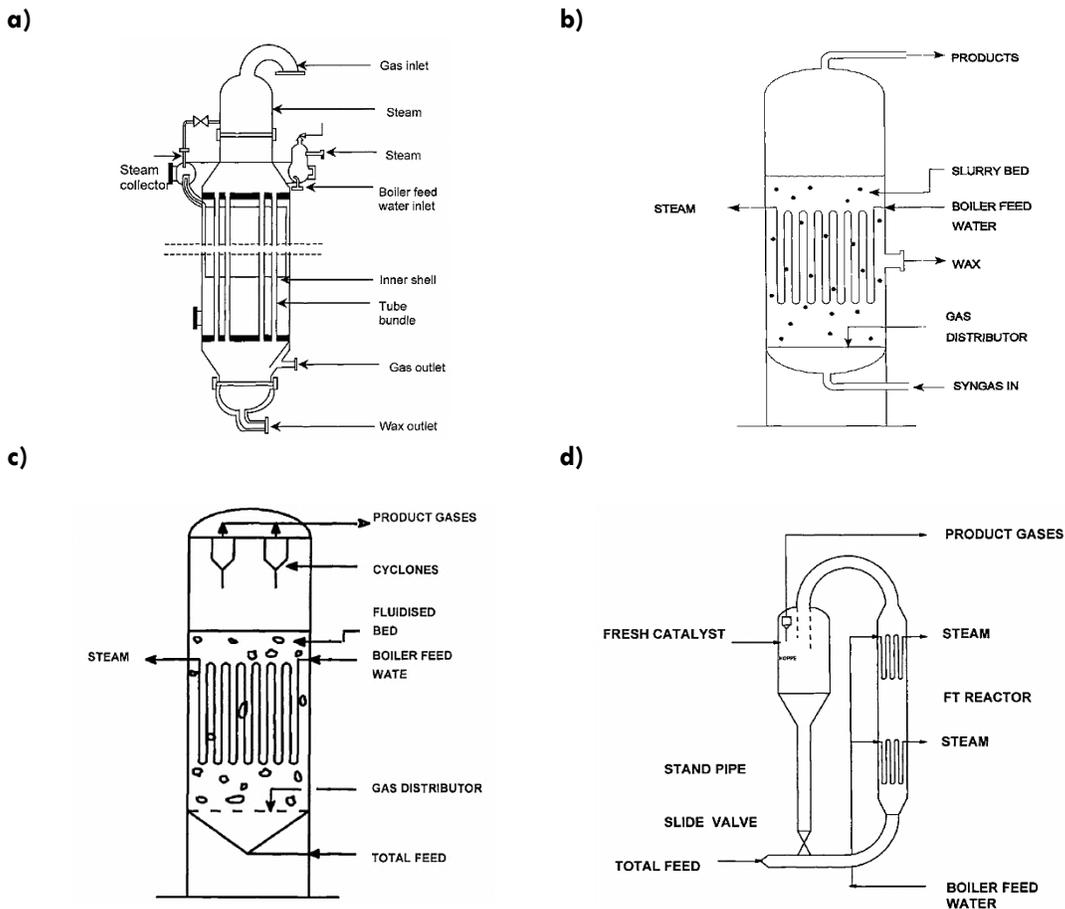


Figura 1.7. Reactores industriales utilizados actualmente en grandes plantas GTL: **a)** reactor de lecho fijo multitubular de tipo Arge; **b)** reactor de lecho fluidizado burbujante de tipo *slurry*; **c)** reactor de lecho fluidizado de tipo SAS; **d)** reactor de lecho fluidizado circulante.

Lo que distingue la LTFTS de la HTFTS es que en la segunda las condiciones de operación hacen que no se produzcan hidrocarburos pesados (C_{20+}), por lo que no se produce una fase líquida que rodea las partículas de catalizador. De producirse, la fluidización del catalizador no sería posible ya que la formación de ceras líquidas daría lugar a la aglomeración del catalizador y por tanto, el uso de este tipo de reactor sería inútil. Esto supone que los reactores de lecho fluidizado bifásico (Figura 1.7 c y d) se utilicen solamente para el proceso de HTFTS, sea circulante o no. En caso de producir ceras líquidas en el reactor (proceso LTFTS) se utiliza un lecho fijo o una variante de los lechos fluidizados, que son los reactores de tipo *slurry*. En estos últimos, la formación de ceras es posible ya que es precisamente una suspensión del catalizador sobre ceras líquidas la que se fluidiza.

Los lechos fijos fueron los primeros reactores utilizados para la SFT en Alemania después de la Segunda Guerra Mundial. El lecho fijo multitubular surge de la mejora de los lechos fijos tradicionales para adaptarlos a reacciones altamente exo o endotérmicas. La LTFTS consiste en un proceso trifásico (G/L/S) por lo que este tipo de reactores trabaja en un régimen de flujo por goteo (*trickle flow regime*), en el que los gases del proceso y los líquidos producidos descienden en el mismo sentido a través del lecho. Por eso, en ocasiones se les conoce como *Trickle Flow Reactors*. El reactor más utilizado es el de tipo “Arge” (Figura 1.7 a).

En el diseño actual de los reactores de tipo Arge, el lecho fijo consiste normalmente en un conjunto de unos 2000 tubos paralelos de entre 20 – 50 mm de diámetro interno y entre 5 – 20 m de largo [21]. En su interior, las partículas de catalizador se incorporan con tamaños de partícula entre 1 – 3 mm aproximadamente. Los tubos se refrigeran por la parte externa de sus paredes mediante el uso de agua o vapor a presión. Estos reactores, aún en activo, se empezaron a emplear en Sudáfrica en los años 50 por Sasol, utilizando catalizadores de Fe. También se emplean en el proceso SMDS en Bintulu, Malasia con catalizadores de cobalto, al igual que en Qatar en la planta de Pearl GTL.

A pesar de que esta configuración permite la incorporación de gran cantidad de masa de catalizador por unidad de volumen, se encuentra muy afectada por los fenómenos de transferencia de masa y calor, tanto entre las partículas de catalizador como a lo largo del lecho. Para evitar perfiles radiales de temperatura los tubos necesariamente deben tener pequeños

diámetros con respecto al diámetro total del reactor. Según van Vuuren [113] el diámetro máximo de los tubos es de 80 mm. Para reducir los problemas difusionales en el interior de las partículas se utilizan partículas de catalizador de tipo egg-shell, que permiten reducir la pérdida de carga y favorecer el acceso de los reactivos disminuyendo el camino difusional que existe en las partículas [11]. Sin embargo, esto hace que gran parte de la masa de catalizador sea inerte, por lo que el rendimiento global del reactor disminuye.

Por otro lado, los reactores de lecho fluidizado burbujeante o de tipo *slurry*, como los utilizados por Sasol en su proceso GTL, consiguen un perfil de temperatura más uniforme, una baja pérdida de carga y las limitaciones difusionales se eliminan al utilizar tamaños de partícula de catalizador pequeños ($\sim 100 \mu\text{m}$). La mayor desventaja se produce en el escalado, ya que hay que tener en cuenta los posibles problemas de atrición, la correcta separación de los productos y el catalizador y minimizar los fenómenos de retromezcla. Dada la alta dilución volumétrica del catalizador ($\sim 25 \%$) esta tecnología es únicamente viable si se alcanzan conversiones por encima del 90 % [114].

En cuanto a los lechos fluidizados, la versión actual es el reactor de lecho turbulento o fijo fluidizado (FFB, *Fixed Fluidized Bed*), aunque para evitar confusiones con su nomenclatura se suelen denominar reactores de tipos SAS (*Sasol Advanced Synthol*) en referencia a sus desarrolladores. Estos reactores permiten conseguir altas velocidades de transferencia de calor debido a la turbulencia existente en los lechos fluidizados. El lecho mantiene un perfil prácticamente isoterma con sólo unos pocos grados de diferencia entre la parte superior e inferior del mismo. Como se ha dicho, para que se produzca la correcta fluidización no se deben producir ceras líquidas por lo que en ocasiones el proceso se denomina proceso seco.

Finalmente, los lechos fluidizados circulantes fueron los elegidos para las primeras plantas de Sasol en Sasolburg (Sasol I, II y III). La velocidad del gas es unas cuatro veces superior a la utilizada en los reactores de lecho fluidizado, necesaria para elevar el catalizador en sentido vertical a lo largo del reactor tubular o *riser*. Los reactores utilizados por Sasol estaban formados por un reactor de 2,3 m de diámetro interno y 46 m de altura. Inicialmente fueron llamados *Synthol*, trabajaban con Fe a $340 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20 bar, con reciclo del gas no reaccionado obteniendo conversiones del 80 – 90 %. Aunque estos reactores

trabajaron bien durante tres décadas, la baja capacidad de producción y algunos problemas de operación hicieron que a finales de los años 90 fueran sustituidos estos reactores en la planta de Secunda por los nuevos reactores SAS [115]. A pesar de eso, todavía se utilizan los reactores de lecho fluidizado circulante en la planta de Mossel Bay (Sudáfrica).

1.1.3.8. Ventajas e inconvenientes de los reactores tradicionales

Los lechos fijos han sido la opción tradicional para los procesos industriales, principalmente debido al extenso conocimiento que se tiene sobre este tipo de reactores. Precisamente de ese conocimiento se sabe cuáles son sus principales ventajas e inconvenientes (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Principales ventajas y desventajas de los reactores de lecho fijo.

Lechos fijos	
Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> • Facilidad de operación • Patrón de flujo similar a un flujo pistón • Alta carga volumétrica de catalizador ($\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$ reactor) • Relativa facilidad de escalado 	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes instalaciones • Aprovechamiento del volumen total del reactor relativamente bajo (dilución) • Perfiles no uniformes de concentración y temperatura radiales y axiales • Poca capacidad de intercambio de calor, especialmente en dirección radial • Gran pérdida de carga con partículas de catalizador pequeñas • Limitaciones difusionales internas por uso de partículas de catalizador grandes • Dificultad de carga del reactor

Por otro lado, los lechos fluidizados y los reactores de tipo *slurry* son otros de los reactores más utilizados en los procesos industriales. Sus principales ventajas e inconvenientes aparecen en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Principales ventajas y desventajas de los reactores de lecho fluidizado y de tipo *slurry*.

Lechos fluidizados/slurry	
Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> • Ausencia de limitaciones difusionales internas ($D_p < 100 \mu\text{m}$) • Buena transferencia de calor (reactor isoterma) • Alta conversión (baja velocidad lineal del gas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de separar los productos y el catalizador • Las partículas de catalizador sufren abrasión (generación de finos y pérdida de catalizador) • Problemas de operación según la viscosidad de los productos • Baja carga volumétrica de catalizador (25 %) • Alto grado de retromezcla

Normalmente, estos reactores van asociados a otros equipos de purificación, compresión, separación intercambio de calor, etc. El resultado son plantas de gran tamaño, que sólo justifican su inversión cuando se procesan grandes volúmenes de reactivos.

1.1.3.9. Reactores estructurados

El desarrollo de reactores constituidos por catalizadores estructurados surge como alternativa a los reactores industriales tradicionales de lecho fijo y fluidizado. La idea se basa en la mejora global de los fenómenos de transporte que intervienen en los procesos, permitiendo desarrollar sistemas más activos, más eficientes y más compactos.

Por otro lado, las cada vez más exigentes legislaciones medioambientales, la situación económica mundial y el creciente consumo de energía durante las últimas décadas han dirigido los esfuerzos hacia la mejora de los procesos industriales. El desarrollo de procesos más respetuosos con el medio ambiente (Química Verde), el tratamiento de los residuos para la obtención de energía, la reducción de las emisiones contaminantes, el autoabastecimiento de energía y la reducción del volumen de las instalaciones industriales, la reducción del número de etapas o el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos son ejemplos de lo que se conoce como Intensificación de Procesos [116]. Esta idea puede entenderse de diferentes formas pero el concepto básico es el de

maximizar la producción minimizando el coste (uso de reactivos, consumo de energía, volumen de las instalaciones, etc.). Fabricar reactores de tamaño reducido con alta capacidad de procesamiento supone la obtención de sistemas muy versátiles que pueden aplicarse a múltiples procesos [117, 118]. Por lo tanto, los catalizadores estructurados juegan un papel muy importante en la intensificación, ya que presentan numerosas ventajas que los hacen muy adecuados para este objetivo. La principal ventaja es su alta fracción hueca (70 – 90 %), lo que hace que la pérdida de carga a través de ellos sea muy baja. Otra ventaja importante, es que debido a que estos catalizadores están habitualmente formados por capas catalíticas de pocas micras de espesor sobre sus paredes, los problemas difusionales internos y externos pueden evitarse de manera más sencilla que en los lechos fijos. Además, en algunos casos, dependiendo del material que constituye el sustrato pueden incluso mejorarse los fenómenos de transmisión de calor. Por el contrario, uno de los principales inconvenientes es que, debido a lo comentado anteriormente, la carga catalítica por unidad de volumen de reactor es baja comparada con los lechos fijos tradicionales. Por último, actualmente estas unidades estructuradas tienen un precio ligeramente superior a los lechos fijos.

Las anteriores son las ventajas generales de los catalizadores estructurados. Sin embargo, existen muchos tipos de sistemas o reactores estructurados, que para cada caso, presentan algunas otras ventajas e inconvenientes particulares. Los principales tipos de sistemas estructurados actuales son: monolitos de canales longitudinales, reactores de mallas, reactores de microcanales y espumas. Algunos ejemplos a escala de laboratorio pueden verse en la Figura 1.8.

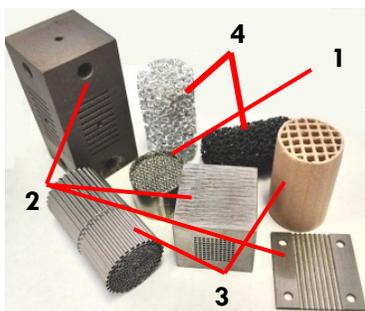


Figura 1.8. Ejemplos de reactores y soportes estructurados: 1) monolito de mallas, 2) bloques y placa de microcanales, 3) monolitos de canales longitudinales (metálico y cerámico), 4) espumas metálica (gris) y cerámica (negra).

Los monolitos son los sistemas estructurados por excelencia. Están constituidos por un conjunto de canales longitudinales rectos y paralelos, normalmente sin interconexión entre ellos. Actualmente existen múltiples diseños y geometrías de los canales de los monolitos (Figura 1.9).

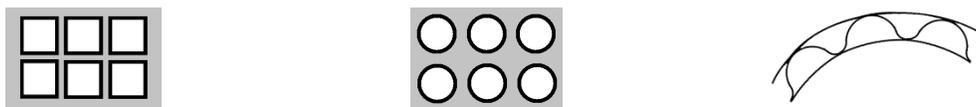


Figura 1.9. Diferentes geometrías de los canales de los reactores estructurados: canales cuadrados (izquierda); canales circulares (centro); canales sinusoidales en un reactor monolítico (derecha).

La geometría de los canales puede ser cuadrada, rectangular, sinusoidal, triangular, circular, etc. Existen diseños con baffles o aberturas en los canales que permiten la interconexión entre ellos, con idea de mejorar la transferencia de masa entre el gas y la superficie de catalizador u obtener diferentes regímenes de flujo (Figura 1.10).

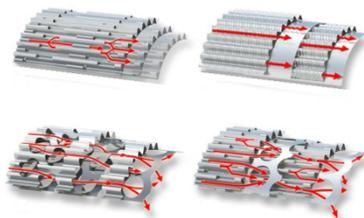


Figura 1.10. Varios diseños comerciales de canales sinusoidales de monolitos metálicos de placas lisas y onduladas para obtener diferentes patrones de flujo, comercializados por Emitec Gmb [119].

Los monolitos suelen estar fabricados en materiales cerámicos o metálicos, dependiendo del proceso. Los sustratos cerámicos son fabricados normalmente por extrusión, mientras que los metálicos pueden ser construidos también mediante extrusión o por enrollado de láminas planas y corrugadas. La diferencia entre estos dos últimos es que los extruidos forman un único bloque interconectado, mientras que en los fabricados con láminas la conexión entre las paredes de los canales es peor y se hace a través de las líneas de contacto entre las placas. El resultado es, normalmente, una peor conductividad térmica efectiva de estos últimos que la observada en los monolitos extruidos [120]. Los

reactores monolíticos se han empleado, entre otros muchos, en procesos como el reformado de metano [121, 122], reacción de WGS, producción y reformado de metanol [123], hidrogenaciones [124], oxidaciones [125], producción de H₂ [126] o en la obtención de peróxido de hidrógeno [127].

Las características principales de los monolitos son el número de canales (densidad de celdas), el diámetro de los canales, la superficie geométrica, la relación superficie/volumen, el espesor de las paredes y la fracción hueca o porosidad (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Características principales de los sustratos monolíticos.

Material	Densidad de celda (cpsi)*	Diámetro hidráulico, D _h (mm)	Superficie/Volumen (cm ² /cm ³)	Espesor pared (μm)	Fracción hueca (ε)
Cerámico	300 – 750	0,95 – 1,66	25 - 35	51 - 270	0,82 - 0,88
Metálico	50 – 1600	0,4 – 1	6 - 43	25 - 110	0,72 - 0,87

*cpsi: celdas por pulgada cuadrada

Todas estas variables son importantes a la hora del diseño de un reactor monolítico en un determinado proceso. El tamaño de los canales puede ir desde varios milímetros hasta diámetros inferiores a 1 mm, en cuyo caso se habla de sistemas microestructurados. La superficie geométrica aumenta al aumentar la densidad de celdas, lo que amplía la superficie de contacto entre el catalizador y el sustrato (mejor transmisión de calor) y entre el gas alimentado y el catalizador (mayor capacidad de procesamiento). Sin embargo, al reducir el tamaño de los canales se reduce también la fracción hueca del monolito, lo que hace que aumente la pérdida de carga a su través.

Cuando el monolito no está formado por paredes continuas sino por un conjunto de mallas apiladas en su interior, se habla de un monolito de mallas. Este tipo de sistemas estructurados se utiliza principalmente en reacciones con cinética rápida, en las que el metal de la malla actúa de catalizador o bien está recubierto de un catalizador activo. Una aplicación típica de los reactores de mallas es para la obtención de ácido nítrico a partir de amoníaco.

Las espumas son materiales altamente porosos ($\epsilon = 0,8 - 0,9$), que teóricamente se pueden considerar formados por canales longitudinales, en este caso abiertos (interconectados) y tortuosos. Los poros de las espumas se agrupan en celdas y la densidad de celdas, al igual que en monolitos,

determina el número y tamaño de los canales de paso del flujo a través de ellas. De nuevo, pueden fabricarse en materiales cerámicos o metálicos, como el acero AISI 316, Fecralloy®, Ni, Cu, Al, etc. [128]. Inicialmente, se utilizaban como filtro de partículas de metales fundidos, sin embargo, debido a su tortuosidad se consigue generar mayor turbulencia, mejorando la transferencia de calor y materia. Esto hace que el patrón de flujo sea similar a un flujo-pistón [129]. A cambio, se obtienen mayores pérdidas de carga que en los reactores de monolitos o de microcanales. Esto, junto con una elevada fracción hueca, relativa baja densidad y resistencia mecánica han hecho que se estudie su aplicación a diferentes procesos catalíticos durante la última década [130].

Aunque los reactores de microcanales suelen constituir en sí mismo un grupo aparte de los catalizadores estructurados, no dejan de serlo ya que comparten la mayor parte de las características que presentan los reactores de monolitos. La diferencia principal entre los reactores monolíticos y los reactores de microcanales es la presencia, en los segundos, de circuitos de intercambio de calor (Figura 1.11) que permiten eliminar el calor de la reacción (o añadir en caso de ser endotérmica). Esto permite crear un amplio espectro de condiciones en las que el sistema puede trabajar, al poder regular el flujo y condiciones de refrigeración, permitiendo alcanzar altas conversiones en condiciones prácticamente isotérmicas.

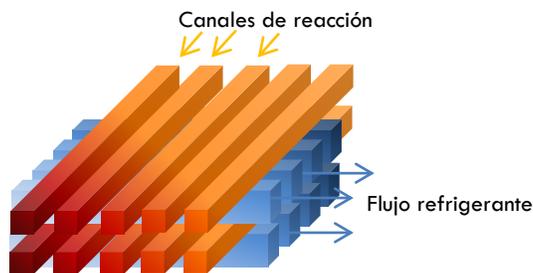


Figura 1.11. Configuración en flujo cruzado de un reactor de microcanales con circuito de reacción y de refrigeración para reacciones exotérmicas.

La ventaja de los reactores de microcanales frente a los monolíticos es la posibilidad de acoplar dos procesos (uno exotérmico y otro endotérmico) en un mismo bloque de reacción. Esto supone un elevado grado de intensificación, al eliminar por un lado una unidad de reacción y los correspondientes intercambiadores de calor de ambas unidades. Por supuesto, esto conlleva un

complejo diseño del reactor, para lo que durante los últimos años herramientas de simulación basadas en CFD (*Computer Fluid-Dynamics*) han demostrado ser muy útiles [123, 130-134].

Un aspecto muy importante en los sistemas estructurados es la fluidodinámica que se desarrolla a través de los canales. Debido al reparto del caudal total entre un elevado número de canales y esencialmente, a su geometría recta el flujo de gas en su interior es laminar. El flujo laminar es un flujo ordenado que necesita cierta distancia (relativa al diámetro del canal) para desarrollarse por completo y que se caracteriza por unas transferencias de masa y calor radiales poco efectivas [135]. Esto contribuye en cierta medida a la mala transmisión de calor radial que caracteriza a los reactores monolíticos. En el caso de los reactores de microcanales, esto es menos crítico ya que la proximidad de los canales de refrigeración permite contrarrestar esta deficiencia mejorando la transferencia de calor entre los canales. Al igual que ocurre con los monolitos, también se han desarrollado sistemas de microcanales con geometrías de los canales diferentes con objeto de conseguir flujos turbulentos. Algunos ejemplos se pueden ver en la Figura 1.12.

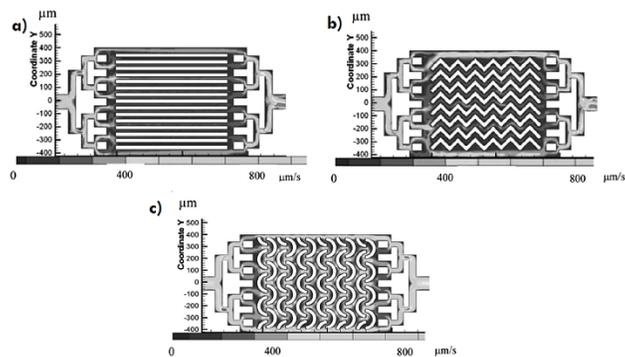


Figura 1.12. Diferentes diseños de reactores de microcanales: a) microcanales rectos; b) configuración en zig-zag; c) configuración “omega”. Extraído de [136].

1.1.4. Aprovechamiento del gas no convencional: microGTL

Los descubrimientos de nuevos yacimientos de gas natural lejos de la costa (*off-shore*) o en zonas de difícil acceso (rocas, fondo del mar) han dirigido la atención hacia el desarrollo de plantas más compactas, móviles incluso, que

permitan extraer estos recursos de manera rentable y eficiente. Debido a la ausencia de un terreno adecuado o a su lejanía respecto a la costa no resulta viable la construcción de una planta ni la de un gasoducto de grandes dimensiones. Además, para yacimientos con poca cantidad de gas almacenado tampoco una gran inversión se podría justificar.

En 2004, la empresa Velocys introdujo el concepto de acoplamiento modular de plantas compactas para llevar a cabo el proceso GTL [137]. Haciendo uso de la tecnología emergente de los reactores de microcanales, se podrían acoplar en un mismo conjunto los tres procesos que lo componen, pero en este caso en plantas de unos pocos metros. Esto es lo que se denomina proceso microGTL. Una de las ideas que se propusieron fue la posibilidad de transportar la planta por tierra o mar, allí donde se fuera a utilizar, hasta completar el procesado de todo el gas posible sin necesidad de las grandes inversiones habituales de las plantas de GTL convencionales (Figura 1.13).

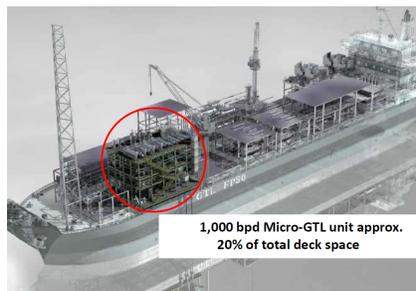


Figura 1.13. Representación simulada de la posición y el espacio ocupado por la planta de microGTL propuesta por Velocys en un barco extractor de gas natural en un campo de gas situado bajo el mar [137].

En este tipo de plantas compactas es necesario maximizar la producción minimizando el volumen del reactor. Ahí es donde actuaría la intensificación del proceso. Únicamente de esta forma pueden resultar viables ya que están diseñados para procesar volúmenes de gas muy inferiores a los que se utilizan en las plantas tradicionales.

1.1.5. Plantas compactas para la SFT

A escala mundial, sólo dos empresas han conseguido construir plantas compactas actualmente en funcionamiento. La primera de estas compañías, la

empresa Velocys Inc., es pionera en la aplicación real de sistemas compactos de microcanales para la SFT. Actualmente, desarrolla 3 grandes proyectos en Estados Unidos [138]:

- Proyecto “ENVIA Energy GTL” para la producción de hidrocarburos a partir de residuos (WTL) en Oklahoma (Estados Unidos).
- Una planta de micro-GTL con una producción de 5,000 bpd en Ashtabula, Ohio (Estados Unidos).
- Proyecto “The Red Rock Biofuels” sobre el proceso BTL en Oregón, (Estados Unidos).

Todas sus plantas se basan en el uso de reactores compactos de microcanales. La gran ventaja de esta empresa es que poseen la patente de un catalizador aparentemente muchos más activo que los convencionales, lo que rentabiliza al máximo el uso de esta tecnología.

Otra empresa también implicada en proyectos con reactores de microcanales es CompactGTL. Actualmente posee junto con Petrobras una planta compacta de demostración en Aracaju (Brasil). En la Figura 1.14 se puede ver una imagen de la instalación, cuya superficie ocupada se reduce a un rectángulo de 20 m x 15 m.



Figura 1.14. Planta compacta comercial de CompactGTL y Petrobras situada en Aracaju (Brasil) [139].

Actualmente CompactGTL se encuentra construyendo una planta modular totalmente compacta en Kazajistán para producir 2.500 barriles de crudo sintético al día.

1.2. Planteamiento de la tesis

1.2.1. Objetivo

El objetivo de esta tesis está dividido en dos niveles. El primero es el estudio del efecto de la porosidad de un soporte de alúmina sobre la actividad y selectividad de un catalizador de Co-Re/ Al_2O_3 para la SFT. El estudio incluye la posibilidad de crear alúminas con tamaños de poro “a medida” por diferentes métodos, para conseguir un soporte efectivo que reduzca las limitaciones difusionales habitualmente observadas en los catalizadores de la SFT utilizados en los lechos fijos.

El segundo nivel incluye la estructuración del catalizador con el soporte óptimo de los probados en la primera etapa de la tesis y el estudio de su comportamiento en la SFT bajo diferentes condiciones de operación. El estudio incluye la estructuración sobre monolitos metálicos de diferente densidad de celda y aleación, con el objeto de estudiar al mismo tiempo el efecto de la porosidad, la densidad de carga catalítica y la conductividad efectiva de los catalizadores estructurados en la SFT.

1.2.2. Estructura de la memoria

La Tesis se ha dividido en 6 capítulos. En este primer capítulo aparece una introducción general, cuyo objetivo es mostrar la información esencial sobre el proceso GTL, en particular sobre la SFT e introducir el concepto de la Intensificación de Procesos que da lugar a la tecnología microGTL y los sistemas estructurados y compactos para la SFT.

El Capítulo 2 describe los procedimientos experimentales, incluyendo la síntesis de las alúminas de diferente porosidad utilizados en este trabajo, así como de las técnicas de caracterización empleadas para las distintas muestras y los ensayos catalíticos realizados.

El Capítulo 3 se centra en los resultados relacionados con la síntesis y caracterización de las diferentes alúminas preparadas, la discusión de los métodos empleados y la selección de los mejores soportes para la preparación de catalizadores para la SFT.

El Capítulo 4 muestra los resultados de la caracterización de los catalizadores en polvo preparados para la SFT y los resultados de actividad en la SFT en un reactor de lecho fijo, atendiendo a las diferencias observadas en función de la porosidad característica de cada uno de los catalizadores utilizados. El capítulo finaliza con la selección del catalizador con porosidad óptima para ser estructurado.

El Capítulo 5 recopila los resultados de la estructuración en monolitos metálicos de los catalizadores finalmente seleccionados en el capítulo 4. Se muestran también los resultados de su caracterización y de reacción, discutiendo los efectos debidos a la porosidad del catalizador, espesor de capa catalítica, masa de catalizador depositada, densidad de celda del monolito y aleación metálica utilizada, entre otros.

Finalmente, el Capítulo 6 recoge las conclusiones generales más importantes de los resultados obtenidos en esta tesis.

1.3. Referencias

1. Centre for Energy Economics Research and Policy, H.-W.U., *BP Statistical Review of World Energy*. Junio 2015.
2. J.R. Rostrup-Nielsen, J.R.A., M. Boudard, *Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, . 1984. 5: p. 3.
3. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J. y Nørskov, J.K., *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. *Advances in Catalysis*. 2002, Academic Press. p. 65-139.
4. Liu, K., Deluga, G.D., Bitsch-Larsen, A., Schmidt, L.D. y cols., *Catalytic Partial Oxidation and Autothermal Reforming*. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. 2009, John Wiley & Sons, Inc. p. 127-155.
5. Pantaleo, G., Parola, V.L., Deganello, F., Singha, R.K. y cols., *Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. 189: p. 233-241.
6. Sabatier, P., Senderens, J. B., *Direct Hydrogenation of Oxides of Carbon in Presence of Various Finely Divided Metals*. *Journal of the Chemical Society*, 1902. 82 (II).
7. A. Mittasch, B., German Patent 293, 787. 1913.
8. Fischer, F., Tropsch, H., *The Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) from Carbon Monoxide and Hydrogen*. *Brennstoff-Chemie*, 1923. 4: p. 276 - 285.
9. Fischer, F., Tropsch, H., *The Synthesis of Petroleum at Atmospheric Pressures from Gasification Products of Coal*. *Brennstoff-Chemie*, 1925. 7: p. 97 - 104.

10. Fischer, F., Tropsch, H., *The Composition of Products Obtained by the Petroleum Synthesis*. Brennstoff-Chemie, 1928. 9: p. 21 - 24.
11. Storch, H.H., Anderson R.B., Hofer J.E., Hawk C.O., Anderson H. C., Golumbic N., *Synthetic Liquid Fuels from Hydrogenation of Carbon Monoxide*. US Department of The Interior. Bureau of Mines. Review of Literature. , 1948. Part 1.
12. Glebova, O., *Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects*. Oxford Institute for Energy Studies, November 2013.
13. Página web oficial de Shell. <http://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/gas-to-liquids.html>. Último acceso: 02-09-2016.
14. Página oficial de Chevron. <https://www.chevron.com/stories/gas-to-liquids>. Último acceso: 02-09-2016.
15. Anderson, R.B., Friedel, R.A., Storch, H.H., *Fischer-tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain*. The Journal of Chemical Physics, 1951. 19 (3): p. 313-319.
16. Puskas, I. y Hurlbut, R.S., *Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products*. Catalysis Today, 2003. 84 (1–2): p. 99-109.
17. Ma, W., Jacobs, G., Das, T.K., Masuku, C.M. y cols., *Fischer–Tropsch Synthesis: Kinetics and Water Effect on Methane Formation over 25%Co/ γ -Al₂O₃ Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53 (6): p. 2157-2166.
18. Coronel-García, M.A., Reyes de la Torre, A.I., Melo-Banda, J.A., Martínez-Salazar, A.L. y cols., *Study of Co, Ru/SBA-15 type materials for Fischer–Tropsch synthesis in fixed bed tubular reactor: I. Effect of the high Ru content on the catalytic activity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40 (48): p. 17264-17271.
19. Iglesia, E., Soled, S.L., Fiato, R.A., y Via, G.H., *Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*. Journal of Catalysis, 1993. 143 (2): p. 345-368.

20. Hosseini, S.A., Taeb, A., Feyzi, F., y Yaripour, F., *Fischer–Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in a CSTR*. *Catalysis Communications*, 2004. 5 (3): p. 137-143.
21. Steynberg A., Dry, M., *Fischer-Tropsch Technology*. *Studies in surface science and catalysis*, 2004. 152.
22. Khodakov, A.Y., Chu, W. y Fongarland, P., *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*. *Chemical Reviews*, 2007. 107 (5): p. 1692-1744.
23. Tsakoumis, N.E., Ronning, M., Borg, O., Rytter, E. y cols., *Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review*. *Catalysis Today*, 2010. 154 (3–4): p. 162-182.
24. Fischer, F., Tropsch, H., *Brennstoff-Chemie*, 1926. 7: p. 97.
25. Craxford, S.R., Rideal, E., *Brennstoff-Chemie*, 1939. 20: p. 263.
26. Brady, R.C. y Pettit, R., *Mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. The chain propagation step*. *Journal of the American Chemical Society*, 1981. 103 (5): p. 1287-1289.
27. Ponec, V. y van Barneveld, W.A., *The Role of Chemisorption of Fischer-Tropsch Synthesis*. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1979. 18 (4): p. 268-271.
28. Trimm, D.L. y Dry, M.E., *Chemical Engineering and Catalysis Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*. *Applied Catalysis A: General*, 1996. 138 (2): p. 319-344.
29. Schulz, H., Erich, E., Gorre, H., y van Steen, E., *Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system*. *Catalysis Letters*, 1990. 7 (1): p. 157-167.

30. Quyoun, R., Berdini, V., Turner, M.L., Long, H.C. y cols., *Mechanistic Studies of Methylene Chain Propagation in the Fischer–Tropsch Synthesis*. *Journal of Catalysis*, 1998. 173 (2): p. 355-365.
31. van Dijk, H., Hoebink, J. y Schouten, J.C., *A Mechanistic Study of the Fischer–Tropsch Synthesis Using Transient Isotopic Tracing. Part-1: Model Identification and Discrimination*. *Topics in Catalysis*, 2003. 26 (1): p. 111-119.
32. Maitlis, P.M., Quyoun, R., Long, H.C., y Turner, M.L., *Towards a chemical understanding of the Fischer–Tropsch reaction: alkene formation*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. 186 (1–2): p. 363-374.
33. Storch, H.H., Golumbic, N., Anderson, R.B. *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*. John Wiley & Sons, New York, 1951.
34. Pichler, H. y Schulz, H., *Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂*. *Chemie Ingenieur Technik*, 1970. 42 (18): p. 1162-1174.
35. Sternberg, A., Wender, J. *Proceedings International Conference on Coordination Chemistry*. The Chemical Society, London, 1959. 53.
36. Roginski, S., *Proceedings 3rd Congress on Catalysis*. Amsterdam, 1965: p. 939.
37. Claeys, M. y van Steen, E., *Fischer-Tropsch Technology. Chapter 8 - Basic studies*. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004, Elsevier. p. 601-680.
38. Ribeiro, F.H., Schach Von Wittenau, A.E., Bartholomew, C.H., y Somorjai, G.A., *Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis*. *Catalysis Reviews*, 1997. 39 (1-2): p. 49-76.
39. Zennaro, R., Tagliabue, M. y Bartholomew, C.H., *Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt*. *Catalysis Today*, 2000. 58 (4): p. 309-319.

40. Yates, I.C. y Satterfield, C.N., *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*. Energy & Fuels, 1991. 5 (1): p. 168-173.
41. Iglesia, E., Reyes, S.C. y Madon, R.J., *Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis*. Journal of Catalysis, 1991. 129 (1): p. 238-256.
42. Peluso, E., Galarraga, C. y de Lasa, H., *Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis: Intrinsic reaction kinetics*. Chemical Engineering Science, 2001. 56 (4): p. 1239-1245.
43. Sarup, B. y Wojciechowski, B.W., *Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989. 67 (1): p. 62-74.
44. Keyser, M.J., Everson, R.C. y Espinoza, R.L., *Fischer-Tropsch Kinetic Studies with Cobalt-Manganese Oxide Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. 39 (1): p. 48-54.
45. Huber, G.W., Butala, S.J.M., Lee, M.L., y Bartholomew, C.H., *Gd promotion of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Catalysis Letters, 2001. 74 (1): p. 45-48.
46. Eliason, S.A. Bartholomew, C.H., *Reaction and Deactivation Kinetics for Fischer-Tropsch Synthesis on Unpromoted and Potassium-promoted Iron Catalysts*. Applied Catalysis A : General, 1999. 186: p. 229-243.
47. van der Laan, G.P. y Beenackers, A., *Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2000. 193 (1-2): p. 39-53.
48. Zimmerman, W.H. y Bukur, D.B., *Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990. 68 (2): p. 292-301.
49. Deckwer, W.-D., Kokuun, R., Sanders, E., Ledakowicz, S., *Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on suspended Fe/K catalyst - Rate inhibition by*

- CO₂ and H₂O. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1986. 25 (3): p. 643-649.
50. Ledakowicz, S., Nettelhoff, H., Kokuun, R., Deckwer, W.D., *Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium-promoted iron catalyst*. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 1985. 24 (4): p. 1043-1049.
51. Atwood, H.E., Bennett, C.O., *Industrial Engineering Chemical Process Design Development*, 1979. 18 p. 1163.
52. Jacobs, G., Das, T.K., Zhang, Y., Li, J. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. 233 (1-2): p. 263-281.
53. Reinikainen, M., Niemela, M.K., Kakuta, N., y Suhonen, S., *Characterisation and activity evaluation of silica supported cobalt and ruthenium catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 174 (1-2): p. 61-75.
54. Girardon, J.S., Constant-Griboval, A., Gengembre, L., Chernavskii, P.A. y cols., *Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalysts*. *Catalysis Today*, 2005. 106 (1-4): p. 161-165.
55. Schanke, D., Vada, S., Blekkan, E.A., Hilmen, A.M. y cols., *Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1995. 156 (1): p. 85-95.
56. Okabe, K., Li, X., Wei, M., y Arakawa, H., *Fischer-Tropsch synthesis over Co-SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method*. *Catalysis Today*, 2004. 89 (4): p. 431-438.
57. Cook, K.M., Poudyal, S., Miller, J.T., Bartholomew, C.H. y cols., *Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 449: p. 69-80.

58. Borg, O., Hammer, N., Eri, S., Lindvag, O.A. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes*. *Catalysis Today*, 2009. 142 (1-2): p. 70-77.
59. Jacobs, G., Chaney, J.A., Patterson, P.M., Das, T.K. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis: study of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS/XANES of Co K and Re LIII edges and XPS*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 264 (2): p. 203-212.
60. Sexton, B.A., Hughes, A.E. y Turney, T.W., *An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1986. 97 (2): p. 390-406.
61. Jacobs, G., Chaney, J.A., Patterson, P.M., Das, T.K. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis: study of the promotion of Pt on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS of Co K and Pt LIII edges and XPS*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2004. 11 (5): p. 414-422.
62. Hilmen, A.M., Schanke, D. y Holmen, A., *TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. *Catalysis Letters*, 1996. 38 (3): p. 143-147.
63. Ronning, M., Nicholson, D.G. y Holmen, A., *In situ EXAFS study of the bimetallic interaction in a rhenium-promoted alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalyst*. *Catalysis Letters*, 2001. 72 (3): p. 141-146.
64. Xu, D., Li, W., Duan, H., Ge, Q. y cols., *Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru*. *Catalysis Letters*, 2005. 102 (3): p. 229-235.
65. Jermwongratanachai, T., Jacobs, G., Ma, W., Shafer, W.D. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. 464–465: p. 165-180.
66. Nabaho, D., Niemantsverdriet, J.W., Claeys, M., y van Steen, E., *Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum*

- as a promoter for cobalt–alumina catalysts. *Catalysis Today*, 2016. 261: p. 17-27.
67. Guzzi, L., Bazin, D., Kovács, I., Borkó, L. y cols., *Structure of Pt–Co/Al₂O₃ and Pt–Co/NaY Bimetallic Catalysts: Characterization by In Situ EXAFS, TPR, XPS and by Activity in Co (Carbon Monoxide) Hydrogenation*. *Topics in Catalysis*, 2002. 20 (1): p. 129-139.
68. Noronha, F.B., Schmal, M., Fréty, R., Bergeret, G. y cols., *Evidence of Alloy Formation during the Activation of Graphite-Supported Palladium-Cobalt Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1999. 186 (1): p. 20-30.
69. Mierzwa, B., Kaszkur, Z., Moraweck, B., y Pielaszek, J., *In situ EXAFS study of the alloy catalyst Pd-Co (50%/50%)/SiO₂*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999. 286 (1–2): p. 93-97.
70. Bardi, U., Beard, B.C. y Ross, P.N., *CO chemisorption on the [111] and [100] oriented single crystal surfaces of the alloy CoPt₃*. *Journal of Catalysis*, 1990. 124 (1): p. 22-29.
71. Enache, D.I., Rebours, B., Roy-Auberger, M., y Revel, R., *In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2002. 205 (2): p. 346-353.
72. All, S., Chen, B. y Goodwin, J.G., *Zr Promotion of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis*. *Journal of Catalysis*, 1995. 157 (1): p. 35-41.
73. Oukaci, R., Singleton, A.H. y Goodwin Jr, J.G., *Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. 186 (1–2): p. 129-144.
74. Xiong, H., Zhang, Y., Liew, K., y Li, J., *Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer–Tropsch synthesis*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. 231 (1–2): p. 145-151.
75. Rohr, F., Lindvag, O.A., Holmen, A., y Blekkan, E.A., *Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on zirconia-modified alumina*. *Catalysis Today*, 2000. 58 (4): p. 247-254.

76. Feller, A., Claeys, M. y Steen, E.v., *Cobalt Cluster Effects in Zirconium Promoted Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1999. 185 (1): p. 120-130.
77. Moradi, G.R., Basir, M.M., Taeb, A., y Kiennemann, A., *Promotion of Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalysts with zirconium*. *Catalysis Communications*, 2003. 4 (1): p. 27-32.
78. Li, C., Wang, P., Ying, W., y Fang, D., *Co-Ru/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified With ZrO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis*. *Petroleum Science and Technology*, 2011. 29 (15): p. 1546-1554.
79. Jongsomjit, B., Panpranot, J. y Goodwin Jr, J.G., *Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/ γ -Al₂O₃ catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2003. 215 (1): p. 66-77.
80. Ledford, J.S., Houalla, M., Proctor, A., Hercules, D.M. y cols., *Influence of lanthanum on the surface structure and carbon monoxide hydrogenation activity of supported cobalt catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989. 93 (18): p. 6770-6777.
81. Haddad, G.J., Chen, B. y Goodwin, J.J.G., *Characterization of La³⁺-promoted Co/SiO₂ Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1996. 160 (1): p. 43-51.
82. Feltes, T.E., Espinosa-Alonso, L., Smit, E.d., D'Souza, L. y cols., *Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2010. 270 (1): p. 95-102.
83. Dinse, A., Aigner, M., Ulbrich, M., Johnson, G.R. y cols., *Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis*. *Journal of Catalysis*, 2012. 288: p. 104-114.
84. Morales, F., de Smit, E., de Groot, F.M.F., Visser, T. y cols., *Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2007. 246 (1): p. 91-99.

85. Morales, F., de Groot, F.M.F., Glatzel, P., Kleimenov, E. y cols., *In Situ X-ray Absorption of Co/Mn/TiO₂ Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. 108 (41): p. 16201-16207.
86. Duvenhage, D.J. y Coville, N.J., *Effect of K, Mn and Cr on the Fischer–Tropsch Activity of Fe:Co/TiO₂ Catalysts*. Catalysis Letters, 2005. 104 (3): p. 129-133.
87. Bezemer, G.L., Radstake, P.B., Falke, U., Oosterbeek, H. y cols., *Investigation of promoter effects of manganese oxide on carbon nanofiber-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. Journal of Catalysis, 2006. 237 (1): p. 152-161.
88. Martínez, A., López, C., Márquez, F., y Díaz I., *Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters*. Journal of Catalysis, 2003. 220 (2): p. 486-499.
89. Guerrero-Ruiz, A., Sepúlveda-Escribano, A. y Rodríguez-Ramos, I., *Carbon monoxide hydrogenation over carbon supported cobalt or ruthenium catalysts. promoting effects of magnesium, vanadium and cerium oxides*. Applied Catalysis A: General, 1994. 120 (1): p. 71-83.
90. Wang, T., Ding, Y., Xiong, J., Yan, L. y cols., *Effect of Vanadium Promotion on Activated Carbon-Supported Cobalt Catalysts in Fischer–Tropsch Synthesis*. Catalysis Letters, 2006. 107 (1): p. 47-52.
91. Huffman, G.P., Shah, N., Zhao, J.M., Huggins, F.E. y cols., *In-Situ XAFS Investigation of K-Promoted Co Catalysts*. Journal of Catalysis, 1995. 151 (1): p. 17-25.
92. Chen, L., Song, G., Fu, Y., y Shen, J., *The effects of promoters of K and Zr on the mesoporous carbon supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 368 (1): p. 456-461.

93. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., y Hirata, S., *Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition*. Applied Catalysis A: General, 2015. 494: p. 1-11.
94. Bessell, S., *Support effects in cobalt-based Fischer-Tropsch catalysis*. Applied Catalysis A: General, 1993. 96 (2): p. 253-268.
95. Niemela, M.K., Backman, L., Krause, A.O.I., y Vaara, T., *The activity of the Co/SiO₂ catalyst in relation to pretreatment*. Applied Catalysis A: General, 1997. 156 (2): p. 319-334.
96. Haller, G.L. y Resasco, D.E., *Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides*. Advances in Catalysis. 1989, Academic Press. p. 173-235.
97. Jongsomjit, B., Sakdamnusun, C. y Praserttham, P., *Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2005. 89 (2-3): p. 395-401.
98. Bezemer, G.L., Bitter, J.H., Kuipers, H.P.C.E., Oosterbeek, H. y cols., *Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2006. 128 (12): p. 3956-3964.
99. Moodley, D.J., van de Loosdrecht, J., Saib, A.M., Overett, M.J. y cols., *Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions*. Applied Catalysis A: General, 2009. 354 (1-2): p. 102-110.
100. Saib, A.M., Moodley, D.J., Ciobica, I.M., Hauman, M.M. y cols., *Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Catalysis Today, 2010. 154 (3-4): p. 271-282.
101. Iglesia, E., *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1997. 161: p. 59-78.

102. van Berge, P.J., van de Loosdrecht, J., Barradas, S., y van der Kraan, A.M., *Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism*. *Catalysis Today*, 2000. 58 (4): p. 321-334.
103. van de Loosdrecht, J., Balzhinimaev, B., Dalmon, J.A., Niemantsverdriet, J.W. y cols., *Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?* *Catalysis Today*, 2007. 123 (1–4): p. 293-302.
104. Bezemer, G.L., Remans, T.J., van Bavel, A.P., y Dugulan, A.I., *Direct Evidence of Water-Assisted Sintering of Cobalt on Carbon Nanofiber Catalysts during Simulated Fischer–Tropsch Conditions Revealed with in Situ Mössbauer Spectroscopy*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132 (25): p. 8540-8541.
105. Bian, G.-Z., Fujishita, N., Mochizuki, T., Ning, W.-S. y cols., *Investigations on the structural changes of two Co/SiO₂ catalysts by performing Fischer–Tropsch synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 252 (2): p. 251-260.
106. Das, T.K., Jacobs, G., Patterson, P.M., Conner, W.A. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts*. *Fuel*, 2003. 82 (7): p. 805-815.
107. Kiss, G., Kliewer, C.E., DeMartin, G.J., Culross, C.C. y cols., *Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis*. *Journal of Catalysis*, 2003. 217 (1): p. 127-140.
108. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 212 (1–2): p. 17-60.
109. Bartholomew, C.H. y Bowman, R.M., *Sulfur poisoning of cobalt and iron Fischer-Tropsch catalysts*. *Applied Catalysis*, 1985. 15 (1): p. 59-67.
110. Visconti, C.G., Lietti, L., Forzatti, P., y Zennaro, R., *Fischer–Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al₂O₃ catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. 330: p. 49-56.
111. J. Inga, P.K., S. Leviness, WO 2005/071044. 2005.

112. S.C. Leviness, C.J.M., W.C. Behrmann, S.J. Hsia, D.R. Neskora, US 6,284,807 B1. 2001.
113. Vuuren, D.S.v., *Fischer-Tropsch Synthesis in slurry reactors. Summary and analysis of state of the art*. CSIR Report CENG 432, 1982.
114. Krishna, R. y Sie, S.T., *Design and scale-up of the Fischer-Tropsch bubble column slurry reactor*. Fuel Processing Technology, 2000. 64 (1-3): p. 73-105.
115. Dry, M.E., *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*. Catalysis Today, 2002. 71 (3-4): p. 227-241.
116. Van Gerven, T. y Stankiewicz, A., *Structure, Energy, Synergy, Time—The Fundamentals of Process Intensification*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48 (5): p. 2465-2474.
117. Reay D., R.C., Harvey A. (Editores), *Process Intensification. Chapter 8 - Application areas – petrochemicals and fine chemicals*. 2008, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 223-263.
118. Baldea, M., *From process integration to process intensification*. Computers & Chemical Engineering, 2015. 81: p. 104-114.
119. Página web oficial de Emitec Gmb., <http://www.emitec.com/en/technology/catalyst-substrates/structured-foils/>. Último acceso: 02-09-2016.
120. Visconti, C.G., Tronconi, E., Groppi, G., Lietti, L. y cols., *Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer-Tropsch synthesis in tubular reactors*. Chemical Engineering Journal, 2011. 171 (3): p. 1294-1307.
121. Palma, V., Miccio, M., Ricca, A., Meloni, E. y cols., *Monolithic catalysts for methane steam reforming intensification: Experimental and numerical investigations*. Fuel, 2014. 138: p. 80-90.
122. Soloviev, S.O., Kapran, A.Y., Orlyk, S.N., y Gubareni, E.V., *Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al₂O₃-based catalysts*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011. 20 (2): p. 184-190.

123. Sanz, O., Velasco, I., Reyero, I., Legorburu, I. y cols., *Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanol steam reforming*. *Catalysis Today*, 2016. 273: p. 131-139.
124. Liu, G., Yu, L., Zhu, Y., Guo, X. y cols., *Pd confined in grass-like graphene layers on monolithic cordierite as the catalyst for hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015. 36 (2): p. 148-152.
125. Rodríguez, M.L. y Cadús, L.E., *Mass transfer limitations in a monolithic reactor for the catalytic oxidation of ethanol*. *Chemical Engineering Science*, 2016. 143: p. 305-313.
126. Figen, H.E. y Baykara, S.Z., *Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40 (24): p. 7439-7451.
127. Edvinsson Albers, R., Nyström, M., Siverstrom, M., Sellin, A. y cols., *Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation*. *Catalysis Today*, 2001. 69 (1-4): p. 247-252.
128. Tronconi, E., Groppi, G. y Visconti, C.G., *Structured catalysts for non-adiabatic applications*. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014. 5: p. 55-67.
129. Saeidi, S., Nikoo Maryam, K., Mirvakili, A., Bahrani, S. y cols., *Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective*. *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. p. 209.
130. Delparish, A. y Avci, A.K., *Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas*. *Fuel Processing Technology*, 2016. 151: p. 72-100.
131. Uriz, I., Arzamendi, G., Diéguez, P.M., Echave, F.J. y cols., *CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 238: p. 37-44.

132. Arzamendi, G., Diéguez, P.M., Montes, M., Centeno, M.A. y cols., *Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study*. *Catalysis Today*, 2009. 143 (1–2): p. 25-31.
133. Shin, D.-Y., Ha, K.-S., Park, M.-J., Kwak, G. y cols., *CFD modeling of a modular reactor for the Fischer–Tropsch synthesis: Effectiveness of a micro-scale cross-current cooling channel*. *Fuel*, 2015. 158: p. 826-834.
134. Park, S., Jung, I., Lee, U., Na, J. y cols., *Design and modeling of large-scale cross-current multichannel Fischer–Tropsch reactor using channel decomposition and cell-coupling method*. *Chemical Engineering Science*, 2015. 134: p. 448-456.
135. J. A. Moulijn, A.S., F. Kapteijn, *The Potential of Structured Reactores for Process Intensification*. *chemistry for sustainable development*. 2003. 11: p. 3 - 9.
136. Yu, L., Nassar, R., Fang, J., Kuila, D. y cols., *Investigation of a novel microreactor for enhancing mixing and conversion*. *Chemical Engineering Communications*, 2008. 195 (7): p. 745-757.
137. Brophy, J., *Modular Gas-to-Liquids Technology*. 10th PIN Meeting, Heriot-Watt University, Edinburgh, June 3, 2004.
138. Página web oficial de Velocys, <http://www.velocys.com/>. Último acceso: 02-09-2016.
139. Página web oficial de CompactGTL, <http://www.compactgtl.com/technology/petrobas/>. Último acceso: 09-09-2016.

Capítulo 2.

Sección experimental

Capítulo 2. Sección experimental

Índice

2.1. Introducción	63
2.2. Preparación de las muestras	63
2.2.1. Soportes para la SFT	63
2.2.1.1. Soportes comerciales de alúmina utilizados	63
2.2.1.2. Soportes de alúmina sintetizados	64
a) Síntesis de alúmina a partir de un agente plantilla	64
b) Síntesis de alúmina a partir de alcóxidos de aluminio	65
2.2.1.3. Modificación de un soporte comercial para la creación de una alúmina macro-mesoporosa.	66
2.3. Preparación de catalizadores para la SFT	69
2.4. Sustratos estructurados metálicos	71
2.4.1. Introducción	71
2.4.2. Tipos de monolito de canales longitudinales y su fabricación.	73
a) Tipos de monolito de canales longitudinales	73
b) Preparación de los monolitos metálicos de Fecralloy® y aluminio	74
c) Pretratamiento de los monolitos	77
2.5. Recubrimiento de sustratos estructurados	78
2.6. Caracterización de las muestras	80
2.6.1. Introducción	80
2.6.2. Fisisorción de N ₂	80
2.6.3. Porosimetría de intrusión de Hg	82
2.6.4. Adsorción química o quimisorción de H ₂	83
2.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM y FE-SEM)	86
2.6.6. Reducción a temperatura programada (TPR)	87

2.6.7. Medida del tamaño de partícula por Difracción de Láser	88
2.6.8. Potencial Z	89
2.6.9. Difracción de Rayos X (DRX)	92
2.6.10. Análisis elemental	95
2.6.11. Viscosidad	95
2.6.12. Contenido metálico por ICP	96
2.6.13. Densidad del sólido	96
2.6.14. Test de adherencia	97
2.7. Medida de la actividad catalítica	98
2.7.1. Descripción general de la instalación	98
2.7.2. Zona de reacción	99
2.7.2.1. Equipo de reacción y tipos de reactores	99
2.7.2.2. Protocolo de puesta en marcha y condiciones de reacción	105
2.7.3. Zona de análisis de los productos	107
2.7.3.1. Análisis de gases	107
2.7.3.2. Análisis de líquidos y ceras	108
2.8. Referencias	109

2.1. Introducción

En esta sección se presentan los diferentes procedimientos que se utilizaron para preparar cada uno de los componentes que conforman finalmente los catalizadores para la SFT de esta tesis.

En primer lugar, se presentan los soportes de Al_2O_3 utilizados, tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio; estos últimos junto con sus correspondientes métodos de síntesis. A partir de estos soportes se prepararon los catalizadores para la SFT, que aparecen descritos en segundo lugar.

Posteriormente, se describen también las diferentes características de los sustratos metálicos utilizados (aleaciones, montaje de monolitos, tratamiento, etc.) así como el procedimiento de incorporación del catalizador a dichas estructuras metálicas, en este caso mediante recubrimiento por inmersión o *washcoating*.

Tras conocer los soportes, el método de síntesis de los catalizadores, los sustratos metálicos utilizados y su recubrimiento, se describen las principales técnicas de caracterización físico-químicas utilizadas para estudiar la estructura porosa de los soportes, la distribución de las fases activas o la calidad del recubrimiento, entre otras propiedades.

Finalmente, se describe el montaje experimental con el que se realizaron las pruebas catalíticas. Se ha dividido dicha instalación en dos zonas: la zona de reacción y la zona de análisis de productos. Ambas aparecen explicadas en sus correspondientes subapartados, en los que se describen entre otras cosas los reactores, el protocolo de lanzamiento de las reacciones y los métodos de análisis de los productos de la SFT.

2.2. Preparación de las muestras

2.2.1. Soportes para la SFT

2.2.1.1. Soportes comerciales de alúmina utilizados

La primera parte de esta tesis consistió en la selección de unos soportes de partida. Se eligió la alúmina como material de soporte catalítico. En el

laboratorio se disponía de una amplia variedad de alúminas comerciales de las cuales se seleccionaron tres:

1. Alúmina Spheralite SCS 505 de Procatalyse (Spheralite)
2. Alúmina Catalox® HTa-101 de Sasol (HTa 101)
3. Alúmina FA100 de Cabot (Cabot)

Estos soportes son todos de tipo γ - Al_2O_3 variando entre sí la superficie específica y el diámetro medio de poro, aparte por supuesto del correspondiente método de síntesis por el cual fueron fabricados industrialmente. Todos los soportes comerciales fueron utilizados sin necesidad de realizar ningún tipo previo de activación térmica. En el caso de la alúmina Spheralite, al ser comercializada en partículas de varios milímetros de diámetro, fue necesario molerla 5 minutos en un molino de discos y posteriormente, 30 minutos en un molino de bolas planetario a 450 rpm (Retsch PM100, 35 bolas de ágata de 9 mm de diámetro, vaso de ágata de 250 mL). De esta forma se obtuvo un polvo fino de alúmina, de tamaño similar al que presentaban las otras dos muestras comerciales ($D_{4,3} = 9 \mu\text{m}$). Puesto que la alúmina Spheralite es el soporte con el que el grupo tiene la mayor experiencia en la preparación de catalizadores, esta fue elegida como soporte de referencia.

2.2.1.2. Soportes de alúmina sintetizados

Aparte de los soportes comerciales indicados en el apartado anterior, se sintetizó una serie de γ -alúminas con mesoporosidad controlada. Para ello se utilizaron dos técnicas de preparación diferentes. La primera de ellas, habitual en la síntesis de sólidos mesoporos ordenados (SMO), se basó en el uso de un agente plantilla como director de la estructura porosa. El otro método se fundamentó en una síntesis sencilla a partir de alcóxidos de aluminio en un medio acuoso muy concreto, que se describirá en los subsiguientes apartados.

a) Síntesis de alúmina a partir de un agente plantilla

Para la síntesis de este tipo de alúmina se eligió como agente director de la estructura (ADE) un copolímero tribloque comercial, el $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ (PEO: óxido de polietileno; PPO: óxido de polipropileno) conocido normalmente

por su nombre comercial: Pluronic® P123 (Sigma-Aldrich). Se trata de un surfactante no iónico utilizado habitualmente en la síntesis de SMOs, como la SBA-15 [1-4].

Como precursor de alúmina se utilizó $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Disperal®, Sasol). Se utilizaron dos relaciones $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Pluronic}^\circledast \text{ P123}$ en peso diferentes: 0,53 y 2,7. De esta forma las alúminas sintetizadas se denominaron $A_{P0,5}$ y $A_{P2,7}$, respectivamente.

La síntesis de estas alúminas se basó en el procedimiento propuesto por Liu y cols. [5]. En una síntesis habitual, se añadieron 31 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en un vaso de precipitados junto con 334 mL H_2O destilada. El recipiente se introdujo en el interior de un baño de agua para una mejor distribución del calor. El baño se calentó hasta que la mezcla alcanzó 80 °C, bajo agitación mecánica (varilla agitadora). Una vez alcanzada esa temperatura se añadieron 35 mL de HNO_3 (65 %) y se mantuvo en agitación durante 4 h.

A lo largo de las 4 h la suspensión se volvió cada vez más viscosa, por lo que se aumentó la velocidad de agitación para conseguir un buen mezclado, evitando así que parte de la mezcla se quedara estancada en las paredes del recipiente.

Tras este período de tiempo, se añadió la cantidad correspondiente de Pluronic® P123, según la alúmina que se preparó ($A_{P0,5}$ ó $A_{P2,7}$) y se mantuvo la mezcla durante 3 h en agitación elevada. Se obtuvo así una masa mucho más viscosa, con aspecto de gel, que se secó durante una noche en estufa a 110 °C. Al día siguiente se calcinó a 500 °C durante 4 h, con rampa de 1 °C/min y finalmente, se trituroó en un molino de bolas planetario a 450 rpm durante 5 minutos.

b) Síntesis de alúmina a partir de alcóxidos de aluminio

Bartholomew y cols. [6-8] presentaron recientemente una nueva ruta de síntesis de alúminas, a partir de alcóxidos de aluminio, utilizando un medio con defecto de agua, entendiendo esto como un medio con el agua estequiométrica necesaria y sin disolvente para los reactivos. Con base en esta nueva estrategia de síntesis, se prepararon dos alúminas con una relación molar alcóxido/agua de 0,2. Se utilizaron dos alcóxidos de alúmina diferentes: sec-butóxido e isopropóxido de aluminio (Fluka). Las correspondientes alúminas obtenidas se denominaron A_{ASEC} y A_{AISO} . Es importante destacar que este procedimiento no

utiliza ningún agente director de la estructura, lo que lo diferencia del explicado en el apartado anterior.

En una síntesis habitual, se mezclaron en un vaso de precipitados 100 g del alcóxido de aluminio con la correspondiente cantidad de agua destilada para cada caso y se sometieron a una agitación mecánica intensa. En pocos segundos, la mezcla se convirtió en un sólido blanquecino con aspecto de nieve. Posteriormente, el sólido se calcinó directamente en aire a 700 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 2,33 °C/min. El aspecto final de una de las alúminas se puede ver en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Imagen del aspecto final de la alúmina A_{ASEC}.

2.2.1.3. Modificación de un soporte comercial para la creación de una alúmina meso-macroporosa.

La idea general de esta estrategia fue preparar una suspensión acuosa de una alúmina preformada, junto con un agente generador de poro (AGP) adecuado y partículas de alúmina coloidal. De esta forma, evaporando parte del medio dispersante y por posterior secado y calcinación se obtendría el sólido final deseado. Éste sólido mantendría su mesoporosidad intrínseca y una macroporosidad añadida como resultado de este proceso.

Se seleccionaron los siguientes materiales:

— Alúmina preformada comercial:

- Alúmina mesoporosa Spheralite SCS 505 (Procatalyse)

— Agentes generadores de poros:

- Partículas de negro de humo (Carbon Black pearls 2000 GP-3848, de Cabot)
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (Baytubes® C70-P, de Bayer).

— Alúmina coloidal:

- Dispersión acuosa AL20 al 20 % (p/p) estabilizada a pH 4 (Nyacol Nano Technologies, Inc)

Para el desarrollo de esta técnica de preparación de soportes meso-macroporosos se realizó una serie de estudios para conocer la influencia de ciertas variables en dicha preparación. El resultado de estos estudios fue la preparación optimizada de este tipo de soportes. Por otro lado, también se estudiaron algunas variables relacionadas con la estabilidad de la estructura porosa una vez sintetizado el sólido. Las muestras obtenidas en cada estudio se caracterizaron mediante fisisorción de N₂ y porosimetría de mercurio.

— **Variables estudiadas en la optimización de la preparación:**

1. Efecto de la relación alúmina comercial/AGP

Se probaron relaciones en peso de alúmina comercial/AGP de 1:3, 1:1 y 3:1, tanto para negro de humo como para nanotubos de carbono. En todos los casos se mantuvo una proporción de alúmina comercial/alúmina coloidal de 9,5 en peso.

2. Efecto de la relación alúmina comercial/alúmina coloidal

Para este caso, se eligió una relación de alúmina comercial/AGP de 1:1 (p/p) y se varió la relación alúmina comercial/alúmina coloidal entre 9,5 y 19 (p/p).

3. Efecto del método de dispersión de los materiales

Se seleccionaron una relación alúmina comercial/AGP de 1:1 (p/p) y de alúmina comercial/alúmina coloidal de 9,5 (p/p). Las muestras se prepararon mediante tres técnicas de mezclado diferentes:

1. Con agitación magnética durante 24 h
2. Ultrasonidos durante 30 min (Bandelin Sonorex Digitex) junto con agitación magnética durante 24 h
3. Mezcla en un molino planetario de bolas (30 minutos, 450 rpm) y posteriormente, agitación magnética durante 24 h

4. Efecto de la redispersión del sólido en agua

Se redispersaron las alúminas modificadas en agua destilada y se ajustó a pH 4. Posteriormente, se secó durante 2 días a 60 °C y se calcinó a 350 °C durante 6 h, con una rampa de 1 °C/min.

5. Efecto del tamaño de partícula del AGP

Se molieron los nanotubos de carbono C70-P en un molino de bolas planetario durante 30 min a 450 rpm. Se comparó la porosidad del sólido obtenido usando el C70-P molido y sin moler.

Síntesis optimizada del soporte modificado

Una vez estudiadas las diferentes variables que influyen principalmente en la preparación del soporte modificado, se fijó un método de síntesis que se aplicó a los dos AGP utilizados, dando lugar a los soportes A_{BC} y A_{C70} , según fueran utilizados el negro de humo o los nanotubos de carbono, respectivamente. El método de preparación optimizado se describe a continuación.

Se mezclaron en un bote de vidrio con tapón roscado 50 g de alúmina comercial Spheralite junto con 26,31 g de dispersión de alúmina coloidal (AL20) y 16,61 g de AGP. Se añadieron 625 mL de agua destilada y se ajustó el pH de la suspensión a un valor de 4 con HNO_3 65 %.

La suspensión se mantuvo en agitación magnética durante 30 min y después se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 10 min (Bandelin Sonorex Digitex), durante los cuales el bote se extraía y se agitaba periódicamente para evitar la sedimentación de los sólidos en el fondo. Esto se realizó sucesivamente cada hora, a lo largo de 6 horas cada día, manteniendo la suspensión en agitación magnética entre períodos. De esta forma, después de tres días realizando este proceso de agitación magnética junto con ultrasonidos se consiguió una pasta negra homogénea que se secó a 120 °C durante 2 días

y después se calcinó en aire a 600 - 700 °C durante 6 h con una rampa de 1 °C/min.

2.3. Preparación de catalizadores para la SFT

Los catalizadores de esta tesis fueron preparados en todos los casos a través de una metodología desarrollada por nuestro grupo en investigaciones anteriores [9]. La ruta de síntesis consistió en preparar una suspensión acuosa conteniendo todo lo necesario (soporte, sales precursoras de los metales activos, promotores y aditivos) para que dicha suspensión pudiera ser utilizada indistintamente como catalizador en polvo, tras su secado y posterior calcinación, o bien se emplease directamente para el recubrimiento de los sustratos metálicos, obteniendo de esta forma el catalizador estructurado. Esta estrategia de síntesis se denominó método del “Todo en Uno”.

El contenido de una suspensión incluye:

- Soporte de alúmina
- Sal de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich)
- Sal de Renio (Re_2O_7 99% pureza; Alfa Aesar)
- Alúmina coloidal (AL20, dispersión estabilizada a pH 4 del 20 % p/p; Nyacol Nano Technologies, Inc.)
- Agua destilada

El método de preparación y las cantidades de cada componente fueron las mismas para todos los catalizadores. En una preparación habitual, se pesaron 19,75 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,13 g de Re_2O_7 . Los sólidos anteriores se introdujeron en un bote de vidrio con tapa roscada y se añadió una pequeña cantidad de agua destilada para disolver las dos sales (20 mL). La disolución se mantuvo continuamente en agitación magnética a temperatura ambiente. Posteriormente, se pesaron 15,11 g de la alúmina correspondiente. La adición de la alúmina se realizó lentamente sobre la disolución de las sales precursoras, añadiéndose el resto de agua destilada necesaria para la suspensión (57 mL). Finalmente, se añadieron 3,98 g de la dispersión AL20, que se adicionaron mediante un cuentagotas a la suspensión. Una vez añadidos todos los sólidos se ajustó el pH del medio a un valor de 4 con la mínima cantidad necesaria de HNO_3 al 65% (p/p) y se introdujo la suspensión en un baño de ultrasonidos

durante 10 min (Bandelin Sonorex Digitex). Durante este tiempo, el bote que contiene la suspensión se agitó periódicamente de manera manual para evitar la sedimentación de los sólidos en el fondo del recipiente. El último paso, consistió en dejar la suspensión en agitación orbital (Heidolph Reax 20, velocidad 5 rpm) durante 24 h. Pasado ese tiempo, se comprobó si el pH se mantenía en un valor de 4, reajustándolo en caso necesario. Finalmente, se midió la viscosidad de la suspensión (AR1500_{ex}, TA Instruments). La formulación anterior permite obtener un valor de viscosidad próximo a 10 mPa · s, medido a la máxima velocidad de cizalla (3600 s⁻¹ aprox.). Este valor de viscosidad demostró ser el óptimo para el recubrimiento de los sustratos metálicos de esta tesis.

El contenido nominal en peso de todos los catalizadores preparados es de 20 % Co - 0,5 % Re/Al₂O₃. El contenido total de alúmina incluye la base de alúmina comercial/sintetizada/modificada y la alúmina coloidal.

Para el recubrimiento de los sustratos metálicos, la suspensión se utilizó directamente tras comprobar el pH y la viscosidad.

Por otro lado, para obtener los catalizadores en polvo, la suspensión se secó durante 48 h a 60 °C en una estufa y posteriormente, fue calcinado en una mufla durante 6 h a 350 °C con una rampa de 1 °C/min.

Por último, los experimentos con catalizador en polvo necesitaron en algunos casos diferentes tamaños de partícula (63 – 1000 µm). En estos casos el catalizador se molió en un mortero de ágata de manera manual, tamizando continuamente para obtener fracciones de diferentes tamaños de partícula. Sin embargo, cuando se empleó el tamaño de partícula más pequeño (< 63 µm) el catalizador fue molido en un molino de bolas planetario durante 5 min a 450 rpm.

2.4. Sustratos estructurados metálicos

2.4.1. Introducción

En esta tesis se utilizaron sustratos metálicos de tipo monolito de canales longitudinales para depositar los catalizadores de 20 % Co – 0,5 % Re/Al₂O₃ para la SFT. Para la fabricación de los monolitos se utilizó una aleación ferrítica comercial, conocida como Fecralloy[®] (Goodfellow) y dos aleaciones de aluminio (INASA) de alta pureza, la aleación 1085 y la 8079. Todas las aleaciones se suministraron en láminas de diferente espesor. La de Fecralloy[®] presentaba un espesor de 50 μm, en el caso de la aleación 1085 fue de 62 μm y para la aleación 8079, de 82 μm. También se utilizó hilo de aleación Kanthal[®] para el montaje de los monolitos.

Las principales características técnicas de las aleaciones utilizadas aparecen en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Características generales de la aleación de Fecralloy[®] utilizada.

Nombre genérico/Nombre comercial	Aleación FeCrAl/Fecralloy[®]
Descripción General	Aleación ferrítica con excelente comportamiento frente a la corrosión a temperaturas elevadas
Composición química	Fe: 72,8 % / Cr: 22 % / Al: 5 % Otros: Y: 0,1 % / Zr: 0,1%
Propiedades eléctricas	
Coefficiente de temperatura	0,0001 K ⁻¹
Resistividad eléctrica	134 μOhm · cm ⁻¹
Propiedades magnéticas	
Temperatura de Curie	600 °C
Propiedades mecánicas	
Alargamiento	< 25 %
Resistencia a tracción	560 MPa
Propiedades físicas	
Densidad	7,22 g · cm ⁻³
Punto de fusión	1380 - 1490 °C
Propiedades térmicas	
Conductividad térmica	16 – 23 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Coefficiente de expansión térmica (20 – 100 °C)	11,1 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹

El hilo de aleación Kanthal[®] tiene propiedades similares al Fecralloy[®], al ser un tipo de aleación FeCrAl. La composición química genérica en peso es la siguiente: Cr: 21,1 % / Al: 5 – 6 % / Ti: 0,01 – 0,1 % / Zr: 0,05 – 0,1 % / Y: 0 – 0,03 % / Fe: resto.

Las aleaciones de aluminio utilizadas son muy puras (Al > 99 % p/p). La composición química correspondiente es la siguiente:

- Aleación 1085
Si 0,10 % / Fe: 0,12 % / Cu: 0,03 % / Mn: 0,02 % / Mg: 0,02 % / Zn: 0,03 % / Ga: 0,03 % / V: 0,05 % / Al: Resto.
- Aleación 8079
Si: 0,05-0,30 % / Fe: 0,7-1,3 % / Cu: 0,05 % / Zn: 0,1 % / Al: resto.

Tabla 2.2. Propiedades del aluminio puro.

Propiedades eléctricas	
Coefficiente de temperatura	$3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$2,69 \text{ } \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$
Propiedades magnéticas	
Temperatura de Curie (°C)	-
Propiedades mecánicas	
Alargamiento	10-25 %
Resistencia a tracción	230 - 570 MPa
Propiedades físicas	
Densidad	$2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Punto de fusión	660 °C
Propiedades térmicas	
Conductividad térmica	200 - 235 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Coefficiente de expansión térmica (20-100 °C)	$23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

2.4.2. Tipos de monolito de canales longitudinales y su fabricación.

a) Tipos de monolito de canales longitudinales

Los sustratos estructurados elegidos, como se ha dicho anteriormente, fueron monolitos metálicos cilíndricos y de canales longitudinales paralelos. Para su fabricación a partir de láminas de metal, primero se recortaron planchas de las cuales se hicieron tiras de 30 mm de anchura y de longitudes variables para obtener los correspondientes tipos de monolito.

Cada monolito está constituido por una tira lisa y otra ondulada, intercaladas y enrolladas hasta alcanzar un diámetro adecuado. Las dimensiones finales de los monolitos fueron de 30 mm de longitud y 16 mm de diámetro. La tira ondulada se consiguió al hacer pasar una tira lisa a través de los dientes de unos sistemas de rodillos dentados, llamados rizadoras.

Se fabricaron dos tipos de monolito, denominados R₁ y R₄, diferenciándose entre sí por la densidad de celdas o tamaño del canal que los caracteriza. En la Figura 2.2 aparece una imagen de cada uno de ellos y en la Tabla 2.3 se pueden observar sus principales características geométricas.

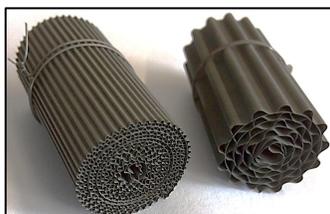


Figura 2.2. Imagen de los monolitos de tipo R₁ (izquierda) y R₄ (derecha).

Tabla 2.3. Características geométricas de los diferentes tipos de monolitos de Fecralloy®.

Monolito	DC (cpsi)	SL (cm ²)	SLm (cm ² /g)	Sv (cm ² /cm ³)
R1	2360	528	55	88
R4	289	213	55	35

DC: densidad de celda; *SL:* superficie lateral promedio por monolito; *SLm:* superficie lateral por unidad de masa de monolito; *Sv:* superficie lateral por unidad de volumen total de monolito.

La densidad de celda (DC) hace referencia al número de canales por sección transversal, expresado en este caso en celdas por pulgada cuadrada (cpsi). La superficie lateral (SL) se define como la superficie disponible o expuesta en cm^2 que tiene un determinado monolito con un peso promedio para ese tipo correspondiente. Para calcular la superficie lateral concreta de un determinado monolito, se debe multiplicar la superficie lateral por unidad de masa (SLm) por la masa real del monolito.

Por otro lado, en la Tabla 2.4 aparecen las correspondientes características geométricas para los monolitos de aluminio que se utilizaron. Debido a la necesidad de una rigidez estructural en los monolitos, se utilizó la aleación de aluminio de mayor espesor (8079) para los monolitos de menor densidad de celda (R_4).

Tabla 2.4. Características geométricas de los diferentes tipos de monolitos de aluminio.

Monolito	DC (cpsi)	SL (cm^2)	SLm (cm^2/g)	Sv (cm^2/cm^3)
R1 (1085)	2248	500	88	82,9
R4 (8079)	274	142	47	23,5

b) Preparación de los monolitos metálicos de Fecralloy® y aluminio

Las etapas en las que consiste el montaje completo de un monolito son, por orden: el cortado y lavado de las tiras, ondulado, enrollado, lavado del monolito y tratamiento superficial. Todas las etapas, salvo la última del tratamiento superficial o pretratamiento, son las mismas tanto para monolitos de Fecralloy® como de aluminio. A continuación, se describe en mayor profundidad cada una de las etapas.

- 1. Cortado de las tiras.** El cortado de las tiras de metal se realiza con una cuchilla, efectuando pasadas sucesivas sobre las láminas, previamente cortadas a la longitud adecuada para cada tipo de monolito. Las tiras se cortan con una anchura de 30 mm.
- 2. Lavado de las tiras.** Se lavan las tiras de metal con agua y jabón utilizando una esponja suave para eliminar la suciedad superficial. Una vez secas, se vuelven a limpiar con acetona, frotando con un paño suave para retirar los posibles residuos o marcas de secado.

3. **Ondulado.** La ondulación de las tiras se realiza con unos dispositivos de fabricación propia (rizadoras), consistentes en dos o tres rodillos dentados paralelos, con separación regulable y dimensiones adecuadas para obtener canales con la profundidad deseada según el espesor de la tira metálica. Los canales se forman al pasar la tira entre los rodillos. En la Figura 2.3 se pueden apreciar dos tiras de material entre los dos tipos de rizadora utilizada.

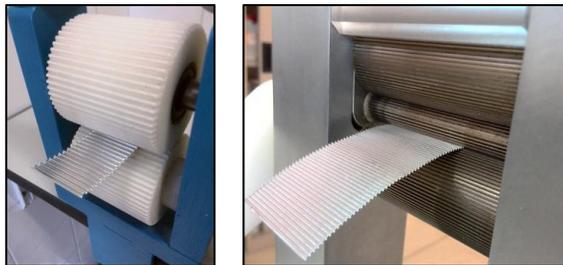


Figura 2.3. Imágenes de las rizadoras utilizadas para ondular las tiras de metal. *Izquierda:* rizadora para monolitos R4; *derecha:* rizadora para monolitos R1.

4. **Enrollado.** Finalmente, para formar un monolito cilíndrico con canales longitudinales es necesario enrollar las tiras lisa y ondulada, de manera que al alternarse den lugar a canales de perímetro sinusoidal. El proceso consiste en fijar un extremo de las dos tiras entre dos varillas de acero y hacerlas girar de manera que se obtenga así el monolito final como aparece en la Figura 2.4. Para evitar que el monolito se abra una vez enrollado, se anuda con hilo de aleación Kanthal[®].

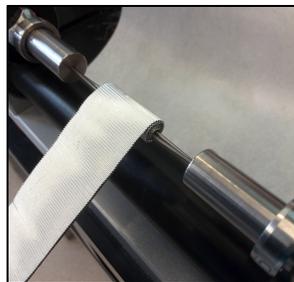


Figura 2.4. Imagen del proceso de enrollado de las tiras.

5. **Lavado del monolito.** Después del montaje del monolito, éste se introduce en un baño de ultrasonidos dentro de un recipiente con agua y jabón durante 30 min. Después, se aclara y se vuelve a lavar con acetona durante otros 30 min. Finalmente, se soplan sus canales con una pistola de aire comprimido para eliminar el exceso de líquido y se seca en una estufa a 120 °C durante 1 hora.

6. **Taladrado de los monolitos.** Con el objetivo de estudiar el perfil longitudinal y radial de temperatura en el interior de los sustratos estructurados durante la SFT, se diseñó un cabezal especial para el reactor de estructurados que permitiese introducir en su interior tres termopares desplazables. Este diseño se puede ver en el apartado 2.7.2.1. Para introducir esos tres termopares a través de los monolitos se realizaron tres agujeros longitudinales, en tres puntos diferentes del radio del monolito: en el eje central, a mitad de radio y junto a la pared del monolito. Estos agujeros se realizaron con una fresadora Proxxon MF 70 con brocas de acero rápido de 1,7 mm de diámetro. Finalmente, los monolitos taladrados se limpiaron nuevamente siguiendo los pasos de la etapa 5.

En la Figura 2.5 se pueden ver la fresadora y el sistema de sujeción diseñado para realizar los taladros a los monolitos. En el caso del Fecralloy[®], los agujeros se realizaron después de la etapa de pretratamiento, ya que en esas condiciones la rigidez del material es mayor. Sin embargo, para el aluminio, los agujeros se realizaron previamente al pretratamiento.



Figura 2.5. Detalle del sistema utilizado para realizar los agujeros de los termopares en el interior de los monolitos (izquierda). Sistema de sujeción del monolito en la fresadora (derecha).

c) Pretratamiento de los monolitos

— Fecralloy®

En el caso del Fecralloy®, se realizó un tratamiento térmico en aire a 900 °C, durante 22 h con una rampa de 10 °C/min. Durante este proceso se produce una migración hacia la superficie del aluminio que presenta en su composición [10]. Una vez en la superficie, al entrar en contacto con el oxígeno, se activa la formación de unas agujas de alúmina, conocidas como *whiskers*, que le dan la rugosidad necesaria para poder depositar el catalizador.

— Aluminio

En el caso del aluminio, el pretratamiento fue diferente. Se realizó un tratamiento superficial en medio básico, con objeto de generar una superficie rugosa.

En un cristalizador, se calentaron 1440 mg de agua destilada hasta alcanzar 70 °C. Una vez alcanzada la temperatura se introdujeron los monolitos y se añadió la correspondiente cantidad de un producto comercial para lavavajillas (Finish® All in One). Se añadieron 0,5 g de producto para lavavajillas por cada monolito. Transcurridos 40 minutos, se sacaron los monolitos, se lavaron con abundante agua destilada y se soplaron los canales con una pistola de aire comprimido. Seguidamente, se secaron a 120 °C durante 1 hora en una estufa y posteriormente se calcinaron en una mufla durante 2 horas a 500 °C, con una rampa de 10 °C/min.

Por otro lado, para estudiar mejor el efecto de la interacción del aluminio con la disolución de lavavajillas, se prepararon placas circulares de 8 mm de diámetro de la aleación 8079 (Figura 2.6) con las que se realizó un estudio de la evolución del aluminio durante el proceso. En un cristalizador, se añadieron 1440 mg de agua destilada, calentándose hasta 70 °C. Una vez alcanzada esa temperatura, se añadieron 9 g de Finish® All in One y seguidamente se introdujeron las placas de aluminio en el interior del recipiente. Se sacaron muestras a diferentes tiempos: 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 minutos, realizándose cada muestra por triplicado (3 placas para cada tiempo).



Figura 2.6. Imagen de una placa de aluminio utilizada para estudiar el efecto del lavavajillas sobre el aluminio.

Las placas fueron analizadas posteriormente mediante inspección visual, diferencia de pesada, microscopía SEM y DRX.

2.5. Recubrimiento de sustratos estructurados

El recubrimiento de los monolitos se realizó mediante la técnica de recubrimiento por inmersión o *washcoating*. El método consiste en introducir a velocidad constante la pieza a recubrir en un baño con la sustancia a depositar, en este caso una suspensión acuosa del catalizador. Después de mantenerla dentro del recipiente durante un tiempo determinado, la pieza recubierta se saca a la misma velocidad, se elimina el exceso y se seca, Figura 2.7. En este caso la velocidad de inmersión y emersión fue de 1 mm/s y el tiempo de permanencia de los monolitos en el interior de la suspensión fue de 1 minuto.

En los monolitos de canales longitudinales, el recubrimiento del interior de los canales se produce gracias al ascenso que el fluido realiza ayudado por las fuerzas de capilaridad a lo largo de los mismos, quedando totalmente llenos una vez que el monolito se ha introducido completamente en la suspensión.

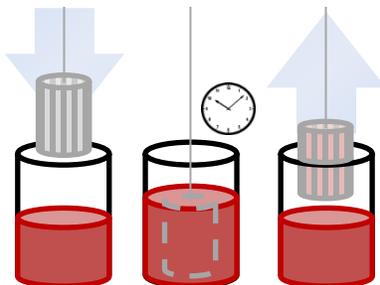


Figura 2.7. Representación del proceso de recubrimiento por inmersión de un monolito metálico.

Para recuperar el exceso de suspensión que puede quedar en el interior de los canales del monolito se ha de eliminar dicho exceso. En este trabajo se eliminó mediante centrifugado, usando una centrifuga Eppendorf Rotors Centrifuge 5702. Las condiciones del centrifugado, en cuanto a tiempo y revoluciones por minuto, se regularon en función del tamaño de canal y de la masa depositada. En general, para los monolitos de tipo R1 se comenzó con un 1 minuto a 500 rpm, y se pasó a 4 minutos y 500 rpm cuando la masa depositada superó los 1,5 g. Por otra parte, para los monolitos de tipo R4, al tener canales de mayor tamaño, se necesitó menor tiempo y menor velocidad de centrifugado, utilizando 0,5 minutos y 300 rpm para masas por debajo de 1 gramo y 0,5 minutos y 400 rpm para masas superiores a 1 gramo. El aumento del tiempo y y/o de las revoluciones del centrifugado se debe fundamentalmente a que a medida que los monolitos se cargan con mayor masa los canales presentan cierto taponamiento, Figura 2.8, y la sección de los canales se reduce por lo que es más difícil eliminar el exceso de la suspensión de catalizador.



Figura 2.8. Representación del aspecto de los canales de los monolitos sin recubrimiento (izquierda) y con una elevada masa depositada (derecha).

Una vez eliminado el exceso de suspensión, se debe secar la capa de catalizador para eliminar el agua presente y que se adhieran las capas catalíticas entre sí y éstas al sustrato metálico. Para ello los monolitos se colgaron dentro de una estufa durante 30 min a 120 °C. Después de este tiempo, se dejaron enfriar en un desecador durante 10 min y posteriormente, se pesaron para conocer la masa depositada. Los recubrimientos se realizaron alternando el extremo por el que se introducían en la suspensión. De esta manera, si un recubrimiento se hizo introduciendo el monolito por un extremo, en el siguiente éste se giró para realizar la siguiente carga por el otro extremo. Así se evita que se acumulen depósitos de catalizador en uno de los extremos, ya que el goteo o flujo de suspensión hacia abajo durante el secado puede producir dicho fenómeno, dando lugar a un recubrimiento poco homogéneo.

Finalmente, una vez alcanzada la masa deseada, los monolitos fueron calcinados en una mufla a 350 °C durante 6 horas, con una rampa de 1 °C/min, las mismas condiciones utilizadas para los catalizadores en polvo.

2.6. Caracterización de las muestras

2.6.1. Introducción

En este apartado se describen las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar los catalizadores que se prepararon, así como las suspensiones y la calidad del recubrimiento. Algunas técnicas se utilizaron tanto para catalizadores en polvo como para estructurados, adaptándose para ello el portamuestras o la propia muestra, como se indicará más adelante. Finalmente, se incluye también la descripción del test de adherencia empleado con los monolitos recubiertos, considerándola otra técnica de caracterización adicional.

2.6.2. Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de N₂ es una de las más utilizadas en la caracterización de sólidos porosos en general. Permite principalmente obtener información textural del sólido tanto relacionada con su superficie específica (m²/g de sólido) como con su estructura porosa (volumen de poro, tamaño medio de poro, etc.).

El principio en el que se basa la fisisorción de N₂, considera que cuando se ponen en contacto un gas y un sólido poroso en un recipiente cerrado, las moléculas de gas interaccionan con las moléculas superficiales del sólido estableciendo una unión, conocida como adsorción física o fisisorción. Esta interacción se produce si la superficie del sólido está libre de otras posibles moléculas adsorbidas y se ve favorecida por la presión. De esta manera, si se va aumentando la presión a la que se introduce el gas, la cantidad de éste que se adsorbe aumenta hasta un valor de saturación a una determinada temperatura. Esto es lo que da lugar a las denominadas isotermas de adsorción.

La unión entre las moléculas del gas y las del sólido se produce de manera no selectiva y mediante fuerzas de tipo débil, es decir, sin existir un

enlace químico, como pueden ser las fuerzas de Van der Waals. Debido a que son fuerzas débiles, se trata de un proceso reversible, es decir, la unión se deshace al restablecer las condiciones iniciales o mediante otros procesos que implican alta temperatura y/o vacío, produciéndose la desorción. Las isothermas de adsorción-desorción permiten obtener la información textural relacionada con la muestra. Para interpretar dichas isothermas se utilizan diferentes modelos matemáticos.

Para el análisis de los sólidos en polvo utilizados en esta tesis (soportes y catalizadores) y para los catalizadores estructurados se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Para los sólidos, se introdujeron aproximadamente unos 200 mg de muestra a la que previamente se le sometió a una desgasificación a 80 °C con un vacío de 20 μ mHg durante 1 hora. Posteriormente se realizaron las isothermas de adsorción y desorción de N₂ (Air Liquid, 99,999 %) a la temperatura de saturación del N₂ líquido a presión atmosférica (77 K). Para el caso de los catalizadores estructurados, se utilizó una celda de vidrio de borosilicato especialmente diseñada para poder introducir un monolito de dimensiones habituales (30 x 16 mm) en el equipo, Figura 2.9.



Figura 2.9. Imágenes de la celda de fisiorción de N₂ para monolitos. *Izquierda:* monolito introducido en el portamuestras. *Derecha:* celda montada.

El posterior tratamiento de datos se realizó mediante el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular la superficie específica del sólido y el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para los datos referentes a la distribución de tamaños de poro del mismo, en el rango de los mesoporos, es decir, poros en el rango de 2 - 50 nm.

2.6.3. Porosimetría de intrusión de Hg

La porosimetría de intrusión de Hg es una técnica que permite obtener información referente a la estructura porosa de un sólido mediante la introducción de Hg líquido en dicha estructura. Dado que el mercurio líquido tiene una alta tensión superficial, no moja la superficie de los sólidos y sólo se introduce en el interior de los poros al aplicarle presión.

De manera similar a la fisisorción de N₂, el Hg penetra en la muestra a diferentes presiones hasta un valor límite a una determinada temperatura. Se obtiene así la gráfica de intrusión. Una vez acabada la intrusión, la muestra se despresuriza hasta la presión inicial, lo que permite obtener la gráfica de extrusión. Ambas dan información de la distribución de tamaños de poro del sólido que se analiza.

La interacción entre el fluido y el sólido se produce mediante fuerzas de capilaridad. A una determinada presión el mercurio es capaz de introducirse en poros de un determinado tamaño, de manera que cuanto mayor presión se le aplique, será capaz de entrar en poros de menor tamaño.

La técnica es muy útil en el caso de sólidos con poros grandes, del orden de los macroporos (mayores de 50 nm) y complementa muy bien a la fisisorción de N₂, ya que esta última no es capaz de medir poros de ese tamaño con exactitud.

La ecuación que relaciona el diámetro de un poro cilíndrico con la presión, es la ecuación de Washburn:

$$P = \frac{2\pi \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{r_p} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde P es la presión, σ es la tensión superficial del mercurio a la temperatura de análisis, r_p es el radio de poro y α es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido. Normalmente, los poros de los sólidos no corresponden con una geometría exactamente cilíndrica, por lo que el tamaño de poro calculado es una aproximación, como en el caso de la fisisorción.

Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics Autopore IV 9500. Aproximadamente unos 200 mg de sólido se introdujeron en el portamuestras (bulbo de 5 cm³, stem de 0,414 cm³), realizándose una desgasificación inicial de la muestra hasta 50 µmHg durante 5 minutos. Posteriormente, el Hg fue introducido gradualmente por el equipo mediante dos fases, una de baja presión y otra de alta presión. El rango total de presiones utilizadas fue de entre 0,1 y 60.000 Psia. El volumen de intrusión total (volumen de poro) considerado fue el correspondiente a un rango de diámetros de poro entre 5 y 1000 nm. Por otro lado, el volumen macroporoso de los sólidos se consideró como el volumen de intrusión entre 50 y 1000 nm.

En el caso de los catalizadores estructurados, se prepararon monolitos con dimensiones adecuadas (15 mm de largo x 13 mm de diámetro) para poder introducirlos en el penetrómetro (portamuestras) de mayor volumen de bulbo que se disponía (5 cm³), Figura 2.10. El procedimiento de análisis de los monolitos fue el mismo que el empleado para las muestras en polvo. La carga catalítica de los monolitos fue de 1,9 mg_{cat}/cm², valor intermedio entre los valores utilizados en esta tesis.



Figura 2.10. Portamuestras del porosímetro de mercurio con un monolito adaptado para su medida. Izquierda: monolito y piezas del portamuestras. Derecha: portamuestras montado.

2.6.4. Adsorción química o quimisorción de H₂

En este caso, la adsorción que se produce entre las moléculas de gas y las del sólido es una interacción específica y a menudo irreversible, ya que se produce un enlace químico entre ambas. De esta forma, si se introduce un determinado gas sobre un sólido que contiene partes susceptibles de

interaccionar con él (centros activos), se puede conocer el número de estos centros activos que están expuestos en unas determinadas condiciones.

La técnica es muy útil en catálisis heterogénea porque permite estudiar el comportamiento del catalizador en las condiciones de reacción. De esta manera, si se conocen los centros activos por gramo de catalizador, se pueden relacionar con la actividad del propio catalizador durante la reacción.

Los datos más importantes que pueden obtenerse mediante esta técnica son la dispersión, la superficie metálica específica y el tamaño medio de cristalito. En este trabajo también fue desarrollado un método para estimar el grado de reducción del catalizador.

Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 C. Unos 350 mg de catalizador se introdujeron en la celda de cuarzo del equipo y se sometieron a una desgasificación a 30 °C hasta alcanzar 5 μmHg de vacío. Posteriormente, la muestra se calentó hasta 100 °C y se realizó una evacuación con He durante 2 horas. Seguidamente, se barrió la superficie del sólido mediante un flujo de He a la misma temperatura. Después, se procedió a la reducción de la fase activa mediante un flujo de H_2 a 350 °C durante 10 h. Esta etapa es la misma que la utilizada en la SFT para la activación del catalizador y permite transformar el Co_3O_4 en Co^0 , que es la verdadera especie activa en el proceso. Una vez reducido, se evacuó la muestra a la temperatura de reducción durante 1 h y 30 min. Después, se enfrió hasta 100 °C, manteniendo el vacío, y se realizó la isoterma de adsorción.

Para los catalizadores estructurados, se prepararon monolitos de 30 mm de largo y 6 mm de diámetro, para poder introducirlos en las celdas del equipo. La carga catalítica fue de 1,9 $\text{mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$, al igual que los usados en el porosímetro. Las condiciones de análisis fueron las mismas que para los catalizadores en polvo.

La elección de los 100 °C como temperatura para la isoterma se debe a los estudios realizados por el grupo del Profesor C. H. Bartholomew [11], que demuestran que la adsorción de H_2 sobre Co tiene naturaleza activada y es máxima para temperaturas en el rango de 100 – 150 °C. Asimismo, el estudio anteriormente citado demuestra que el H_2 se adsorbe de manera fuerte (irreversible, covalente) en algunos centros activos y de forma débil (reversible, Van der Waals) en otros. Esto indica que parte del H_2 adsorbido sobre Co es sensible a una etapa de vacío a la temperatura de la isoterma de adsorción,

por lo que no se recomienda la técnica de la doble isoterma utilizada normalmente para metales nobles. De esta forma, se tiene en cuenta el consumo total de H₂, tanto reversible como irreversible, para el cálculo de la dispersión y el tamaño de cristalito de Co. La cantidad de H₂ fisisorbido sobre el soporte se considera despreciable comparada con la adsorbida sobre el Co.

Además, puesto que los catalizadores analizados contenían un 0,5 % p/p de Re, la quimisorción de estos átomos también se despreció frente a la de Co (20 % p/p), puesto que el número de átomos de Co es muy superior al de Re en los catalizadores preparados en este trabajo. Finalmente, la estequiometría de adsorción utilizada fue de H₂:Co = 1:2.

Por otra parte, para estimar el grado de reducción del catalizador se diseñó un procedimiento de reoxidación tras la etapa de quimisorción. Una vez realizada la isoterma de quimisorción, la muestra se purgó con un flujo de He a 100 °C durante 5 min, siendo posteriormente evacuada durante 1 hora, a 5 µmHg. Tras la evacuación, se calentó en flujo de He hasta alcanzar 400 °C. Al llegar a esta temperatura se evacuó de nuevo la muestra durante 120 min para eliminar los posibles restos de gases (H₂ y He) que pudieran haber quedado contenidos en la celda. Finalmente, se introdujo O₂ puro a 400 °C y se registró la cantidad total de O₂ consumida hasta la saturación de la muestra. Si se considera que este O₂ se utiliza únicamente para oxidar completamente el Co⁰ existente a Co₃O₄, puede utilizarse para estimar la cantidad de Co que estaba reducido anteriormente.

Con los datos de quimisorción de H₂ y de la reoxidación se calcularon los parámetros de dispersión metálica (D), porcentaje de reducción (R) y tamaño promedio de cristalito de Co⁰, con las siguientes fórmulas:

$$D(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Co superficiales}}{\text{n}^\circ \text{ total de átomos de Co en la muestra}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$R(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Co reducidos}}{\text{n}^\circ \text{ total de átomos de Co en la muestra}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Por último, considerando un modelo de partículas esféricas, una densidad de Co de 8,9 g/cm³ y una sección proyectada de 0,0662 nm²/átomo, el diámetro promedio del cristalito de Co en nm se calcula:

$$D_{(\text{Co}^0)} \text{ nm} = \frac{0,96}{D(\%)} \cdot R(\%) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

El diámetro de cristalito se corrige con el porcentaje de reducción puesto que se supone que las partículas de Co están, o bien totalmente reducidas o totalmente oxidadas. Es por esto que sólo se tiene en cuenta el porcentaje de Co que ha sido reducido, suponiendo que las partículas de Co⁰ y las de óxidos de cobalto se encuentran separadas en la superficie del catalizador.

2.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM y FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido, conocido como SEM (*Scanning Electron Microscope*), hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías de hasta cerca de los 50 keV, sobre la superficie de una muestra opaca para dichos electrones. El haz se focaliza sobre la muestra de forma que se realiza un barrido de su superficie.

La interacción entre el haz y la muestra produce la emisión de diferentes formas de radiación. Entre ellas, las más importantes son los electrones secundarios y los retrodispersados. Los secundarios son electrones de baja energía (decenas de eV) emitidos por los átomos más superficiales de la muestra debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han impactado con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

Las señales emitidas se recogen mediante detectores y se amplifican para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra, Figura 2.11.

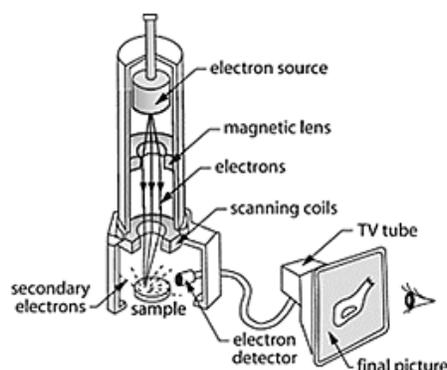


Figura 2.11. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los electrones secundarios permiten, por tanto, obtener una imagen de apariencia tridimensional con información morfológica de la muestra. Por otro lado, la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por estos electrones revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Para el análisis de las muestras se empleó un microscopio SEM modelo Hitachi S-2700, utilizando un haz de 15 keV. En algún caso se utilizó un microscopio de barrido de emisión de campo, FE-SEM (*Field Emission Scanning Electron Microscope*) modelo Hitachi S-4800. Las muestras se recubrieron con una fina capa de oro con un equipo Bio Rad SC 500 Sputter Coater, usando una intensidad de unos 20 mA entre 1 y 2 minutos, para que las muestras fueran conductoras.

2.6.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

Las técnicas de caracterización con programación de temperatura permiten conocer el comportamiento redox de los catalizadores. Estas técnicas someten a la muestra a un tratamiento térmico controlado, normalmente un calentamiento a velocidad constante en una atmósfera controlada. Al hacer pasar por la muestra una mezcla gaseosa con un gas inerte (Ar, He) y un reductor (H_2 , CO) u oxidante (aire, O_2) los centros activos reaccionan reduciéndose u oxidándose. En el caso de utilizar un gas reductor, se denomina

TPR (*Temperature Programmed Reduction*). Cuando se usa un agente oxidante, por el contrario, se conoce como TPO (*Temperature Programmed Oxidation*).

La salida de gases se monitoriza mediante alguna técnica, normalmente un detector TCD, de modo que la señal cambia cuando se alcanzan las condiciones adecuadas para que se produzca la reducción u oxidación, a medida que el gas alimentado se consume. El área bajo la curva obtenida es proporcional a la masa total reducida u oxidada, por lo que se puede calcular la reducibilidad total de la muestra. Esta técnica se utiliza habitualmente para conocer la temperatura óptima de reducción u oxidación de un catalizador, que coincide con la temperatura a la que la señal alcanza un máximo o un mínimo. Se trata de una técnica que permite no sólo la caracterización superficial sino, al menos en parte, una caracterización másica.

Los análisis TPR fueron realizados en la Universidad Pública de Navarra, en el grupo del Profesor Luis M. Gandía. Se utilizó un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector TCD. Unos 60 mg de muestra se pesaron e introdujeron en la celda del equipo. Previamente al análisis se sometió a la muestra a una desgasificación para eliminar el agua y los volátiles que pudieran estar adsorbidos. Posteriormente, la muestra se calentó con una rampa de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 950 °C, en un flujo de 75 mLN/min de una mezcla de Ar con un 5 % de H₂. Las condiciones adecuadas del experimento se establecieron utilizando el criterio de Malet y Caballero [12].

2.6.7. Medida del tamaño de partícula por difracción de láser

La técnica se basa en el fenómeno de la difracción. Las partículas sólidas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que depende del tamaño de la partícula, concretamente el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de la misma. La técnica normalmente sirve para un rango de tamaños de entre 0,1 y 3000 µm.

Esta técnica, permite conocer la distribución de tamaños de partícula de un sólido cuando se encuentra disperso en un líquido, en el que se supone que las partículas no están agregadas. Esta información es básica para la preparación

de los catalizadores mediante la técnica del *washcoating*, ya que la reología de la suspensión depende en gran medida del tamaño de las partículas sólidas que contiene.

La caracterización del tamaño de las partículas se basa en el modelo de la esfera equivalente, de modo que la distribución de tamaños de partícula que se obtiene es la de los diámetros de una distribución de partículas esféricas de volúmenes equivalentes a los de las partículas medidas. El valor más utilizado es el $D_{4,3}$, que es el diámetro de una esfera equivalente que tendría un volumen igual al volumen promedio de la distribución de partículas medida.

Para las muestras analizadas en este trabajo se utilizó un equipo modelo Mastersizer 2000, de Malvern Instruments. Las muestras se prepararon dispersando 100 mg de sólido en 20 mL de agua destilada a $\text{pH} = 4$, es decir, el pH utilizado en las suspensiones de los catalizadores. Posteriormente, se sometieron a ultrasonidos durante 2 h a temperatura ambiente y se analizaron por triplicado utilizando unos 3 mL de suspensión.

2.6.8. Potencial Z

La medida del potencial Z es muy importante a la hora de conocer la estabilidad de las suspensiones de sólidos y de las dispersiones coloidales. Cuando un sólido se sumerge en un medio dispersivo, como el agua, su superficie interacciona con las moléculas del medio y con las demás partículas sólidas, estableciéndose un equilibrio de fuerzas repulsivas y atractivas. Las mayores interacciones se producen entre las propias partículas del sólido, siendo estas fuerzas las que determinan la estabilidad de la dispersión.

Si predominan las fuerzas repulsivas se dice que la suspensión es estable. Las partículas de sólido se mueven por el medio dispersivo con un movimiento Browniano que hace que no precipiten, debido a su repulsión. Sin embargo, si son las fuerzas atractivas las que predominan en el medio, las partículas se unen formando agregados, dando lugar al conocido proceso de coagulación-floculación, lo que normalmente produce o bien una separación de fases o una precipitación del sólido.

A la hora de preparar suspensiones catalíticas estables es importante conocer el comportamiento del soporte en el medio de dispersión, en este caso

agua, para saber que carga superficial tiene en diferentes condiciones. La mayoría de los sólidos presentan un comportamiento similar cuando se introducen en agua u otros disolventes. Dependiendo de su acidez o basicidad su superficie se carga positiva o negativamente. Esta carga, entre otras variables, depende enormemente del pH de la suspensión. Al ir aumentando o disminuyendo el pH los grupos OH^- o H^+ hacen que la carga superficial del sólido aumente o disminuya llegando, a partir de un pH determinado, a invertir el signo de su carga. Esta evolución de la carga superficial con el pH es muy importante a la hora de preparar los catalizadores a partir de suspensiones acuosas.

Para medir la carga superficial se hace uso de una propiedad que aparece en las partículas de sólido cuando su superficie está cargada eléctricamente. Esta propiedad se conoce como potencial Z. La teoría de la doble capa de Stern, establece que cuando una partícula cargada se encuentra en un medio dispersivo, las moléculas de dicho medio la rodean con signo contrario para contrarrestar esa carga. Este fenómeno se produce mediante dos capas, una de ellas definida y conocida como la capa de Stern y una segunda capa de mayor alcance pero menos definida, llamada capa difusa, Figura 2.12. En esta capa difusa las moléculas del medio no están tan unidas a la partícula de sólido y tienen un cierto movimiento. Entre los extremos de la capa difusa existe un potencial eléctrico conocido como potencial Z. Este potencial Z no puede medirse directamente pero es proporcional a la velocidad de las partículas cuando se produce un movimiento electroforético, por lo que puede estimarse a partir de modelos matemáticos.

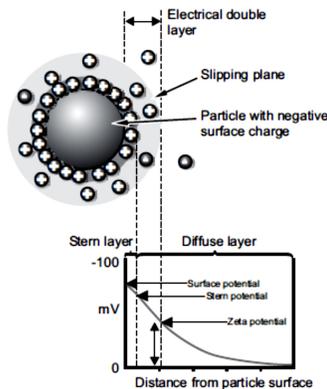


Figura 2.12. Diagrama que representa la doble capa que rodea las partículas del sólido.

Como se ha dicho anteriormente, el potencial Z depende del pH. Cuando éste último se va incrementando o disminuyendo, la densidad de carga superficial de las partículas disminuye hasta llegar a un punto en el que la carga es cero, conocido como punto de carga cero o punto isoeléctrico. Este punto es indeseable para obtener suspensiones estables, puesto que se considera el punto en el que las partículas de sólido precipitan al no existir fuerzas repulsivas entre ellas, Figura 2.13.

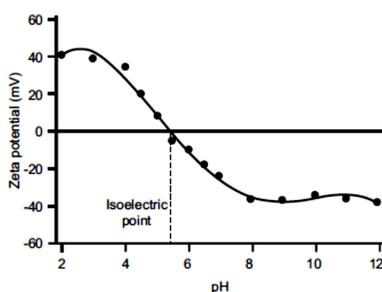


Figura 2.13. Gráfica del potencial Z en función del pH para un sólido imaginario. Se puede observar como la carga superficial de las partículas cambia de signo atravesando el punto isoeléctrico.

En general, se podría decir que cuanto mayor es el potencial Z en valor absoluto, más estable es la dispersión. Según Vallar y cols. [13], una dispersión coloidal es estable cuando se obtienen potenciales Z mayores de 30 mV, en valor absoluto.

Para la medida del potencial Z se utilizó un equipo modelo ZetaSizer de Malvern Instruments. Para ello se prepararon muestras a diferentes valores de pH (2 – 10), ajustados con HNO_3 o NH_3OH . Las muestras se prepararon añadiendo 20 mg de sólido en 50 mL de una disolución acuosa de NaCl con una concentración de 3 mmol/L, éste último usado como electrolito. Las muestras se sometieron a ultrasonidos durante 1 h a temperatura constante. Posteriormente, se mantuvieron 24 h en agitación orbital. Tras esto, se comprobó nuevamente el valor de pH de cada muestra, ajustándolo en los casos en que resultó necesario y finalmente, se determinó el potencial Z introduciendo las muestras en el equipo.

2.6.9. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utiliza habitualmente en la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores. Para las muestras que presentan al menos cierto grado de cristalinidad se obtiene información cristalográfica muy importante. Esta información se recoge en un patrón de difracción o difractograma, que se compara con los patrones de difracción de sustancias puras de referencia, lo que permite conocer las distintas fases y compuestos cristalinos presentes.

La técnica se basa en el fenómeno de la difracción. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, una red tridimensional ordenada de átomos, éstos interaccionan dispersando elásticamente las ondas recibidas. Esta dispersión del haz de rayos X se produce en diferentes direcciones, de manera que entre átomos adyacentes la interferencia de las ondas dispersadas es de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, debido al orden periódico de los átomos en las estructuras cristalinas, en determinadas direcciones las ondas dispersadas están en fase y se suman produciendo la difracción de rayos X.

La condición elemental para que haya difracción de un haz de rayos X en un cristal la determina la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, θ el ángulo de difracción, d la distancia entre planos atómicos paralelos y n representa el orden de difracción, Figura 2.14.

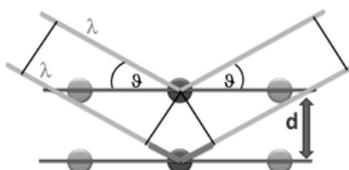


Figura 2.14. Difracción de un haz de rayos X de longitud de onda λ , con un ángulo de difracción de θ , en dos planos atómicos separados una distancia d .

Los átomos situados exactamente en planos paralelos del cristal contribuyen de forma máxima a la intensidad del haz difractado; el resto no contribuyen o lo hacen muy poco. Además, la dispersión de los rayos X depende del número de electrones del átomo, por lo que la posición de los picos de difracción depende del tamaño y estructura de la celda unidad del cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente. Dependiendo de la masa atómica del átomo y de su ordenación cristalográfica el patrón de difracción obtenido será diferente y característico de cada sistema. En el caso de las sustancias policristalinas y con cristales orientados al azar, la información cristalográfica obtenida es un promedio de todos los sistemas cristalinos presentes en la muestra (Figura 2.15) lo que produce un conjunto de picos de difracción característico de cada muestra.

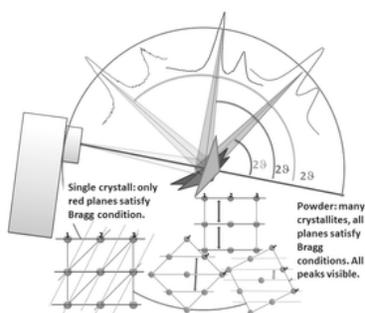


Figura 2.15. Esquema de los diferentes patrones de difracción que se obtienen para un monocristal y para una muestra policristalina. En el monocristal solo difractan los planos que estén en posición correcta. En una muestra policristalina, al estar los cristales orientados al azar, el patrón de difracción muestra las bandas o picos de difracción de todos los planos.

Esta técnica fue utilizada para determinar las fases presentes en los soportes de alúmina, sus precursores y también para determinar las fases de Co presentes en los catalizadores una vez preparados. También se utilizó para el estudio realizado con placas de aluminio (ver apartado 2.4.2).

Los difractogramas de los soportes y catalizadores de este trabajo fueron obtenidos en un equipo Bruker D8 Advance con radiación monocromática (40 kV/30 mA) de $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ con monocromador de grafito y rendija automática y una configuración Bragg-Brentano, Figura 2.16. Las medidas se realizaron para valores de 2θ entre 5 y 85° con paso de $0,05^\circ$ y 5 s por paso. Los resultados fueron comparados con las referencias de la base de datos JCPDS.

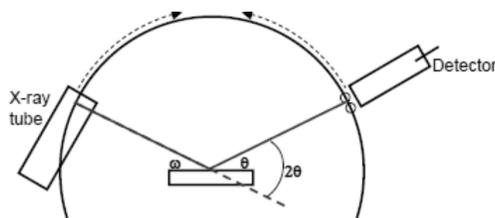


Figura 2.16. Configuración Bragg-Brentano.

Puesto que la información cristalográfica ofrecida por la técnica es un promedio de todos los sistemas presentes en la muestra, se realizó una estimación del tamaño medio de cristalito de Co^0 de los diferentes catalizadores. Para esta estimación del tamaño de cristalito de Co^0 , se utilizó el pico de mayor intensidad del Co_3O_4 ($2\theta = 36,8^\circ$) y se calculó con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde K es el factor de forma (se consideró un valor de 0,9), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, β es la anchura de pico a mitad de altura y θ es el ángulo en radianes en el que se encuentra el pico más intenso. El término β , en realidad se compone de dos términos. Una componente B referente al ensanchamiento de la señal por el tamaño del cristalito 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:

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

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

El volumen molar de las partículas o cristalitos de Co reducido, suponiendo forma esférica, se relaciona con el del Co_3O_4 [14] con la siguiente expresión:

$$D_{(\text{Co}^0)\text{DRX}} = 0,75 \cdot D_{(\text{Co}_3\text{O}_4)} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

De esta forma se puede calcular el tamaño de cristalito de cobalto reducido, lo que sirve para comparar o complementar los resultados obtenidos por quimisorción de H₂.

2.6.10. Análisis elemental

Se utiliza para determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de una muestra combustible. Se empleó un microanalizador CHNS-932 Leco. En él se introdujo entre 1 y 2 mg de muestra, realizándose la medida por duplicado.

Para la separación y medida de los componentes se realiza la combustión de la muestra a 1000 °C con O₂. De la combustión total se obtienen: CO₂, H₂O, N₂ y SO_x. Estos gases, arrastrados por He, pasan por un tubo de wolframio y viruta de cobre para conseguir que todo el azufre se transforme en SO₂. El H₂O pasa por un sistema de detección por infrarrojo no dispersivo donde se mide y posteriormente se retira con anhídrona. Finalmente, el CO₂ y el SO₂ pasan por dos células de detección infrarrojas, siendo absorbidos en perclorato magnésico, dejando libre al N₂ que es medido por conductividad térmica.

Los resultados obtenidos se comparan con los de un blanco de sulfametazina (C: 51,78%; H: 5,07%; N: 20,13%; S: 11,52%) y se determina el porcentaje total de cada uno de los elementos en la muestra.

2.6.11. Viscosidad

La viscosidad de un fluido es una medida de la facilidad de desplazamiento de las capas de fluido entre sí. Si el desplazamiento entre capas se produce sin apenas resistencia o rozamiento, se dice que el fluido es poco viscoso, mientras que si las capas de fluido presentan cierta resistencia a su desplazamiento se dice que el fluido tiene alta viscosidad.

Es muy importante conocer el comportamiento reológico de las suspensiones, ya que determina en gran medida, el movimiento del fluido a través de los canales del monolito durante el proceso de recubrimiento.

Al introducir un sólido a una cierta velocidad en el interior de un fluido, inicialmente éste ejerce una resistencia, que una vez vencida, permitirá que la

suspensión ascienda por los canales del monolito. La viscosidad y el tamaño del canal van a determinar si el proceso de recubrimiento es o no adecuado.

La viscosidad de las suspensiones se midió a 25 °C con un viscosímetro rotacional o reómetro modelo AR1500_{ex} de la marca TA Instruments. Se utilizó como geometría un cilindro de 28 mm de diámetro. La medida se realizó mediante dos ciclos en los que se varió la velocidad de rotación del cilindro y por tanto, la velocidad de cizalla, entre valores de 0 y 3600 s⁻¹. Como referencia se tomó el valor de viscosidad de la suspensión a la mayor velocidad de cizalla.

2.6.12. Contenido metálico por ICP

Para el análisis del contenido de Co y Re de los catalizadores, se enviaron muestras al Servicio Central de Análisis de la Universidad del País Vasco (SGiker). Las muestras se digirieron (utilizando 50 mg) en ácido clorhídrico al 37% y ácido fosfórico al 85%. La digestión en el sistema microondas se llevó a cabo en dos etapas aplicando un máximo de 260 °C al 80% de potencia. Las muestras una vez digeridas fueron llevadas a 25 mL con agua destilada y para su introducción en el sistema ICP-MS, fue necesario llevar a cabo diluciones posteriores (1/10, 1/50, 1/1000 y 1/2000) con el fin de minimizar el efecto matriz. La adición del patrón interno, se llevó a cabo tomando 100 µL de Ytrio e Iridio en concentración de 500 ppb y ajustando por pesada con la muestra digerida a analizar hasta 5 g.

El análisis se realizó por ICP-MS (n° serie JP51201523) con celda de colisión de helio. Los isótopos seleccionados para llevar a cabo la cuantificación fueron ³⁹K, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co y ¹⁸⁵Re. La cuantificación de las muestras se realizó utilizando un calibrado preparado en blanco de digestión en concentraciones comprendidas entre 0,2-1000 µg/L.

2.6.13. Densidad del sólido

Es importante conocer la densidad del sólido tanto en polvo como en forma de película de recubrimiento. Esto nos permite conocer, para una masa determinada, la altura del lecho o el espesor de la película de recubrimiento.

La densidad aparente de los recubrimientos catalíticos se determinó a partir de pastillas de 18 mm de diámetro, preparadas introduciendo una cierta cantidad de suspensión de catalizador en un cilindro graduado de plástico, Figura 2.17. La suspensión se secó a temperatura ambiente durante una semana. Posteriormente, se sacó la pastilla y se calcinó en una mufla a 350 °C durante 6 h, con una rampa de 1 °C/min. La pastilla calcinada se pesó y se midió con calibre. Con estos datos se determinó su densidad (g/cm^3). Esto se realizó con las suspensiones de catalizadores que contenían los soportes de alúmina Spheralite y Ac_{70} . El valor obtenido se utilizó para estimar el espesor teórico de la capa catalítica en función del tipo de monolito y de la masa depositada.



Figura 2.17. Cilindro graduado utilizado para preparar pastillas de catalizador a partir de sus suspensiones.

2.6.14. Test de adherencia

Las pruebas de adherencia se realizaron una vez recubiertos y calcinados los monolitos con la masa deseada. El objetivo es determinar la resistencia del recubrimiento en unas condiciones drásticas. Para ello, se estableció un método, basado en la bibliografía [15], que permitió comparar la adherencia de los catalizadores sobre los monolitos.

El test de adherencia utilizado consistió en introducir un monolito en un vial de vidrio y añadir éter de petróleo hasta cubrirlo, dejando un espacio en la parte superior del vial. Seguidamente, el vial se tapó, atravesando la tapa con una aguja de jeringuilla, lo que permite eliminar el vapor que se forma durante el test. Finalmente, se introdujo el vial en un baño de ultrasonidos durante 30 min. Tras esto, se secó durante 1 h a 120 °C y se calcinó a 250 °C durante 2 h con una rampa de 10 °C/min, para eliminar completamente posibles restos de disolvente. La diferencia de pesada entre antes y después del test permite conocer el porcentaje de masa perdida y el de masa que permanece adherida o porcentaje de adherencia.

2.7. Medida de la actividad catalítica

2.7.1. Descripción general de la instalación

La instalación experimental utilizada se puede dividir en dos zonas: una de reacción y otra de análisis de productos, como puede verse en el esquema básico de la Figura 2.18.

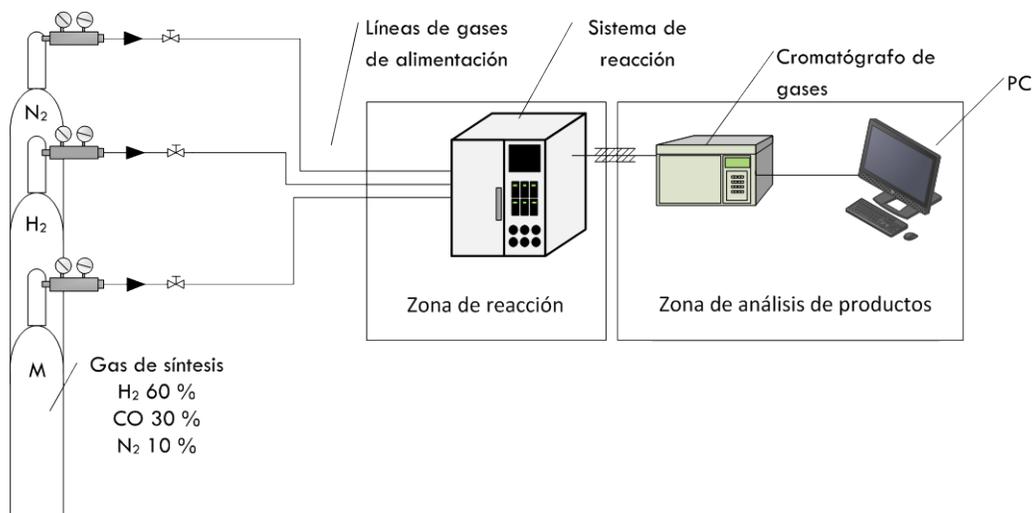


Figura 2.18. Esquema general de la instalación experimental.

La alimentación se compone de varias botellas de N₂, H₂ y de una mezcla de gas de síntesis de relación H₂/CO = 2 (Air Liquide pureza 99,999 %, composición: 60 % H₂, 30 % CO y un 10 % N₂, éste último usado como patrón interno), conectadas al sistema de reacción. También se utilizó una botella de mezcla de 11 componentes para la calibración de la señal del cromatógrafo, usándose para calcular los factores de respuesta para los diferentes gases permanentes (H₂, CO, N₂, CH₄ y CO₂) y para los hidrocarburos entre C₂ y C₄. La composición de la botella se puede consultar en el Anexo 1, así como la descripción del procedimiento de cálculo de dichos factores de respuesta.

Por otro lado, los experimentos catalíticos fueron realizados en una unidad de reacción comercial Microactivity Reference® de la empresa PID Eng

& Tech, constituyendo la denominada zona de reacción. Se trata de un sistema automatizado que controla el caudal de los gases a la entrada, la presión y la temperatura de trabajo (y otras posibles variables), registrando a través de un programa informático la evolución de las anteriores variables en función del tiempo. Los caudales de entrada se controlaron a través de controladores de flujo másico de la marca Bronkhorst, incorporados en el propio sistema de reacción comercial. Se utilizaron controladores de flujo másico de diferente capacidad (20 – 300 mLN/min) para los distintos gases, según lo precisara el experimento concreto.

Finalmente, la salida del reactor se conecta directamente con un cromatógrafo de gases (CG) para el análisis de los gases de salida, formando parte de la zona de análisis de productos.

2.7.2. Zona de reacción

2.7.2.1. Equipo de reacción y tipos de reactores

Como se dijo anteriormente, los ensayos de reacción catalítica se realizaron en una unidad comercial Microactivity Reference[®]. El interior del sistema de reacción consiste en un recipiente termoaislado y calefactado, denominado “caja caliente” que contiene a su vez un horno eléctrico de 800 W, encargado de suministrar el calor necesario al reactor. Se utilizaron dos hornos similares, en los que varió el diámetro interno según fuera una reacción con catalizador en polvo o estructurado, ya que el diámetro de los reactores es diferente, como se indicará más adelante.

Además, el sistema cuenta con otros numerosos accesorios como se indica en la Figura 2.19, aparte de los controladores de flujo másico anteriormente mencionados (que no aparecen en el esquema presentado).

A la salida del reactor, una trampa de ceras caliente (180 °C) atrapa los hidrocarburos más pesados (> C₂₀, ceras), Figura 2.20. Los líquidos y gases pasan por una trampa fría (25 °C) que retiene los hidrocarburos líquidos y el agua, mientras que los gases pasan posteriormente a través de una línea caliente que se mantiene a 215 °C hasta un CG, modelo Agilent 6890N.

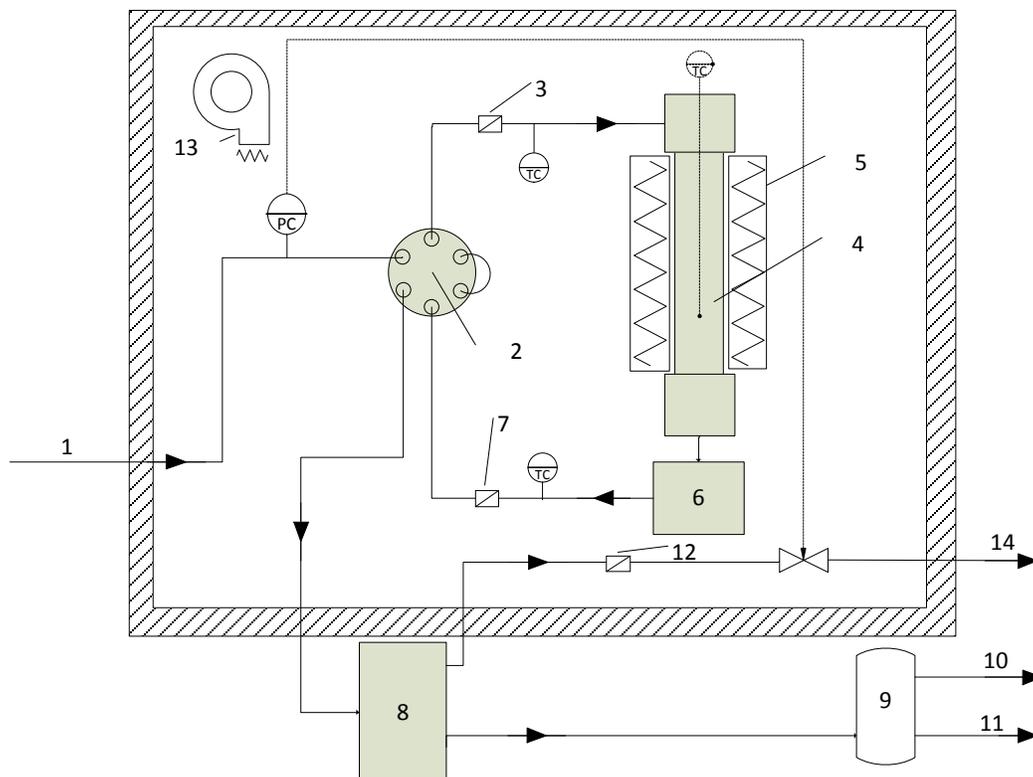


Figura 2.19. Esquema del interior del sistema de reacción o caja caliente. 1. Entrada de gases. 2. Válvula de seis vías. 3. Filtro de 7 μm . 4. Reactor. 5. Horno eléctrico. 6. Trampa de ceras. 7. Filtro de 7 μm . 8. Separador de líquidos. 9. Trampa de líquidos. 10. Fracción líquida orgánica. 11. Fracción líquida acuosa. 12. Filtro de 15 μm . 13. Turbina calefactora de la caja caliente. 14. Salida de gases al CG.



Figura 2.20. Imágenes del separador de líquidos (izquierda), trampa de líquidos (centro) y de ceras (derecha).

En lo que se refiere a los reactores, en este trabajo se utilizaron dos reactores tubulares fabricados en Hastelloy[®]. El empleado para reacciones en lecho fijo tiene un diámetro interno de 9 mm y el de estructurados, 17 mm, Figura 2.21.



Figura 2.21. Imagen de los reactores tubulares de 9 mm y 17 mm con los correspondientes sistemas de cierre con tuerca y anillo.

La longitud de los lechos fijos y de los monolitos utilizados en este trabajo fue siempre de 30 mm, es decir, la longitud del medio de reacción fue siempre la misma. En el caso del lecho fijo, se supuso que debido a su pequeño diámetro los efectos debidos a un posible gradiente radial de temperatura son despreciables. Sin embargo, sí que fueron considerados los gradientes longitudinales a lo largo del lecho. Para su registro se introdujo en la parte axial del lecho un termopar de tipo K de 0,5 mm de diámetro, insertado en una vaina de acero inoxidable de 1/16" de diámetro que permitía su desplazamiento axial a lo largo del lecho, pudiendo así realizar un completo perfil de temperatura.

Para los catalizadores estructurados, debido a su mayor diámetro con respecto al reactor de lecho fijo, se registró la temperatura en el interior del monolito en tres puntos distintos del radio del mismo. Esto se consiguió introduciendo tres termopares de tipo K de 0,5 mm de radio en sus correspondientes vainas de acero inoxidable de 1/16". Dichos termopares se situaron en tres posiciones radiales $r = 0$, $r = R/2$ y $r = 0,9 \cdot R$, donde r es la posición radial y R es el radio del monolito (8 mm). La posición $r = 0$ es el centro del monolito. De manera adicional se instaló un termopar fijo de tipo K de 1/16", adosado a la parte exterior de la pared del reactor, es decir, entre el reactor y el material cerámico del horno, lo que da una idea de la temperatura del horno. Esta información resulta útil para saber si el horno está

introduciendo o recibiendo calor del monolito en diferentes condiciones de operación.

Para una mejor comprensión, el esquema de la Figura 2.22 muestra la configuración de los cabezales de ambos reactores.

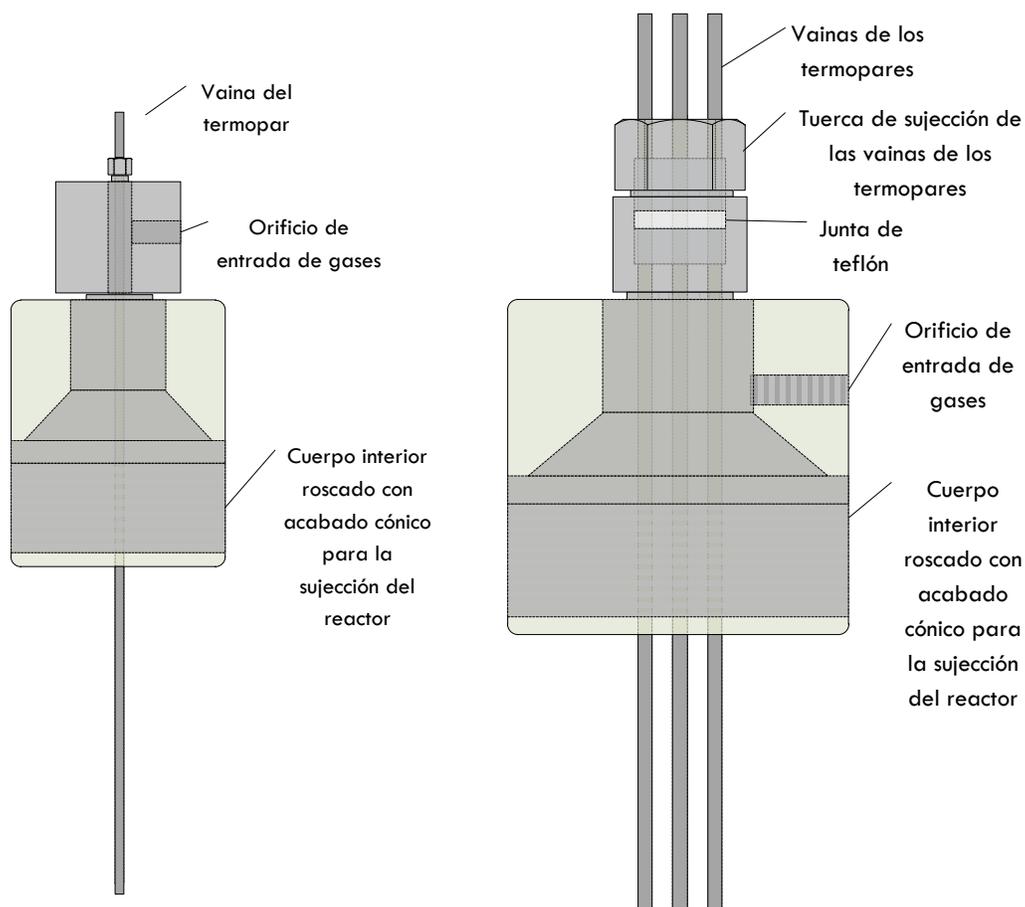


Figura 2.22. Cabezales del reactor de lecho fijo y termopar interior (izquierda) y del reactor de estructurados y termopares interiores (derecha).

Por otro lado, la Figura 2.23 muestra la vista superior (planta) de un monolito, indicándose las posiciones en las que se realizaron los taladros correspondientes para poder introducir las vainas de los termopares.

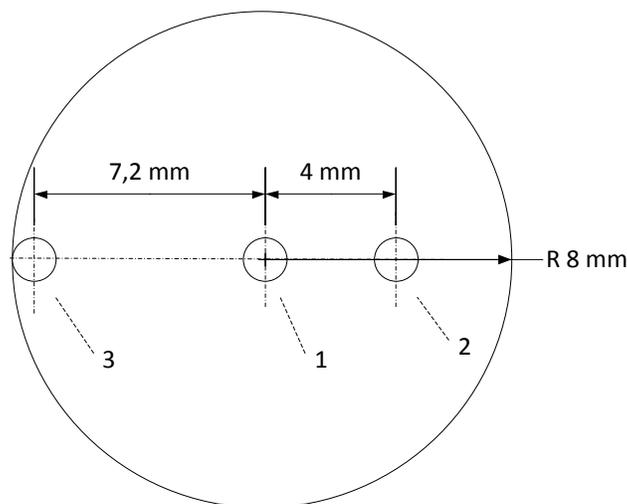


Figura 2.23. Esquema de los agujeros perforados en los monolitos en tres posiciones fijas a lo largo del radio. (Vista superior). 1. Posición central ($r = 0$ mm), 2. Posición intermedia ($r = R/2$), 3. Posición pared monolito ($r = 0,9 \cdot R$).

Para mantener fija la posición del monolito, éste se fijó anudándose a las vainas de los termopares con hilo metálico de aleación Kanthal[®]. Por su parte, la sustentación del lecho de catalizador se realizó sobre una placa porosa de Fecralloy[®], previamente calcinada a 900 °C durante 22 h.

En la Figura 2.24 se puede ver el esquema de los dos reactores, de lecho fijo y de estructurados y de cómo van colocados los termopares en su interior y exterior. Como se ha mencionado anteriormente, los termopares interiores se podían desplazar longitudinalmente, de modo que fue posible registrar datos de temperatura en distintas posiciones. El termopar exterior fue colocado a mitad de altura del lecho o del monolito, obteniendo la temperatura en ese punto y manteniendo la posición fija durante el experimento. Una representación del montaje del monolito en el reactor se puede ver en la Figura 2.25.

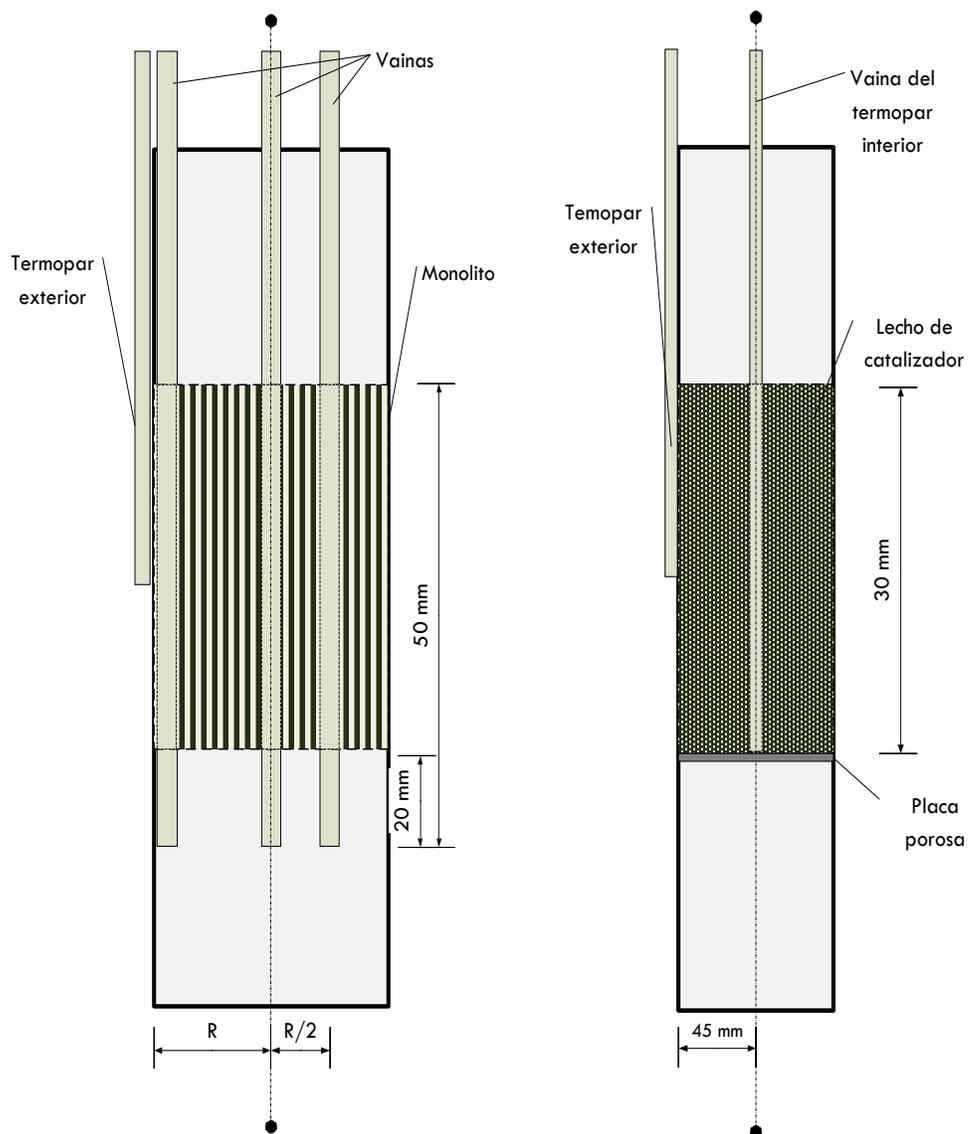


Figura 2.24. Esquema del interior de los reactores indicando la posición de las vainas de los termopares. Izquierda: catalizadores estructurados. Derecha: lecho fijo.

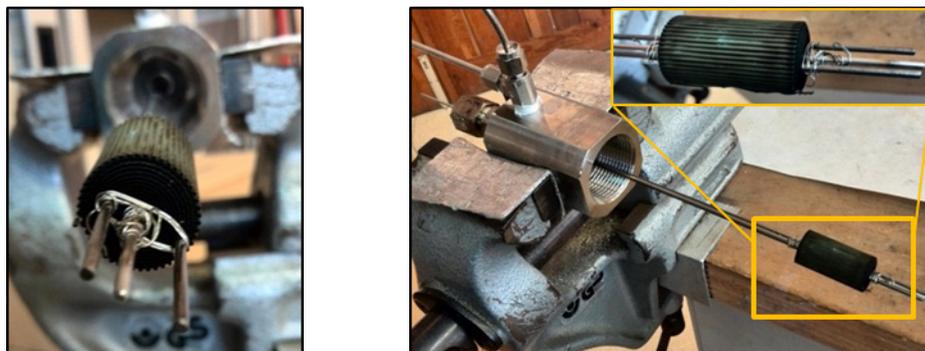


Figura 2.25. Imágenes del anclaje de un monolito al conjunto de vainas del reactor de estructurados. Nudos del hilo Kanthal® (izquierda). Monolito sujeto a las vainas del cabezal del reactor de estructurados (derecha).

2.7.2.2. Protocolo de puesta en marcha y condiciones de reacción

Los experimentos tanto para reacciones con catalizador en polvo como para estructurados siguieron el mismo procedimiento. Una vez cargado el catalizador en el reactor y comprobada la ausencia de fugas a 20 bares se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Purga del sistema con N_2 durante 10 min.
2. Reducción del catalizador a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h con un flujo de H_2 puro de 54 mLN/min .
3. Purga del sistema con N_2 durante 30 minutos a $350\text{ }^\circ\text{C}$.
4. Enfriamiento a $180\text{ }^\circ\text{C}$ y presurización del reactor con N_2 .
5. Introducción de la mezcla gaseosa de reacción y análisis de los moles iniciales por la línea de bypass.
6. Alimentación de la mezcla de reacción al reactor y calentamiento hasta la temperatura de $220\text{ }^\circ\text{C}$.
7. Cuando alcanza la temperatura de $220\text{ }^\circ\text{C}$, se considera como tiempo inicial de la reacción.

Durante el análisis de los moles iniciales se comprueba que los valores de las áreas que indica el cromatógrafo para los diferentes compuestos son reproducibles. Una vez iniciada la reacción se analizan cada dos horas los

gases que salen del cromatógrafo. Los líquidos y ceras se recogen una vez terminada la reacción y son posteriormente analizados en otro cromatógrafo off-line, modelo Agilent 7890 A.

Las condiciones de reacción habituales se fijaron en $P = 20$ bar y $T = 220$ °C. La velocidad espacial se modificó entre valores de $3 - 12$ $\text{LN}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$, según el experimento determinado. En algunos casos en particular se realizaron también pruebas a diferentes temperaturas y velocidades espaciales.

Para la medida de los perfiles de temperatura se utilizaron dos estrategias. En el caso del lecho fijo, al tener sólo un termopar en el interior, una vez alcanzado el estado estacionario se cambió el control de la temperatura del termopar interior al termopar exterior (pared del reactor). De esta manera, el sistema mantuvo la misma temperatura de reacción y el termopar interior pudo desplazarse libremente a lo largo del lecho. Se registraron valores de temperatura cada 0,5 cm.

Para los perfiles de temperatura de los monolitos, debido a la limitación física que suponen las dimensiones de la caja caliente del sistema de reacción, fue complicado manipular los termopares para desplazarlos. Las pruebas iniciales demostraron que el perfil longitudinal seguía siempre el mismo patrón y que no producía nunca una ΔT superior a 3 °C entre la entrada y salida del monolito. Sin embargo, sí que se observaron grandes diferencias en el perfil radial, para los diferentes monolitos y condiciones de reacción utilizadas. Por esta razón, los experimentos realizaron según el esquema de la Figura 2.26. El termopar de control fue el central, situado, como en el reactor de lecho fijo, a la salida del medio de reacción. Una vez alcanzado el estado estacionario, y conocida la temperatura en los otros puntos radiales, se subió el termopar central hasta la misma altura, comprobándose el valor de la temperatura en ese punto. El gradiente de temperatura radial, se consideró como la diferencia entre la temperatura axial y la exterior, a mitad de altura del monolito.



Figura 2.26. Posiciones de los termopares internos y externo en un experimento con catalizador estructurado al inicio (izquierda) y en estado estacionario (derecha).

2.7.3. Zona de análisis de los productos

2.7.3.1. Análisis de gases

Como se ha mencionado anteriormente, el análisis de los productos está constituido por el análisis de las tres fracciones producidas: hidrocarburos gaseosos, líquidos y ceras. Todos ellos fueron cuantificados mediante cromatografía de gases. Los productos gaseosos, mediante un CG on-line conectado a la salida del reactor y los líquidos y ceras mediante otro GC off-line a partir de las muestras recogidas al final de la reacción.

En primer lugar se describirá el CG para la fracción gaseosa que sale del sistema de reacción. El esquema de válvulas y columnas se puede ver en la Figura 2.27.

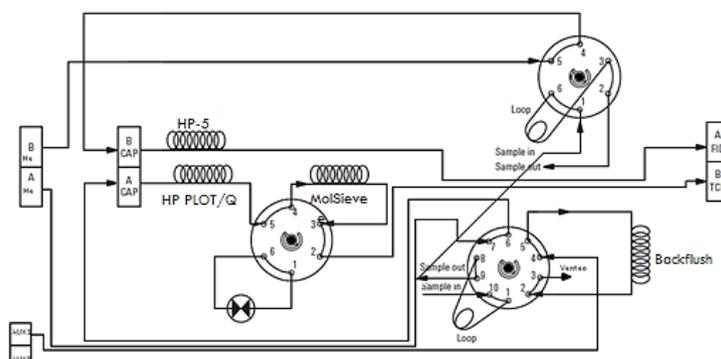


Figura 2.27. Esquema del sistema de válvulas y columnas del cromatógrafo de gases on-line Agilent 6890 N.

El cromatógrafo presenta dos líneas de análisis, ambas formadas por columnas capilares. La primera línea está conectada a un detector FID mediante una columna HP-5, que separa los hidrocarburos entre C_3 y C_{20} . La otra línea está conectada a un detector TCD y consiste, en primer lugar, en una precolumna empaquetada (Porapak Q) que retiene compuestos de peso molecular medio (C_5 - C_{20}) y los elimina posteriormente mediante *backflush* o inversión de flujo. De este modo, a esta línea de análisis entran sólo los gases permanentes (H_2 , N_2 , CH_4 y CO), que son separados por una columna de tipo tamiz molecular (HP-Molsieve) y por otro lado, los hidrocarburos más ligeros (fracciones C_2 - C_4) y el CO_2 , que son separados por una columna HP-Plot/Q.

El programa del horno utilizado, así como las condiciones a las que se mantuvieron los detectores se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Programa de temperatura del horno para los análisis de gases y condiciones de los detectores.

Programa de temperatura del horno	Detector TCD	Detector FID
$T_0 = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 10\text{ min}$ $R_1 = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $(5^{\circ}\text{C}/\text{min})$ $T_2 = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 0\text{ min}$ $R_2 = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ $(25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})$ $T_3 = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 7\text{ min}$	Temperatura = $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ Flujo de referencia = $20\text{ mL}/\text{min}$ Makeup He = $2\text{ mL}/\text{min}$	Temperatura = $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ Flujo de H_2 = $45\text{ mL}/\text{min}$ Flujo de Aire = $450\text{ mL}/\text{min}$ Makeup N_2 = $30\text{ mL}/\text{min}$

2.7.3.2. Análisis de líquidos y ceras

Los análisis de los productos recogidos tras la SFT (líquidos y ceras) se analizaron por separado en un CG Agilent 7890A con inyector automático, columna capilar de alta temperatura (VF-5 UltiMetal™) y detector FID. El programa del horno y las condiciones del detector FID se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Programa de temperatura del horno y del detector para el análisis de los líquidos y ceras.

Programa de temperatura del horno	Detector FID
$T_0 = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 0,5\text{ min}$ $R_1 = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $(20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})$ $T_2 = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 5\text{ min}$	Temperatura = $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ Flujo de H_2 = $30\text{ mL}/\text{min}$ Flujo de Aire = $400\text{ mL}/\text{min}$ Makeup N_2 = $25\text{ mL}/\text{min}$

Las muestras de líquidos se pesaron y se dejaron decantar para separar las fases acuosa y orgánica con una pipeta Pasteur. Únicamente se tuvo en cuenta la fracción orgánica de los líquidos para realizar el balance de carbono. Para el análisis de estas muestras, tanto líquidos como ceras, se pesó una cantidad determinada de ellas y disolvió con CS_2 . La cuantificación de los hidrocarburos totales obtenidos permitió conocer la distribución de productos de la reacción y el cálculo de la probabilidad de crecimiento de la cadena a partir de la correspondiente recta de Anderson-Schulz-Flory (ASF). En el Anexo aparecen descritas la cuantificación de los productos a partir de los resultados cromatográficos y la obtención experimental de la recta de ASF.

2.8. Referencias

1. Cejka, J., *Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. 254 (2): p. 327-338.
2. Márquez-Alvarez, C., Zilková, N., Pérez-Pariente, J., y Cejka, J., *Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas*. Catalysis Reviews, 2008. 50 (2): p. 222-286.
3. Zhao, Y.W.a.D., *On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates*. Chemical Reviews, 2006. 107 (7): p. 2821-2856.
4. Niesz, K., Yang, P. y Somorjai, G.A., *Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina*. Chemical Communications, 2005 (15): p. 1986.
5. Liu, Q., Wang, A., Wang, X., Gao, P. y cols., *Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 111 (1-3): p. 323-333.
6. Huang, B., Bartholomew, C.H., Smith, S.J., y Woodfield, B.F., *Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. 165: p. 70-78.
7. Huang, B., Bartholomew, C.H. y Woodfield, B.F., *Facile structure-controlled synthesis of mesoporous γ -alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. 177: p. 37-46.
8. Huang, B., Bartholomew, C.H. y Woodfield, B.F., *Facile synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. 183: p. 37-47.
9. Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis in microchannels*. Chemical Engineering Journal, 2011. 167 (2-3): p. 536-544.

10. Chapman, L.R., Patente norteamericana. US 4318828 A. *Enhanced oxide whisker growth on cold-rolled aluminum-containing stainless steel foil*. 1982.
11. Bartholomew, C.H., *Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel*. *Catalysis Letters*, 1990. 7 (1): p. 27.
12. Malet, P. y Caballero, A., *The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1988. 84 (7): p. 2369-2375.
13. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. y cols., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19 (6-7): p. 1017-1021.
14. Schanke, D., Vada, S., Blekkan, E.A., Hilmen, A.M. y cols., *Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1995. 156 (1): p. 85-95.
15. Zhao, S., Zhang, J., Weng, D., y Wu, X., *A method to form well-adhered γ - Al_2O_3 layers on FeCrAl metallic supports*. *Surface and Coatings Technology*, 2003. 167 (1): p. 97-105.

Capítulo 3.

Soportes de alúmina de porosidad controlada

Capítulo 3. Soportes de alúmina de porosidad controlada

Índice

3.1. Introducción	115
3.2. Materiales con porosidad controlada	115
3.2.1. Sólidos mesoporosos a partir de un agente plantilla	115
3.2.2. Copolímeros de bloque como agentes plantilla	119
3.2.3. Síntesis de alúmina a partir de dispersiones de bohemita	121
3.2.4. Síntesis de alúminas mesoporosas sin necesidad de agentes plantillas	122
3.2.5. Sólidos macroporosos	123
3.2.6. Sólidos jerárquicos	124
3.3. Resumen de la síntesis de los soportes de alúmina	125
3.4. Caracterización de los soportes de alúmina comercial	126
3.4.1. Propiedades texturales	127
3.4.2. DRX	130
3.4.3. FE-SEM	130
3.5. Caracterización de los soportes sintetizados	132
3.5.1. Propiedades texturales	132
3.5.2. DRX	135
3.5.3. FE-SEM	136
3.6. Soportes modificados	139
3.6.1. Caracterización de los agentes generadores de poro	139
3.6.1.1. Tamaño de partícula	139
3.6.1.2. Potencial Z	140
3.6.1.3. Análisis elemental	141
3.6.1.4. TGA	141
3.6.2. Estudio de variables en la preparación del soporte modificado	142

3.6.2.1. Efecto del método de dispersión de los materiales	144
3.6.2.2. Relación Spheralite/AGP	147
3.6.2.3. FE-SEM	150
3.6.2.4. Efecto del tamaño de agregado de los nanotubos de carbono	153
3.6.2.5. Relación Spheralite/AL2O ₃	154
3.6.2.6. DRX	156
3.7. Discusión de los resultados	156
3.7.1. Soportes comerciales	157
3.7.2. Soportes sintetizados con agente plantilla	158
3.7.3. Alúminas sintetizadas a partir de alcóxidos	159
3.7.4. Soportes modificados	160
3.8. Conclusiones	163
3.9. Referencias	165

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización de los soportes de alúmina seleccionados como candidatos para la posterior preparación de catalizadores de la SFT. Este proceso presenta limitaciones difusionales de reactivos y productos en condiciones habituales de operación en la industria (partículas de catalizador con $D_p = 1 - 3$ mm). Normalmente, esto se relaciona con un largo camino difusional a través de los poros del catalizador, en especial si son estrechos y largos. Es por esto que la obtención de soportes con una porosidad “a medida” ha sido uno de los grandes retos en la preparación de catalizadores para la SFT.

La caracterización de los soportes que se presenta aquí está orientada, en especial, hacia el conocimiento de la estructura porosa de las alúminas. Todas ellas se encuentran dentro del rango de las alúminas mesoporosas ($d_p = 2 - 50$ nm) y las macroporosas ($d_p > 50$ nm), en mayor o menor medida. Para una mejor clasificación se va a distinguir entre sólidos con mesoporos de pequeño diámetro (SMPD, $d_p = 2 - 10$ nm) y sólidos con mesoporos de gran diámetro (SMGD, $d_p = 10 - 50$ nm). Previa a dicha caracterización, se incluye una revisión bibliográfica que resume los principales métodos de síntesis y trabajos publicados sobre la preparación de soportes con porosidad controlada. En esta revisión se hace hincapié en la síntesis de alúminas mesoporosas, macroporosas, e incluso, en las estructuras jerarquizadas (carácter meso-macroporoso). Por último, se presenta la discusión de los resultados, de la cual se obtienen las principales conclusiones de este capítulo.

3.2. Materiales con porosidad controlada

3.2.1. Sólidos mesoporosos a partir de un agente plantilla

El descubrimiento de un nuevo material mesoporoso no convencional en 1992, por parte de *Mobil Oil Corporation*, el MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), sembró las bases de una nueva etapa en el estudio de los ahora conocidos como sólidos mesoporosos ordenados (SMO). Desde ese momento hasta ahora han sido cientos los SMO diferentes que se han desarrollado, con importantes y múltiples aplicaciones en la industria y la tecnología como absorbentes, soportes catalíticos, componentes ópticos y electrónicos, etc. [1-6].

La síntesis de estos materiales se desarrolló principalmente para compuestos de sílice, ya que permitía obtener tamaños de poro controlados, alta superficie específica (300 – 1000 m²/g) y estructuras ordenadas con buena resistencia térmica. Además de su gran superficie específica, su elevado volumen de poro (1 – 3 cm³/g) y un diámetro de poro mayor de lo habitual ($d_p > 2$ nm), facilitan la difusión de las moléculas durante las reacciones químicas. Estas propiedades convierten a los materiales mesoporosos en sustancias potencialmente aplicables en el ámbito de la catálisis heterogénea, tanto como catalizadores en sí mismos como soportes de metales activos.

Actualmente, los materiales mesoporosos se clasifican en ordenados y no ordenados. Las estructuras ordenadas (Figura 3.1) poseen poros o canales orientados de manera repetitiva, como en el MCM-41 o la SBA-15, aunque no tienen por qué contener paredes con una disposición atómica ordenada, es decir, pueden tener paredes cristalinas o amorfas. Por otro lado, las estructuras desordenadas pueden presentar poros de tamaños uniformes pero orientados al azar, como los sólidos de clase KIT-1 [7]. De igual modo que los ordenados, pueden estar formados por paredes cristalinas o amorfas.



Figura 3.1. Algunas de las estructuras ordenadas obtenidas mediante agentes plantilla.

La síntesis de estos materiales con porosidad controlada se basa en el uso de agentes plantilla o agentes directores de la estructura (ADE). Éstos, son moléculas de un determinado volumen que se distribuyen en el medio de síntesis y sobre las cuales se desarrolla la estructura porosa del sólido que se quiere preparar. Con esta estrategia pueden prepararse fundamentalmente tres tipos de materiales porosos: puramente inorgánicos (sílice, alúmina), orgánicos-inorgánicos o híbridos (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) y puramente orgánicos (polímeros o materiales de carbono) [1, 8]. Por otro lado, para la preparación de materiales microporosos ($d_p < 2$ nm), como las zeolitas, suelen utilizarse moléculas orgánicas sencillas, de menor tamaño, como agentes

directores de la estructura. Por lo contrario, para la generación de macroporos se suele recurrir a partículas macroscópicas, como se verá posteriormente.

Según el tipo de síntesis con agentes plantilla utilizada se puede distinguir entre métodos de réplica suaves y duros. Los métodos suaves, en inglés *soft-templating methods*, se caracterizan por utilizar moléculas de un tamaño no macroscópico como agentes plantilla. Estas moléculas pueden ser surfactantes, no surfactantes o polímeros. En el caso de los métodos duros, *hard-templating methods*, en ocasiones conocido también como *nanocasting* o *exotemplating*, se utilizan partículas de sólidos porosos como la SBA-15 o materiales de carbono, cuyas cavidades o poros se rellenan con el precursor del sólido. Finalmente, en ambas síntesis, la plantilla se elimina por extracción con un disolvente o por calcinación, dando como resultado la estructura mesoporosa del sólido final. La diferencia entre ambas, es que en el método duro la plantilla es externa y el precursor queda dentro (Figura 3.2 b), mientras que en el suave la plantilla es interna y el precursor queda en la parte externa (Figura 3.2 a).

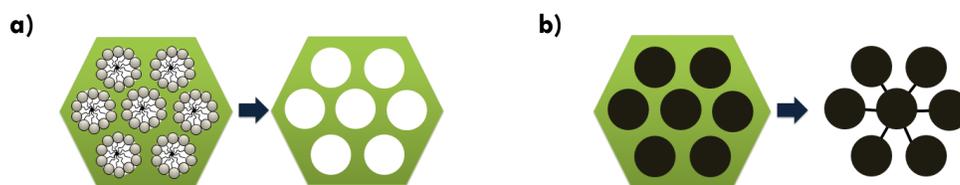


Figura 3.2. Métodos de síntesis o réplica mediante agentes plantilla: **a)** réplica suave o con plantilla interna; **b)** réplica dura o con plantilla externa.

En los métodos suaves, los ADE más utilizados son los surfactantes. Dentro de ellos, se pueden distinguir los iónicos (aniónicos y catiónicos) y los no iónicos, aunque existen otros tipos de surfactantes que presentan tanto cargas negativas como positivas como son los de tipo Zwitteriónicos y los cataniónicos. En términos generales, los iónicos se caracterizan por disociarse en medio acuoso formando iones. En el caso de los no iónicos, sus moléculas no muestran cargas en disolución, aunque están formadas por partes polares y apolares dentro de su estructura. Independientemente de su carácter iónico o no iónico, la principal característica de los surfactantes es que contienen, en una misma molécula, una parte hidrófila y otra hidrófoba. Debido a esto, bajo unas condiciones determinadas se produce una ordenación espacial de sus moléculas con objeto de minimizar su estado energético. Esta ordenación depende, entre

otras variables, de las fuerzas repulsivas entre sus partes iónicas, en caso de ser surfactantes iónicos, y del impedimento estérico y el efecto hidrofóbico en todos los casos. El efecto hidrofóbico hace que las unidades que presentan carácter hidrófobo se orienten de manera que minimicen el contacto con el medio acuoso. Por otro lado, las componentes polares o iónicas se orientan hacia las moléculas de agua. Esto ocasiona que por encima de una concentración determinada para cada medio surfactante-disolvente, llamada concentración micelar crítica, las moléculas de surfactante se ordenen en forma de micelas. La estructura de estas micelas varía según diferentes parámetros y puede adoptar numerosas formas, donde destacan, principalmente, la forma agregada (llamada también estructura finita) y la laminar (conocida también como continua). Cada una de las estructuras, como las mostradas en la Figura 3.3, produce una determinada estructura porosa diferente, donde el tamaño y forma de las micelas, así como su concentración son aspectos decisivos [9].



Figura 3.3. Algunas de las posibles estructuras de ordenación de las micelas de surfactante en un medio de disolución.

Aunque el mecanismo de formación de los sólidos mesoporosos mediante el uso de agentes plantilla es todavía objeto de controversia [10], parece que existen dos mecanismos principalmente aceptados por los que se obtienen este tipo de sólidos. El primero de ellos es el conocido como autoensamblado cooperativo (*cooperative self-assembly*). En este mecanismo, el precursor inorgánico condensa alrededor de las micelas del surfactante a medida que estas se forman. El segundo mecanismo es el de plantilla de cristal líquido verdadero (*true liquid crystal template*). En este mecanismo, primero se forma una estructura de cristal líquido mediante las moléculas de surfactante y posteriormente, las partículas del precursor inorgánico condensan sobre esa estructura de cristal líquido. Ambos mecanismos dan lugar a un compuesto que por calcinación estabiliza la estructura porosa final, réplica de la formada por las micelas, eliminando al mismo tiempo el agente director de la estructura [8].

El éxito alcanzado en la preparación de materiales ordenados de sílice hizo que se aplicaran estos métodos para obtener estructuras similares no silíceas. Los primeros en aparecer fueron compuestos de TiO_2 obtenidos mediante procesos sol-gel modificados y usando surfactantes a base de fosfatos [11]. Muchos fueron después los compuestos ordenados no silíceos que se fueron desarrollando [8, 12], aunque se tuvo que modificar ligeramente la síntesis para adaptarlo a cada material. De este modo, la síntesis de alúmina con una mesoporosidad controlada ha sido uno de los objetivos desde el descubrimiento de los SMO, ya que ésta ha sido tradicionalmente uno de los materiales de referencia en catálisis, procesos de absorción y filtrado de contaminantes, etc. Las alúminas tradicionales que se usan como soportes, llamadas alúminas de transición, proceden de la transformación térmica de precursores de alúmina hidratados (bohemita o boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, o bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$) a temperaturas superiores a los $400\text{ }^\circ\text{C}$ [13, 14]. Las superficies específicas que se consiguen en las alúminas así obtenidas se encuentran entre 100 y $300\text{ m}^2/\text{g}$, valores que se reducen si la alúmina se obtiene por calcinación a temperaturas mayores de $500\text{ }^\circ\text{C}$, debido al sinterizado de sus poros [15]. Para conseguir alúminas con una superficie elevada, un mayor volumen de poro y sobre todo capaces de mantener su reactividad (carácter ácido-base) y su estructura en procesos de alta temperatura, se intentaron aplicar las mismas estrategias de síntesis de las sílices ordenadas, sin mucho éxito al principio [16]. Al aplicar estos procesos, que utilizaban principalmente surfactantes catiónicos o aniónicos [17], se producía el colapso de la estructura porosa durante la calcinación del precursor de alúmina [18], a pesar de haber obtenido alúminas con superficies específicas cercanas a los $800\text{ m}^2/\text{g}$.

3.2.2. Copolímeros de bloque como agentes plantilla

Pinnavaia y cols. [19] fueron los primeros en utilizar surfactantes no iónicos, dando lugar a nuevas estructuras de sílice como las de tipo HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*) y MSU (*Michigan State University*), aunque con estructuras más desordenadas que los de tipo MCM. Pero el verdadero avance en la preparación de materiales mesoporosos se produjo tras la aplicación de los copolímeros de bloque de tipo óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno (*PEO-PPO-PEO*) como agentes plantilla. Esto permitió obtener materiales con poros de mayor tamaño (hasta 20 nm) y mayores espesores de pared, lo que mejora la resistencia térmica de las estructuras, al igual que ocurre en la mencionada SBA-15 [20] u otros materiales como los de

tipo FDU (*Fudan University*) o KIT (*Korea Advanced Institute of Science and Technology*) [21]. La posibilidad de crear estructuras porosas muy diferentes, en ocasiones tridimensionales y con poros interconectados como en la SBA-16 y su bajo precio, posiblemente hace de estos copolímeros los agentes plantilla más utilizados. Entre ellos, destacan los comercializados inicialmente por BASF con el nombre de Pluronic®. Se trata de una gran variedad de copolímeros de alto peso molecular, por ejemplo, el Pluronic® P123 tiene un peso molecular promedio de 5800 g/mol. Son surfactantes no iónicos, baratos, biodegradables y compatibles con otros surfactantes.

La preparación de las alúminas mesoporosas con copolímeros tribloque se basa en adaptar el proceso sol-gel para incorporar a estos ADE. La mayoría de las síntesis utilizan alcóxidos de aluminio (iso-propóxido, ter-butóxido) como precursores de la alúmina [22]. La rápida hidrólisis de estos alcóxidos en agua produce estructuras amorfas y poco estables térmicamente. Sin embargo, se observó que la síntesis hidrotermal, permitía un mejor control de las reacciones de hidrólisis y condensación dando lugar a estructuras de alúmina con paredes más cristalinas [16, 23, 24]. El inconveniente de esta metodología es que son procesos largos y complicados, debido a la lenta transformación del precursor en alúmina y a los necesarios pasos de lavado, centrifugado, etc.

Otro método más rápido y con buenos resultados para la preparación de alúminas mesoporosas es el autoensamblado por evaporación inducida (EISA, *Evaporation Induced Self-Assembly*) [25-28]. Este proceso utiliza un precursor de aluminio, normalmente $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o alcóxidos, que se disuelven en etanol junto con el agente plantilla y se secan hasta eliminar completamente el disolvente, para conseguir la alúmina por una posterior calcinación del sólido seco [29-31]. La rápida evaporación del disolvente, que ha de ser volátil, hace que la concentración del surfactante aumente de forma abrupta, superando su concentración micelar crítica. Esto hace que se produzca una rápida estructuración en forma de micelas sobre la que precipita el precursor inorgánico al mismo tiempo. Este proceso permite el control de las velocidades de hidrólisis y condensación, consiguiendo que la estructura generada se forme rápidamente y se mantenga estable, al evitar posibles cambios estructurales debidos a un secado más lento. Usando esta estrategia se han conseguido obtener estructuras ordenadas de alúmina, a diferencia de las desordenadas obtenidas habitualmente mediante los anteriores métodos comentados [30].

3.2.3. Síntesis de alúmina a partir de dispersiones de bohemita

La obtención de alúmina a partir de la bohemita, como ya se ha dicho, es uno de los procesos más utilizados para preparar este óxido metálico [15, 32-35]. Una de las formas más sencillas es preparar una dispersión coloidal de partículas de bohemita, que por secado y calcinación por encima de 400 °C, da lugar a las diferentes alúminas de transición, en especial, la γ -Al₂O₃, que es la más utilizada en catálisis. El método más empleado parece ser el propuesto por Yoldas y cols. [36] y que consiste en utilizar una sal de aluminio y peptizarla en un medio acuoso fuertemente ácido, dando lugar a geles transparentes que una vez calcinados se transforman en γ -Al₂O₃.

Los trabajos publicados por González-Peña y cols. [37] y posteriormente Díaz y cols. [38] demostraron que el uso de surfactantes no iónicos pueden dar lugar a una γ -alúmina térmicamente estable. Estos autores proponen que la formación de las estructuras mesoporosas en la alúmina es debida a una débil interacción entre las micelas del surfactante no iónico y las partículas del precursor inorgánico. A pesar de ser débil, la interacción es suficiente para que las micelas se establezcan entre las capas laminares de la bohemita, aumentando la separación entre ellas y permitiendo que se forme una estructura más desordenada pero más abierta. Esta teoría de la compactación en forma de “sándwich” ha sido respaldada por otros autores [16, 30, 39-41]. Por lo que parece que para obtener de forma sencilla alúminas mesoporosas con tamaño de poro controlado (no necesariamente ordenadas) únicamente se necesita una dispersión de bohemita y un copolímero de bloque como puede ser el Pluronic[®] P123 o el Pluronic[®] F127.

El tamaño medio de poro puede aumentarse aún más (15 - 30 nm) si se consigue expandir el volumen de las micelas de surfactante. Los agentes expansores (*swelling agents*) más habituales son alcoholes de cadena larga como el hexanol, butanol, iso-propanol, etc. o también el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) [30, 42, 43]. Estas moléculas orgánicas se absorben en el interior de las micelas, que tiene carácter apolar, de manera que por un impedimento estérico expande el volumen de las micelas, lo que da lugar a poros de mayor tamaño.

El grupo de Liu publicó un estudio sobre la síntesis de alúminas mesoporosas, investigando el efecto de múltiples variables [40]. En esta

publicación, se expone un proceso sencillo de obtención de alúminas con porosidad controlable a partir de dispersiones coloidales de bohemita y Pluronic® P123 (P123), basado en el método de la peptización comentado anteriormente. Este grupo estudió el efecto sobre la estructura porosa del tipo de surfactante, la relación Al/P123 y la fuente precursora de bohemita. Nuevamente, de acuerdo con González-Peña [37], basaron la creación de estructuras de alúmina abiertas en la acción restrictora de las micelas de P123 entre las placas de bohemita, que impide la compactación de las mismas durante la transformación térmica en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.4). Esta es una de las estrategias en las que se ha basado la preparación de dos de los soportes de alúmina sintetizados que se presentan en esta tesis, la AP_{0,5} y la AP_{2,7}.

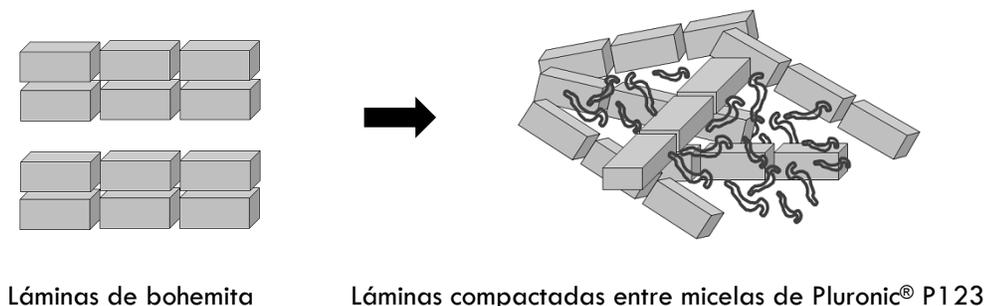


Figura 3.4. Proceso propuesto de formación de la alúmina mesoporosa a partir de bohemita y el copolímero tribloque Pluronic® P123.

Finalmente, como alternativa a los surfactantes se han propuesto otros agentes directores de la estructura como los ácidos hidrocarboxílicos [39], donde destaca principalmente el ácido cítrico [15, 29, 44]. Los resultados parecen indicar que la capacidad acomplejante del ácido cítrico sobre el aluminio permite directamente la obtención de poros de gran tamaño sin necesidad de surfactante.

3.2.4. Síntesis de alúminas mesoporosas sin necesidad de agentes plantillas

En los últimos años, han sido publicados trabajos en los que se consiguen alúminas mesoporosas sin necesidad de un agente plantilla, obteniéndose sólidos con elevada superficie específica y volumen de poro [45]. Entre ellas destaca de manera sorprendente la novedosa vía de síntesis propuesta por

Huang y cols. [41, 46, 47]. En esta síntesis únicamente se necesita una sal precursora de aluminio, como puede ser el nitrato de aluminio o los tradicionales alcóxidos y una base o simplemente agua. Lo que la hace diferente a otras síntesis propuestas es que ésta se hace en un medio, como ellos mismos denominan, con “disolvente en defecto”. Simplemente, añaden la cantidad estequiométrica de reactivos, es decir, de sal precursora y agua en un mortero. Después de la molienda manual durante unos minutos, el sólido precursor se transforma por calcinación a 700 °C en una γ -Al₂O₃ de elevada superficie específica (300 - 400 m²/g aprox.) y volúmenes de poro considerablemente altos (1 - 2 cm³/g). Estas alúminas presentan una alta resistencia térmica, al observarse sólo una ligera disminución de la superficie específica y el volumen de poro tras haber sido calcinadas a temperaturas cercanas a los 1000 °C. Este proceso es la base en la que se sustenta la síntesis de las alúminas AA_{SEC} y AA_{ISO} de esta tesis.

3.2.5. Sólidos macroporosos

Otro de los tipos de estructuras cerámicas que ha sido objeto de estudio durante décadas han sido los materiales macroporosos. El abanico de posibilidades de aplicación de estos sólidos también es muy amplio [48]. Volviendo a la alúmina, han sido muchas también las aplicaciones en las que se ha buscado una estructura macroporosa. Dentro de la catálisis, destaca especialmente su uso en monolitos de alúmina para catalizadores estructurados [49].

Las técnicas para generar macroporosidad son, en esencia, similares a las empleadas para sólidos de menores tamaños de poro. Se necesita un agente plantilla, que en este caso se denomina habitualmente agente generador de poros (AGP) y de nuevo, se trata de sustancias que se puedan eliminar de forma sencilla mediante calcinación o extracción con un disolvente. La diferencia es que en este caso los AGP suelen tener tamaños del orden de las micras, lo que puede dar lugar a poros desde unos cuantos cientos de nanómetros hasta poros de varias decenas de micras. Los AGP más utilizados son materiales carbonosos como el negro de humo, polímeros como esferas de polimetacrilato [50] o poliestireno [51, 52], y por otro lado, todo tipo de materia orgánica capaz de ser reducida finamente como son los granos de trigo [53], fibras de algodón, levadura de cerveza [54], cáscara de arroz [55], madera y compuestos lignocelulósicos, polisacáridos, etc. En este caso, se pueden obtener

sólidos macroporosos directamente en seco, por mezcla y compactación del precursor y el AGP o bien a partir de suspensiones de ambos sólidos. En este último caso es importante conocer la carga superficial de los sólidos utilizados a diferentes valores de pH, para elegir las condiciones de síntesis más adecuadas. Esta fue la estrategia que se eligió para obtener los denominados soportes modificados A_{BC} y A_{C70} , utilizando suspensiones de una alúmina mesoporosa ya preformada y partículas de varios AGP, como son el negro de humo y los nanotubos de carbono. Sin embargo, uno de los problemas que existe en la generación de partículas sólidas con una elevada porosidad o fracción hueca es que, a mayor porosidad, menores son su resistencia mecánica y conductividad térmica [56].

3.2.6. Sólidos jerárquicos

Debido a la alta restricción difusional que puede suponer el uso de soportes de tipo SMPD y la disminución de la resistencia mecánica y la conductividad efectiva del sólido cuando éste es altamente macroporoso, se han desarrollado durante las últimas décadas técnicas para obtener sólidos con un carácter bimodal (meso-macroporoso), conocidas también como estructuras jerárquicas.

Estas técnicas son realmente las que se han explicado en los párrafos anteriores, simplemente, combinadas [29, 30]. Puesto que los agentes expansores de las micelas tienen un rango de expansión limitado es difícil tener sólidos con tamaños reproducibles y controlados sin necesidad de usar un exceso de surfactante. Por eso, la forma más sencilla de conseguir una estructura meso-macroporosa, es utilizar surfactantes y agentes generadores de poro en la misma síntesis. Así se han conseguido preparar alúminas jerárquicas para diferentes aplicaciones como la hidrodesulfuración [57], o en forma de monolitos meso-macroporosos para la oxidación preferencial de CO [49, 58].

3.3. Resumen de la síntesis de los soportes de alúmina

Además de los tres soportes comerciales que se eligieron, se prepararon dos soportes sintetizados en el laboratorio y dos soportes meso-macroporosos preparados mediante la modificación de un soporte mesoporoso comercial (alúmina Spheralite SCS 505). Se resumen aquí los métodos de preparación de los soportes sintetizados y de los modificados, descritos previamente en el Capítulo 2.

a) Soportes sintetizados

— A partir de un agente plantilla

La síntesis de estas alúminas se basó en el procedimiento propuesto por Liu y cols. [40]. En una síntesis habitual, se añaden una cantidad determinada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en un vaso de precipitados junto con cierta cantidad de H_2O destilada. El recipiente se introduce en un baño de agua y se calienta hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación mecánica (varilla agitadora). Una vez alcanzada esa temperatura se añade una determinada cantidad de HNO_3 (65 %) y se mantiene en agitación durante 4 h. Tras este período de tiempo, se añade la cantidad correspondiente de Pluronic® P123 según la alúmina que se quiere preparar y se mantiene la mezcla durante 3 h en agitación elevada. El gel obtenido se seca durante una noche en estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y se calcina en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, con rampa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se utilizaron dos relaciones $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{P123}$ en peso diferentes: 0,53 y 2,7. Las alúminas sintetizadas se denominaron $\text{A}_{\text{P}0,5}$ y $\text{A}_{\text{P}2,7}$, respectivamente.

— A partir de alcóxidos de aluminio en defecto de disolvente

Estas alúminas se prepararon siguiendo la metodología propuesta por Huang y cols. [41, 46, 47]. En una síntesis habitual se mezclan en un vaso de precipitados el alcóxido de aluminio con la correspondiente cantidad de agua destilada y se someten a una agitación mecánica intensa. En pocos segundos, la mezcla se vuelve un sólido blanquecino con aspecto de nieve. Por último, el sólido se calcina en aire a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h con una rampa de calentamiento de $2,33\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La relación molar alcóxido/agua fue de 0,2 para las dos

alúminas sintetizadas por esta metodología. Se utilizaron dos alcóxidos de alúmina diferentes: sec-butóxido e isopropóxido de aluminio. Las correspondientes alúminas se denominaron AA_{SEC} y AA_{ISO}.

b) Soportes modificados

La idea general de esta estrategia es la preparación de una suspensión acuosa de una alúmina preformada, junto con un agente generador de poro y partículas de alúmina coloidal. De esta forma, evaporando parte del medio dispersante y por posterior secado y calcinación se consigue el sólido final deseado. Los materiales seleccionados fueron:

- Alúmina comercial preformada
 - Alúmina mesoporosa Spheralite SCS 505 (Spheralite)
- Agentes generadores de poros:
 - Partículas de negro de humo *Carbon Black pearls* 2000 GP-3848 de Cabot (CB)
 - Nanotubos de carbono de pared múltiple Baytubes[®] C70-P de Bayer (C70).
- Alúmina coloidal:
 - Dispersión acuosa AL20 al 20 % (p/p) estabilizada a pH 4 de Nyacol Nano Technologies, Inc. (AL20)

3.4. Caracterización de los soportes de alúmina comercial

Los soportes de alúmina comercial seleccionados fueron:

- Alúmina Spheralite SCS 505 de Procatalyse (Spheralite)
- Alúmina HTa 101 Catalox[®] de Sasol (HTa 101)
- Alúmina FA100 de Cabot (FA100)

3.4.1. Propiedades texturales

En la Figura 3.5 se representan a modo de ejemplo dos distribuciones de tamaño de poros, una obtenida por fisisorción de N_2 y otra por porosimetría de mercurio. En ellas se describen las diferentes propiedades texturales adquiridas de cada técnica.

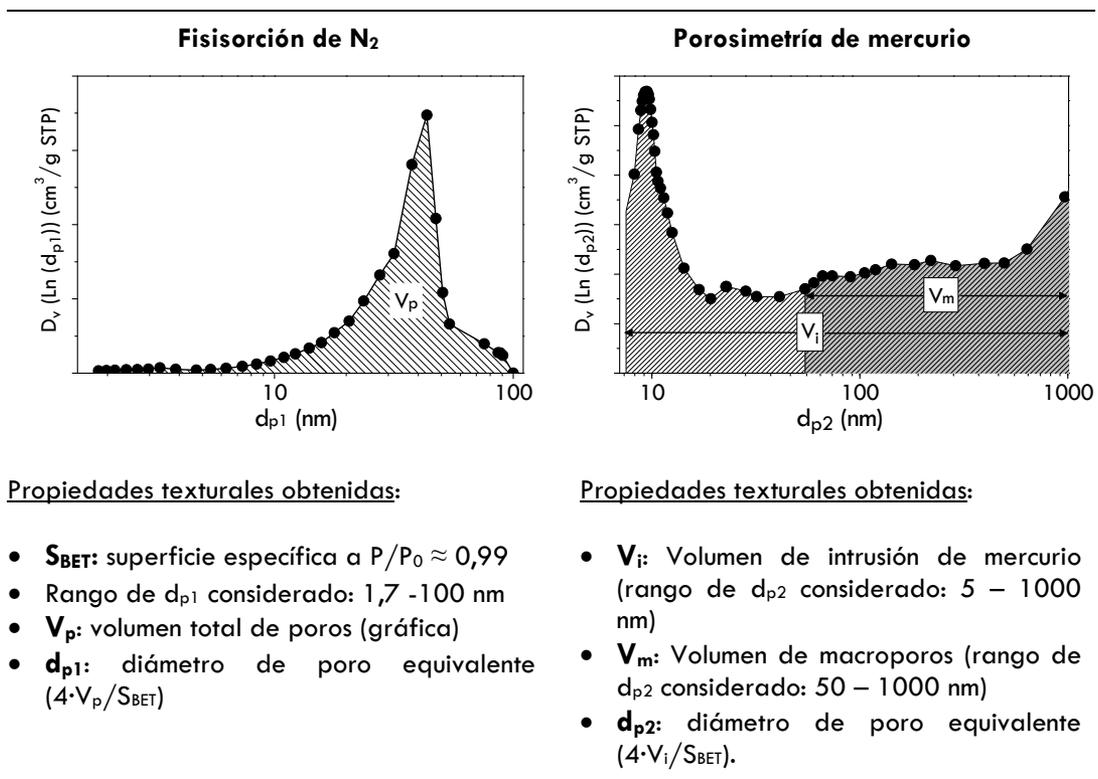


Figura 3.5. Leyenda de las propiedades texturales que aparecen en las Figuras y Tablas.

Una vez aclarados los diferentes términos, en la Tabla 3.1 se recogen las propiedades texturales más importantes de los soportes comerciales, obtenidas mediante fisisorción de N_2 y porosimetría de mercurio. Por otro lado, la Figura 3.6 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , los diagramas de intrusión-extrusión de mercurio y las distribuciones de tamaño de poros obtenidas por cada una de las dos técnicas.

Tabla 3.1. Propiedades texturales de los soportes comerciales obtenidas por fisiorción de N₂ y porosimetría de mercurio.

Soporte	Fisiorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
Spheralite	217	0,38	7	0,36	0,22	7
HTa 101	86	0,58	27	0,71	0,23	33
FA 100	91	0,84	37	1,54	0,99	67

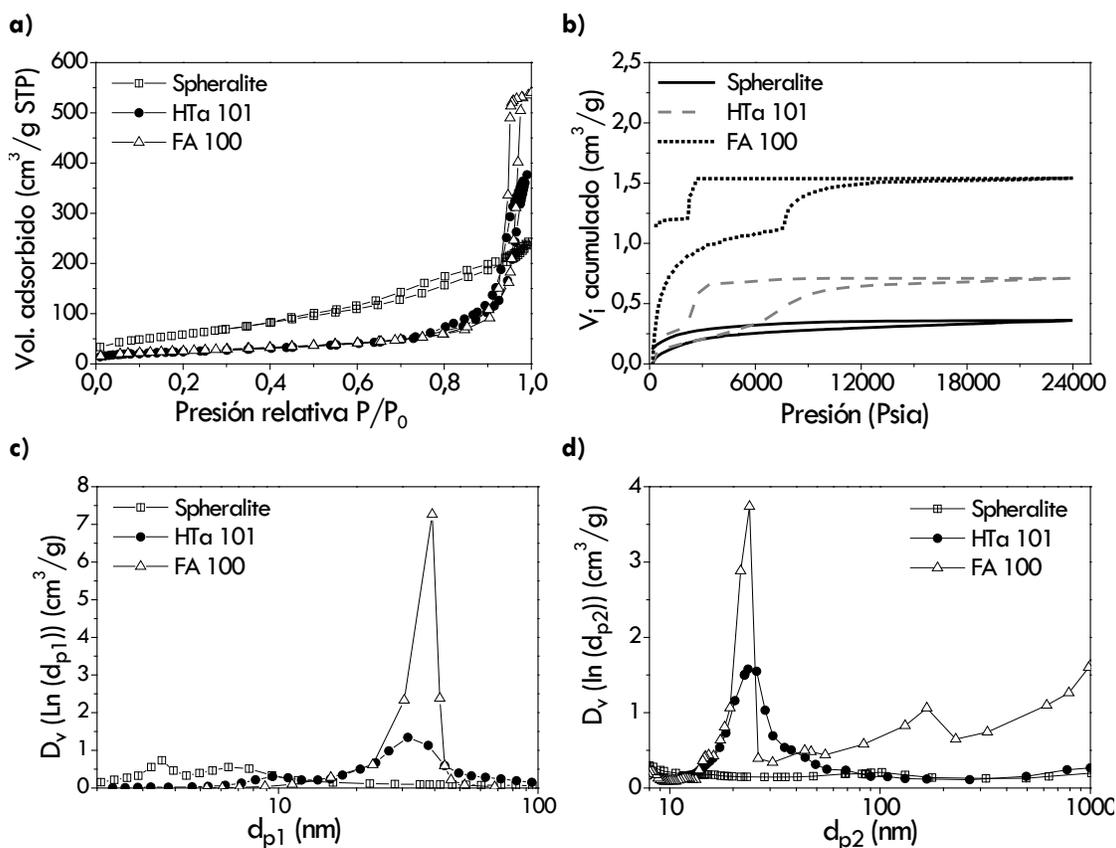


Figura 3.6. a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂; b) diagramas de intrusión-extrusión de mercurio; c) distribuciones logarítmicas del tamaño de poros obtenidas por el método BJH a partir de la rama de desorción; d) distribuciones logarítmicas del tamaño de poros obtenidas mediante porosimetría de mercurio a partir de la rama de intrusión.

En la Figura 3.6 a), se puede apreciar como todas las isotermas son de tipo IV, correspondientes a los sólidos mesoporosos. En esta gráfica también se ve claramente como la isoterma de adsorción de N_2 de la alúmina Spheralite es diferente a la de las otras dos alúminas. El punto de llenado de poros ($P/P_0 \approx 1$) de su isoterma queda por debajo de las otras dos, evidenciando un volumen de poro menor que el resto. En la Tabla 3.1, se comprueba este resultado. La alúmina Spheralite presenta el menor de los volúmenes de poro ($0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$). El diagrama de intrusión también confirma la ausencia de una estructura ordenada o con una porosidad centrada en un determinado tamaño de poro, mostrando un aumento progresivo del volumen de intrusión (Figura 3.6 b). Esto se ve también en las distribuciones de tamaño de poros (Figuras 3.6 c y d), con poros destacables entre 3 y 10 nm, pero mostrando una distribución amplia entre 10 y 1000 nm. Puesto que la distribución se centra en poros de menos de 10 nm, según ambas técnicas, podemos decir que la alúmina Spheralite es de tipo SMPD. Es reseñable sin embargo, que debido a esa amplia distribución de tamaño poros, esta alúmina presente un considerable volumen de macroporos ($0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$), muy probablemente debido a su morfología.

Por otro lado, las otras dos alúminas comerciales presentan isotermas con llenado de poros a volúmenes muy superiores a la Spheralite, lo que se puede relacionar con poros de mayor tamaño. Sus distribuciones se centran en diámetros más cercanos a 20 nm o superiores, como queda corroborado por ambas técnicas de caracterización, (Figuras 3.6 c y d). En el caso de la alúmina FA100, ésta muestra un volumen y un diámetro de poro equivalente muy superiores a las otras dos alúminas, (Tabla 3.1). Su distribución presenta un carácter bimodal, por un lado, un intervalo amplio a tamaños muy grandes ($> 100 \text{ nm}$), que se corresponden con la primera curva ascendente en su diagrama de intrusión, y por otro, aproximadamente a los 20 nm, que correspondería a la segunda pendiente de dicha curva, a presiones mayores. Este carácter bimodal, sólo puede apreciarse en la distribución de tamaños de poro obtenida por porosimetría de mercurio, (Figura 3.6 d), ya que el volumen aportado por los macroporos no se puede calcular con exactitud por fisisorción de N_2 . Por tanto, puede considerarse como más representativo de su estructura porosa el diámetro de poro equivalente de 67 nm calculado por porosimetría de mercurio, evidenciando su importante carácter macroporoso. Al contrario, en las otras dos alúminas, debido a su menor aporte macroporoso, los volúmenes de poro e intrusión calculados por ambas técnicas son más parecidos entre sí.

Finalmente, la alúmina HTa 101 exhibe unos volúmenes de poro e intrusión con valores intermedios entre la Spheralite y la FA100 y una distribución de tamaño de poros de carácter bimodal, centrada en poros de 10 y 30 nm y con un volumen macroporoso prácticamente igual al de la Spheralite. Por tanto, se podría decir que ésta alúmina es de tipo SMGP ($d_p = 10 - 50$ nm), a diferencia de la Spheralite.

3.4.2. DRX

La caracterización por difracción de rayos X (Figura 3.7) confirma que los tres soportes comerciales presentan patrones de difracción de estructura cristalina correspondientes a la γ - Al_2O_3 (Ref. 00-001-1308).

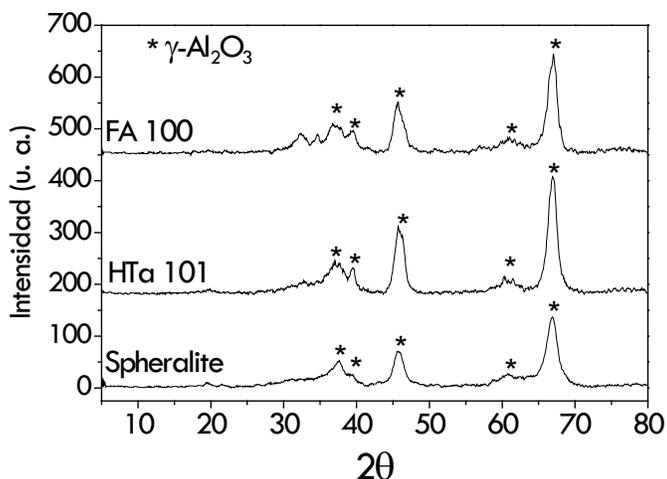


Figura 3.7. Difractogramas de los soportes comerciales de alúmina.

3.4.3. FE-SEM

En la Figura 3.8 se pueden ver las micrografías FE-SEM de los soportes comerciales. Las imágenes muestran morfologías diferentes. El aspecto de la superficie de las alúminas concuerda con los resultados de porosimetría de mercurio y DRX. Se puede ver como la alúmina Spheralite (Figuras 3.8 a y b) presenta una porosidad más cerrada o compacta que las otras dos alúminas. Al contrario, la FA100 presenta la morfología con porosidad más abierta de las tres, mientras que la HTa 101 parece mostrar una morfología con porosidad intermedia entre las otras dos.

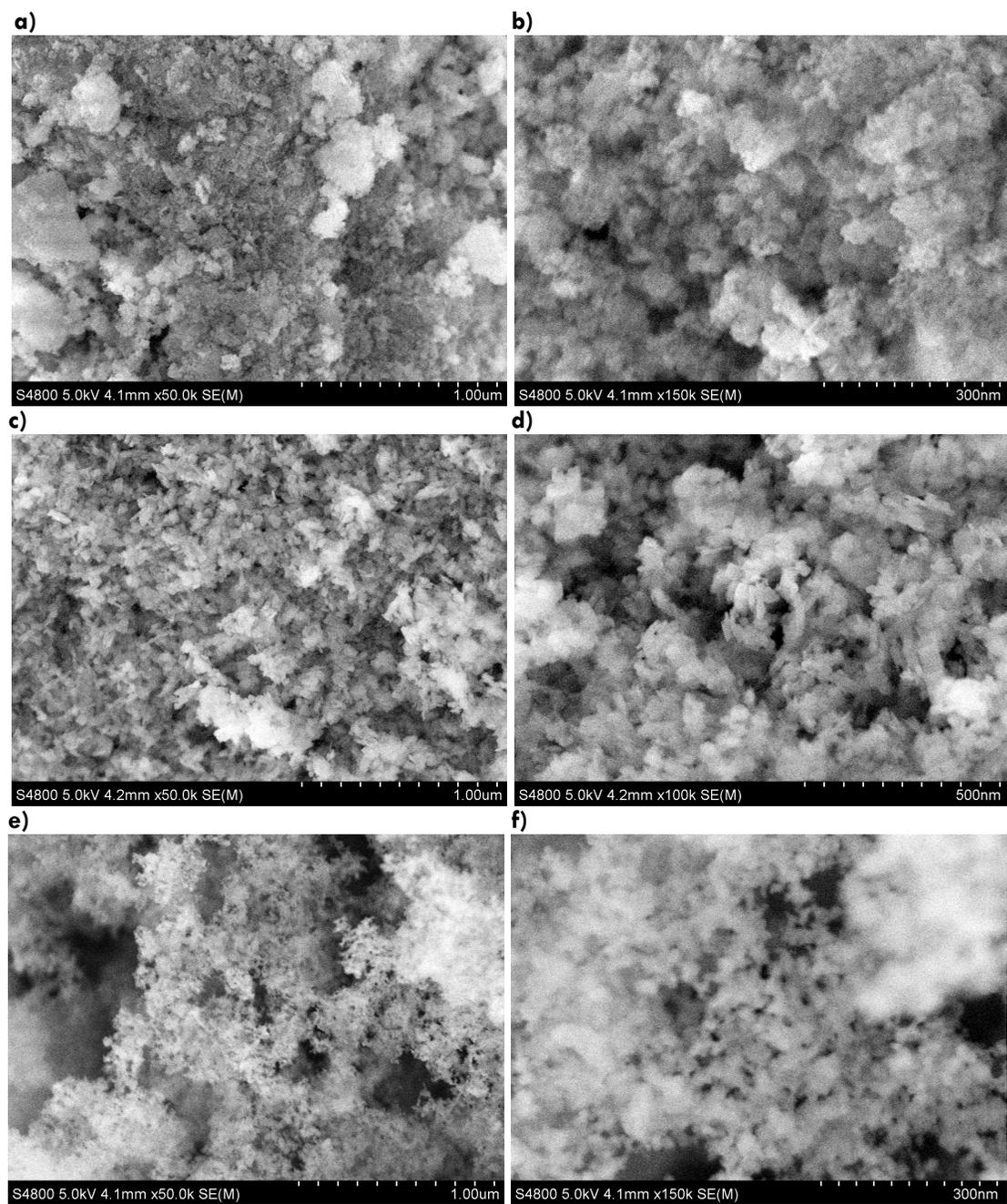


Figura 3.8. Micrografías FE-SEM de los soportes comerciales a 50k y 150k aumentos: **a)** y **b)** Spheralite; **c)** y **d)** HTa 101; **e)** y **f)** FA100.

3.5. Caracterización de los soportes sintetizados

Los soportes sintetizados corresponden a las alúminas preparadas a partir de sales precursoras de aluminio y mediante diferentes métodos de síntesis. Las alúminas sintetizadas a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Pluronic[®] P123 se denominaron $\text{AP}_{0,5}$ y $\text{AP}_{2,7}$, en función de la relación $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Pluronic}^{\text{®}}$ P123 usada en su preparación. Por otro lado, las obtenidas a partir de alcóxidos de aluminio fueron nombrados como AA_{SEC} y AA_{ISO} , según el alcóxido utilizado en la síntesis (sec-butóxido e isopropóxido, respectivamente).

3.5.1. Propiedades texturales

En la Tabla 3.2 aparecen las propiedades texturales de los soportes sintetizados, obtenidas por fisisorción de N_2 y porosimetría de mercurio. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , los diagramas de intrusión-extrusión y las distribuciones de tamaño de poros de ambas técnicas, aparecen en la Figura 3.9. Adicionalmente, se ha añadido el soporte de referencia (Spheralite) para su comparación.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de la alúmina Spheralite y de los soportes sintetizados, obtenidas por fisisorción de N_2 y porosimetría de mercurio.

Soporte	Fisisorción de N_2			Porosimetría de mercurio		
	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (nm)	V_i (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	d_{p2} (nm)
Spheralite	217	0,38	7	0,36	0,22	7
$\text{AP}_{0,5}$	228	1,05	18	1,06	0,35	19
$\text{AP}_{2,7}$	180	0,64	14	0,71	0,19	16
AA_{SEC}	303	1,67	22	0,99	0,49	13
AA_{ISO}	276	1,57	23	1,14	0,51	17

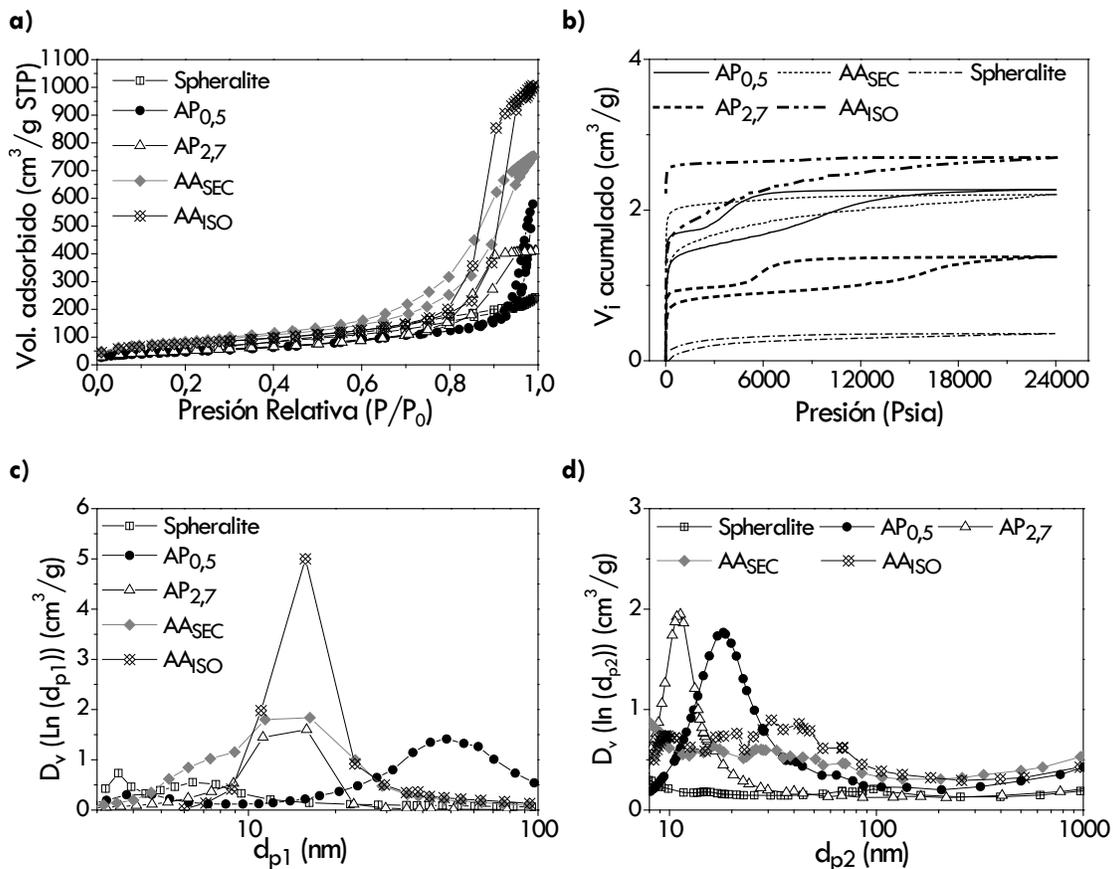


Figura 3.9. a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes sintetizados y el soporte de referencia; b) diagramas de intrusión-extrusión de los soportes sintetizados; c) distribuciones de tamaño de poros obtenidas por el método BJH; e) distribuciones de tamaño de poros obtenidas mediante porosimetría de mercurio.

a) Alúminas sintetizadas con agente plantilla

Las isothermas (Figura 3.9) corresponden con las de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de los sólidos mesoporosos. Los valores de la Tabla 3.2 muestran, en el caso de las alúminas obtenidas con agente plantilla, superficies específicas similares a la del soporte de referencia, aunque ligeramente por debajo en el caso de la AP_{2,7}. Estas alúminas muestran un mayor volumen de poro con respecto a la Spheralite (1,05 y 0,64 frente a 0,38 cm³/g), lo que hace que las isothermas estén por encima de la de la Spheralite

en el punto de llenado de poros ($P/P_0 \approx 1$), Figura 3.9 a. Dentro de estas dos alúminas, preparadas por el mismo método de síntesis, se puede ver el efecto de una concentración de agente plantilla diferente. La $AP_{2,7}$, con menor concentración de Pluronic® P123 en la síntesis, presenta menor superficie específica y volumen de poro que la $AP_{0,5}$. Así, se ve también como el volumen macroporoso de la $AP_{2,7}$ también es inferior al de la $AP_{0,5}$, e incluso al de la Spheralite. Esto hace que sus distribuciones de tamaño de poros se centren en diámetros diferentes (Figuras 3.9 c y d), quedando la distribución de la $AP_{0,5}$ centrada en poros de 50 nm y la de la $AP_{2,7}$ en poros de 10 - 20 nm. Por otro lado, en ambos soportes el volumen de intrusión fue igual o superior al volumen de poro indicado por fisorción de N_2 , debido por un lado, a la ausencia de microporosidad y por otro, a la presencia de los macroporos, no visibles por ésta última técnica, pero sí por porosimetría de mercurio. Por último, se puede ver como los diámetros de poro equivalentes calculados por ambas técnicas se corresponden bastante bien para estos dos soportes.

b) Alúminas sintetizadas a partir de alcóxidos y sin agente plantilla

En este caso, las isothermas de adsorción-desorción son nuevamente de tipo IV, correspondientes a sólidos mesoporosos. Estas alúminas muestran mayores superficies específicas que el resto de soportes (aprox. $300 \text{ m}^2/\text{g}$). Adicionalmente, se ve como las gráficas de intrusión-extrusión quedan situadas ligeramente por encima de las de los sintetizados con agente plantilla y muy por encima del soporte de referencia. En relación con esto, se observan puntos de llenado de poros a volúmenes adsorbidos muy elevados. Como consecuencia, los volúmenes de poro de ambas alúminas son elevados, superiores a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, como se puede ver en la Tabla 3.2 y la Figura 3.9 c. En este caso, los volúmenes de poro calculados mediante fisorción de N_2 son mayores que los de intrusión de la porosimetría de mercurio. Esto se debe principalmente a la superficie microporosa que muestran estos soportes ($24 \text{ m}^2/\text{g}$ para el AA_{SEC} y $20 \text{ m}^2/\text{g}$ para el AA_{ISO}) y a la que corresponde a poros de diámetros entre 2 y 5 nm, que se encuentra fuera del rango analizado por porosimetría de mercurio (5 – 1000 nm).

Por otro lado, se puede ver en la Figura 3.9 d como las alúminas procedentes de alcóxidos presentan distribuciones mucho más anchas que los soportes preparados con agente plantilla, abarcando diámetros de poro entre 2 y 100 nm. Además, la forma de las distribuciones de poro sugiere la

formación de estructuras porosas diferentes a las de las alúminas sintetizadas con agente plantilla. Esto también se puede ver en la forma de las curvas de los diagramas de intrusión (Figura 3.9 b) indicando, de igual forma, dos geometrías porosas diferentes. Por último, la diferencia en los valores texturales entre las dos alúminas preparadas a partir de alcóxidos implica que el tipo de alcóxido utilizado influye en la porosidad final obtenida.

3.5.2. DRX

Los difractogramas del soporte AP_{0,5} seco y calcinado se muestran en la Figura 3.10 a. El sólido seco, precursor de las alúminas obtenidas con el agente plantilla Pluronic® P123, muestra picos de difracción de la bohemita (AlO(OH), Ref. 00-049-0133), lo que indica que durante la síntesis y el secado se forma este compuesto. Se observa también un pico ancho a 22 ° que se corresponde con los grupos óxido del copolímero de bloque [38] Posteriormente, una vez calcinado a 500 °C se transforma en γ -alúmina (Ref. 01-075-0921), tanto en el caso de la alúmina AP_{0,5} como de la AP_{2,7} (Figura 3.10 b). Los picos de difracción están bien definidos por lo que las muestras son principalmente cristalinas y con anchuras de pico similares a los de la Spheralite.

En el caso de las alúminas obtenidas a partir de alcóxidos, se puede ver como ejemplo en la Figura 3.10 c, que el sólido AA_{SEC} seco muestra también un patrón de difracción correspondiente a la bohemita (Ref. 00-001-0774). Sin embargo, en este caso se pueden apreciar picos más anchos que los obtenidos en la bohemita de la síntesis con agentes plantilla. Esto podría ser indicativo de un menor tamaño de cristalito. El sólido final, después de la calcinación a 700 °C, se convierte en γ -Al₂O₃, tanto la AA_{SEC} como la AA_{ISO} (Ref. 00-001-1308). Estas dos alúminas presentan picos de difracción muy anchos (Figura 3.10 c), en comparación con la Spheralite y las alúminas AP_{0,5} y AP_{2,7}. Por tanto, el método de síntesis a partir de alcóxidos y sin agente plantilla, parece producir estructuras más amorfas o con cristales más pequeños que el método con ADE, utilizado para producir las otras dos alúminas sintetizadas.

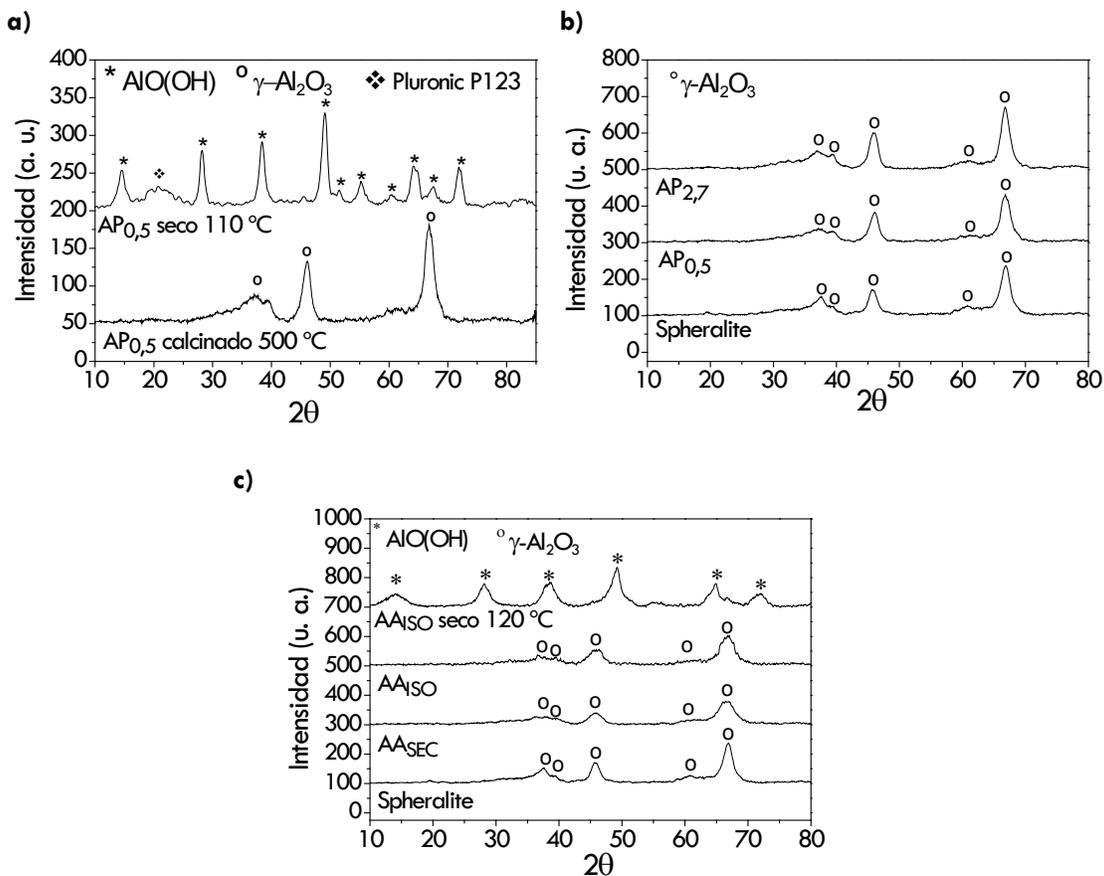


Figura 3.10. a) Difractogramas del soporte AP_{0,5} antes de calcinar (AlO(OH), bohemita) y después de la calcinación a 500 °C (γ -Al₂O₃); b) difractogramas del soporte de referencia y de los soportes AP_{0,5} y AP_{2,7}; c) difractogramas del soporte de referencia y de los soportes AA_{SEC} y AA_{ISO}.

3.5.3. FE-SEM

En la Figura 3.11 se pueden ver las micrografías FE-SEM de los soportes sintetizados a partir de un agente plantilla. Por su parte, la Figura 3.12 muestra las correspondientes micrografías de los soportes sintetizados a partir de alcóxidos.

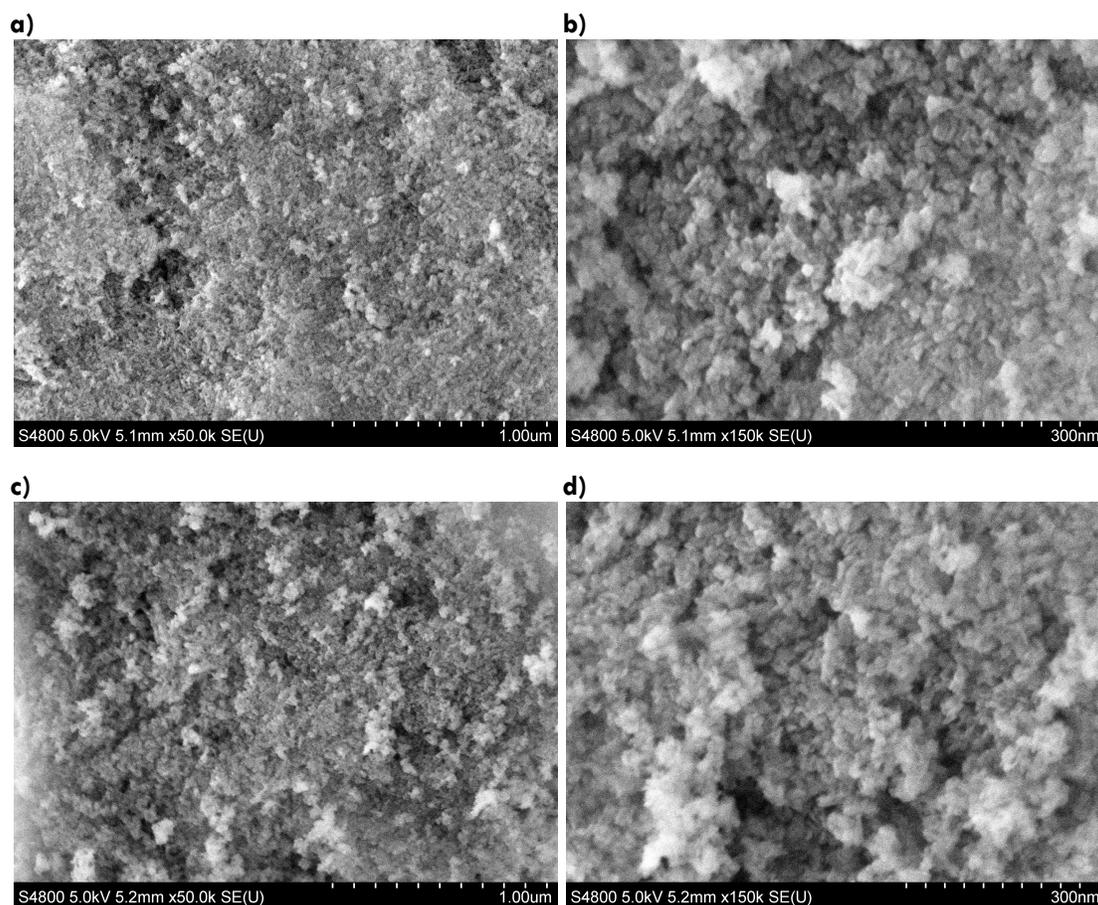


Figura 3.11. Micrografías FE-SEM de los soportes sintetizados a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Pluronic[®] P123. **a)** y **b)** $\text{AP}_{0.5}$; **c)** y **d)** $\text{AP}_{2.7}$.

En este caso se observa una superficie rugosa más o menos uniforme y homogéneamente distribuida. Es complicado distinguir la forma de los cristalitas de alúmina, aunque la muestra aparenta un tamaño de cristalitas similar a la de la Spheralite de acuerdo con los resultados mostrados en el apartado de DRX (Figuras 3.10 a y b). En las imágenes de FE-SEM parecen apreciarse tanto los mesoporos, como cavidades macroporosas de más de 100 nm, confirmando los resultados de fisisorción de N_2 y porosimetría de mercurio (Figura 3.9 y Tabla 3.2).

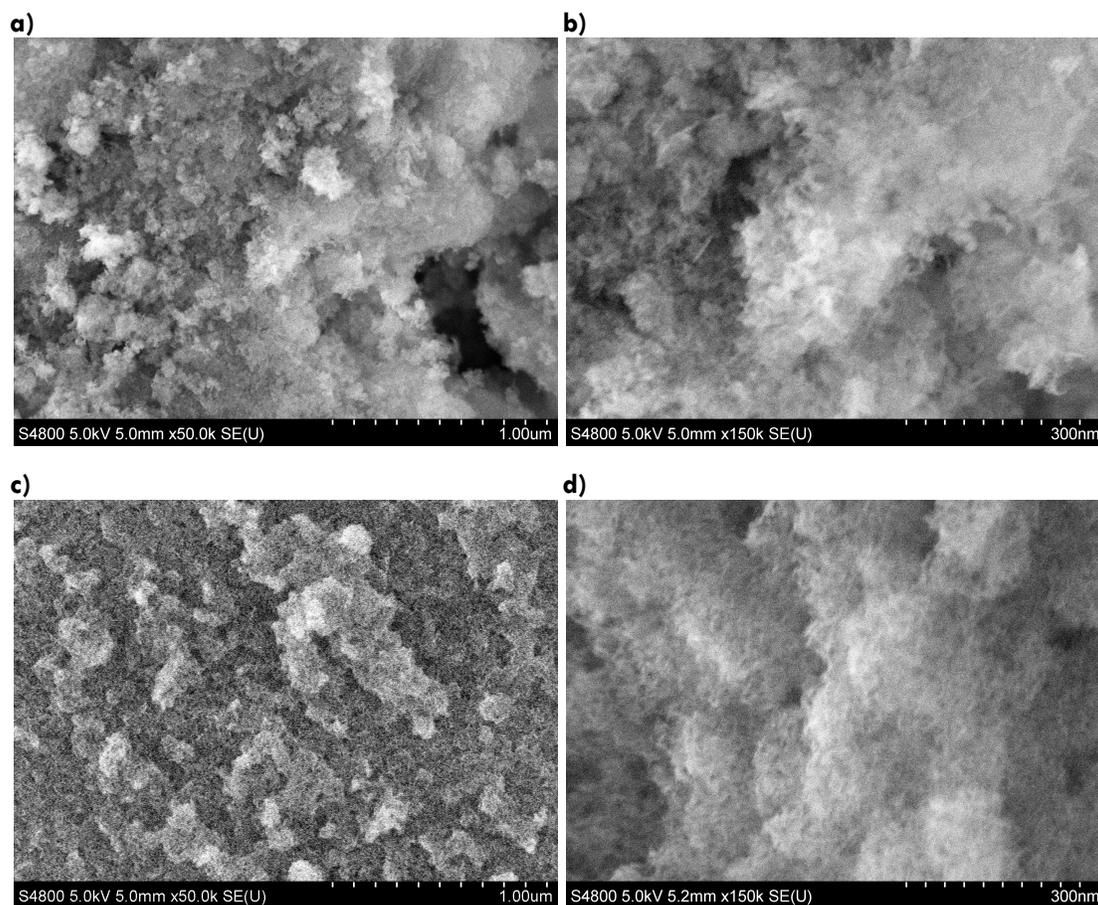


Figura 3.12. Micrografías FE-SEM de los soportes sintetizados a partir de alcóxidos de aluminio. **a)** y **b)** AA_{SEC}; **c)** y **d)** AA_{ISO}.

En el caso de los soportes sintetizados a partir de alcóxidos de aluminio se observa una rugosidad superficial con aspecto más suavizado que para las alúminas preparadas a partir de agente plantilla, lo que se corresponde con los difractogramas con picos más anchos para estas dos alúminas, seguramente debido a tamaños de cristal de alúmina de pocos nanómetros (Figura 3.10). Se observa también una morfología diferente a la observada en las alúminas AP_{0,5} y AP_{2,7} (Figura 3.11).

3.6. Soportes modificados

Con la idea en mente de conseguir una estructura porosa abierta, que facilite la difusión de las especies participantes en la SFT, se desarrolló otra estrategia para controlar la porosidad, diferente a la ya presentada hasta ahora, que como se ha visto, ha sido la síntesis completa de la alúmina a partir de sales precursoras de aluminio. Esta otra estrategia consistió en preparar los aquí denominados, soportes modificados. Éstos consisten en agregados de partículas de una alúmina mesoporosa preformada (Spheralite) a los que se le generó una cierta macroporosidad adicional. El procedimiento consistió en preparar suspensiones acuosas conteniendo la alúmina mesoporosa preformada y partículas de alúmina coloidal (AL20), añadida como agente aglomerante. La generación de la macroporosidad adicional en estos agregados se consigue a través de un agente generador de poro (AGP), que se añade a las suspensiones y finalmente se elimina mediante una etapa de calcinación. Los detalles de la preparación de estos soportes se pueden ver en el Capítulo 2.

El desarrollo de un método optimizado de preparación de los soportes modificados se realizó a partir de una serie de estudios previos, que permitieron obtener una formulación adecuada para el procedimiento final de preparación. Todas las muestras que se prepararon fueron analizadas principalmente por fisorción de N₂ y porosimetría de mercurio para estudiar la evolución de la porosidad en los sólidos preparados.

3.6.1. Caracterización de los agentes generadores de poro

Los componentes de las suspensiones para la preparación de los soportes modificados son básicamente tres: alúmina Spheralite, alúmina coloidal (AL20) y un agente generador de poro (CB o C70). Estos sólidos fueron caracterizados previamente a la preparación de los soportes de alúmina.

3.6.1.1. Tamaño de partícula

En primer lugar, se determinó el tamaño de partícula promedio de cada uno de los AGP en suspensión acuosa, mediante la técnica de difracción láser. Los resultados aparecen en la Tabla 3.3.

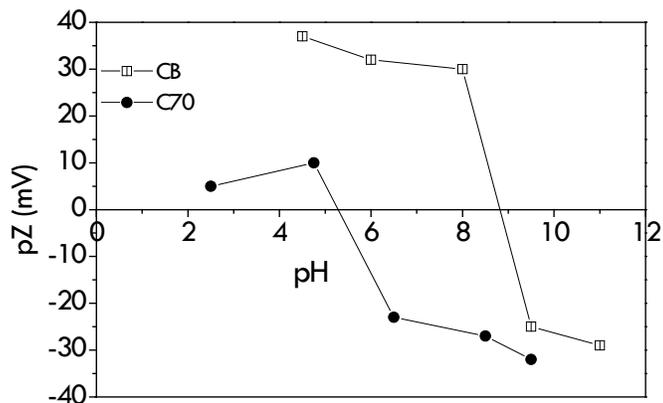
Tabla 3.3. Diámetros de partícula promedio de los agentes generadores de poro en suspensión acuosa, obtenidos por difracción láser.

Agente generador de poro	D _{4,3} (μm)	D ₉₀ (μm)
Negro de humo (BC)	19	27
Nanotubos de carbono (C70)	64	89

En la tabla anterior aparecen los diámetros promedio en volumen ($D_{4,3}$) y el percentil 90 (D_{90}) de la distribución de tamaños de partícula para los dos AGP, medidos en suspensión acuosa a pH 4. Como se puede ver, las partículas de negro de humo presentan un diámetro promedio muy inferior ($19 \mu\text{m}$) al de los nanotubos de carbono ($64 \mu\text{m}$). El D_{90} indica que aproximadamente el 90 % de las partículas tienen diámetros equivalentes por debajo de las $27 \mu\text{m}$, mientras que en el caso de los nanotubos de carbono ese valor asciende hasta las $89 \mu\text{m}$.

3.6.1.2. Potencial Z

Las curvas de potencial Z (pZ) frente al pH se presentan en la Figura 3.13. El punto isoeléctrico del negro de humo se halla en torno a un valor de pH de 9. Para los nanotubos de carbono el punto isoeléctrico se encuentra cercano a un valor de pH de 5. Se puede observar como a un pH próximo a 4 (pH utilizado en la preparación de los soportes modificados) las partículas de negro de humo presentan mayor pZ, lo que hace que debido a una mayor repulsión entre partículas se dispersen mejor que los nanotubos de carbono en esas condiciones.

**Figura 3.13.** Potencial Z en función del pH para los agentes generadores de poro BC y C70.

3.6.1.3. Análisis elemental

Adicionalmente, se determinó la composición elemental de los AGP. En la Tabla 3.4 aparecen los resultados para cada uno de ellos.

Tabla 3.4. Análisis elemental de los agentes generadores de poro utilizados. Los porcentajes son en peso. El término l.d. se refiere al límite de detección del equipo y corresponde con un 0,01 % para todos los elementos.

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Negro de humo (BC)	97,8	0,01	< l.d.*	1,04
Nanotubos de carbono (C70)	99	0,06	< l.d.*	0,11

Se puede apreciar, en los resultados anteriores, como los dos sólidos presentan porcentajes de carbono superiores al 97 %. Es importante destacar el contenido en azufre de las partículas de negro de humo, superior al 1 % en peso.

3.6.1.4. TGA

Las temperaturas de calcinación óptimas de los agentes generadores de poro se determinaron mediante análisis termogravimétricos (Figura 3.14). Para el negro de humo la temperatura de calcinación seleccionada fue de 600 °C y para los nanotubos de carbono, de 700 °C. La gráfica del C70 (Figura 3.14 b) presenta un hombro a unos 750 °C posiblemente debido a la presencia de formaciones de carbono gráfico y desordenado.

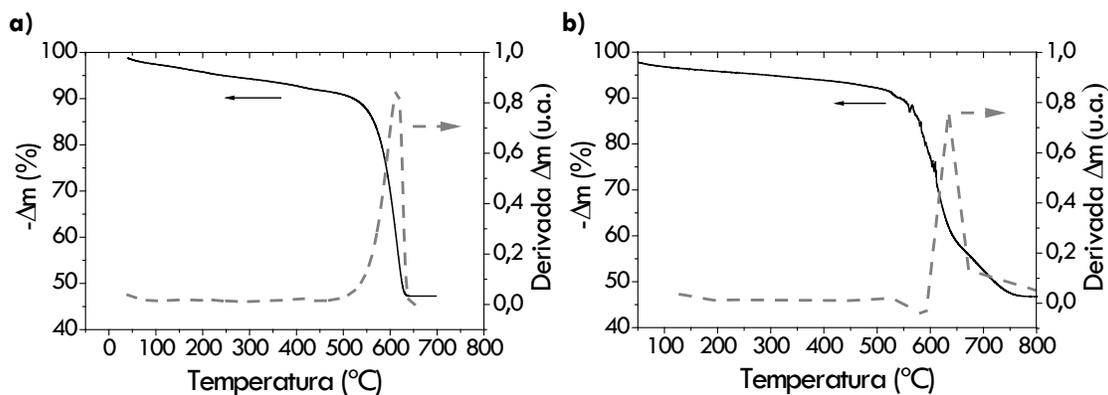


Figura 3.14. Variación de la masa de los agentes generadores de poro en función de la temperatura: **a)** BC; **b)** C70.

3.6.2. Estudio de variables en la preparación del soporte modificado

Una vez conocidas las características básicas de los agentes generadores de poro, se realizó una serie de estudios para determinar la formulación óptima de las suspensiones utilizadas en la preparación de los soportes de alúmina modificados. Las variables estudiadas fueron:

- Método de dispersión de los materiales
- Relación Spheralite/AL20
- Relación Spheralite/AGP
- Efecto del tamaño de partícula de los nanotubos de carbono

De los resultados obtenidos en estos estudios, se seleccionaron las condiciones y composiciones finales para la preparación de los soportes A_{BC} y A_{C70} .

— Estudio previo de reproducibilidad de la preparación

Antes de estudiar el efecto de diferentes variables en la porosidad de los soportes preparados es necesario validar el propio método de preparación de estos soportes. Se realizó una prueba de reproducibilidad con objeto de descartar que los posibles cambios en la porosidad se deban a una mala reproducibilidad de la preparación y no al cambio de las variables analizadas en cada caso. Por ello, se prepararon varios lotes de las alúminas A_{BC} y A_{C70} y se caracterizaron por fisisorción de N_2 y porosimetría de mercurio. Los resultados se muestran en la Tabla 3.5 y en la Figura 3.15. La preparación se hizo mezclando soporte, AGP y AL20 con agua destilada, ajustando el pH a 4 y bajo agitación magnética. La mezcla se introdujo en un baño de ultrasonidos en varias tandas de 10 minutos hasta formar una mezcla homogénea de todos los componentes. Una vez formada la mezcla homogénea, se mantuvo en agitación magnética durante 24 h, se secó 48 h a 60 °C y se calcinaron a sus respectivas temperaturas (apartado 3.6.1.4).

Se puede apreciar como el método de preparación a partir de suspensiones acuosas da lugar a soportes con una textura reproducible y con desviaciones estándar muy pequeñas (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Reproducibilidad de la preparación de los soportes modificados, estudiada mediante sus propiedades texturales. Condiciones para los soportes A_{BC}: Spheralite/AL20 = 9,5; Spheralite/BC = 1:1. Condiciones para los soportes A_{C70}: Spheralite/AL20 = 9,5; Spheralite/C70 = 3:1.

Muestra	Fisiorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
A _{BC1}	217	0,50	9	1,01	0,71	18
A _{BC2}	239	0,53	9	0,99	0,70	17
A _{BC3}	235	0,48	8	0,85	0,62	14
Promedio	230	0,50	9	0,95	0,68	16
Des. Est.	10	0,02	-	0,07	0,04	2
A _{C701}	158	0,58	15	0,98	0,71	25
A _{C702}	161	0,58	15	0,94	0,73	23
A _{C703}	156	0,56	14	0,99	0,74	25
Promedio	158	0,57	15	0,97	0,73	24
Des. Est.	2	0,01	-	0,02	0,01	1

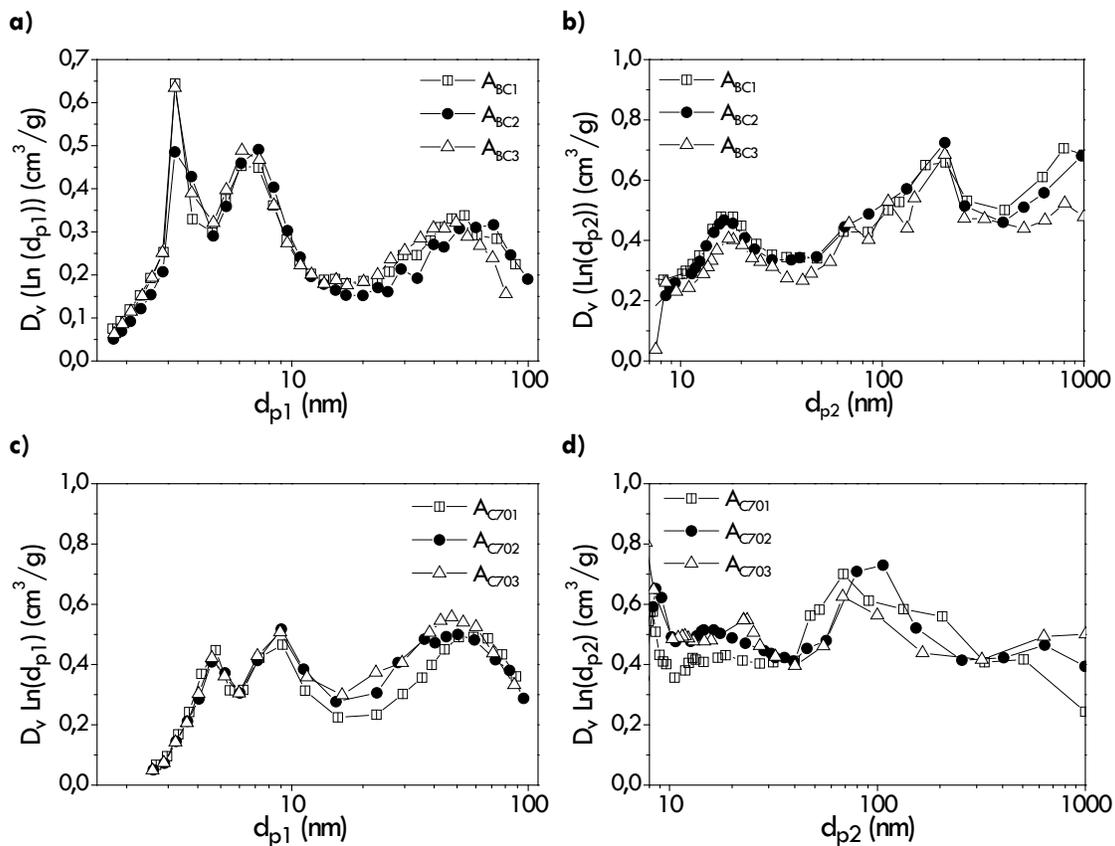


Figura 3.15. Distribuciones de tamaño de poros de diferentes lotes de soportes modificados: **a) y b)** A_{BC}; **c) y d)** A_{C70}.

Por último, en las gráficas de la Figura 3.15 se observa como la distribución puede variar ligeramente, pero los picos se mantienen siempre aproximadamente en la misma posición, dando volúmenes de poro, de intrusión y de macroporos reproducibles.

3.6.2.1. Efecto del método de dispersión de los materiales

Los soportes modificados se prepararon a partir de suspensiones acuosas a pH 4 de los materiales necesarios: alúmina Spheralite, alúmina coloidal y un agente generador de poro (Capítulo 2). Estos materiales se dispersaron de tres maneras diferentes:

- Agitación magnética durante 24 h (AM)
- Ultrasonidos 30 min + agitación magnética durante 24 h (US+AM)
- Molino de bolas 30 min + agitación magnética durante 24 h (MB+AM)

En cada uno de ellos se observó cómo influye el método de mezcla en la porosidad final generada con los dos AGP. En cada caso se ha añadido una muestra de referencia (S+AL20) que consiste en el mismo soporte modificado preparado con alúmina Spheralite y AL20 pero sin añadir ningún AGP. La relación Spheralite/AL20 es la misma para la referencia que para el resto de muestras.

a) Negro de humo

Los resultados de la caracterización textural del soporte A_{BC} preparado por cada uno de los métodos anteriores se muestran en la Tabla 3.6. Por su parte, las gráficas de sus distribuciones de tamaño de poros se presentan en la Figura 3.16.

Los datos presentados en la Tabla 3.6 dejan ver claramente que la textura del soporte A_{BC} resulta prácticamente la misma, independientemente del método de dispersión de los componentes de la suspensión. El volumen de poro por fisiorción corresponde con un valor próximo a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, y una superficie específica en torno a los $210 \text{ m}^2/\text{g}$ para todos ellos. Finalmente, el volumen de intrusión y el macroporoso también es muy similar para los tres métodos de

dispersión empleados. Es importante destacar la reducción del volumen de macroporos de la muestra de referencia (0,13 cm³/g) en comparación con el de la Spheralite (0,22 cm³/g), Tabla 3.1.

Tabla 3.6. Propiedades texturales del soporte A_{BC} preparado mediante diferentes métodos de dispersión de los materiales utilizados en su preparación. Relaciones (p/p) del soporte A_{BC}: Spheralite/AL20 = 9,5; Spheralite/BC = 1:1. Muestra de referencia (S+AL20): preparada en agitación magnética sin BC y con relación Spheralite/AL20 = 9,5.

Muestra	Método de dispersión	Fisiorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
		S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
S+AL20	Agitación magnética (AM)	186	0,40	9	0,30	0,13	6
A _{BC} - AM	Agitación magnética (AM)	239	0,53	9	0,99	0,71	17
A _{BC} - US+AM	Ultrasonidos + AM	209	0,44	9	0,97	0,67	19
A _{BC} - MB+AM	Molino bolas + AM	215	0,46	9	1,04	0,73	19

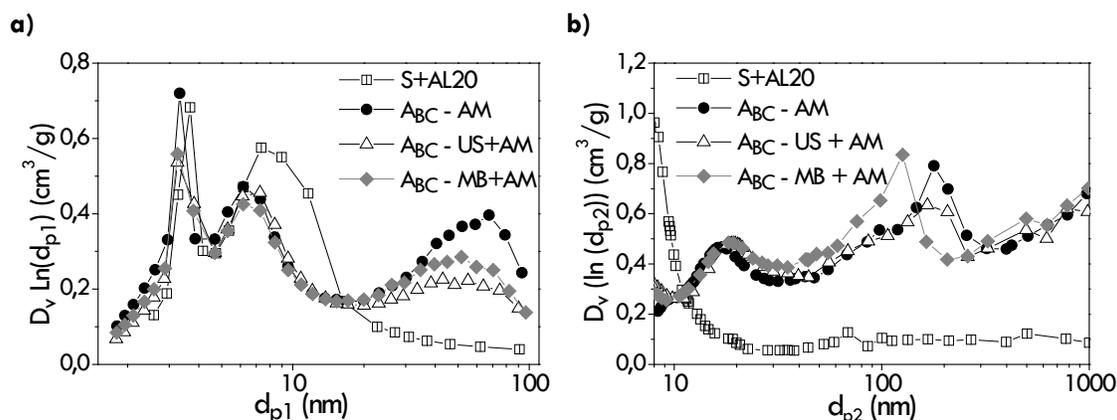


Figura 3.16. Distribuciones de tamaño de poros del soporte A_{BC}, preparado por distintos métodos de dispersión de los materiales, obtenidas por **a)** el método BJH (rama de desorción) y **b)** porosimetría de mercurio (rama de intrusión).

b) Nanotubos de carbono

Se repitió el mismo procedimiento con el otro agente generador de poro, con las mismas relaciones de Spheralite/AL20 y Spheralite/C70 que para el caso del negro de humo. La diferencia en este caso fue la temperatura de calcinación de la suspensión, que fue de 700 °C en lugar de los 600 °C empleados con el negro de humo (apartado 3.6.1.4). Los resultados de la

caracterización textural del soporte Ac_{70} preparado mediante diferentes métodos de dispersión se muestran en la Tabla 3.7. Por su parte, las distribuciones de tamaño de poros aparecen representadas en la Figura 3.17.

Tabla 3.7. Propiedades texturales del soporte Ac_{70} preparado mediante diferentes métodos de dispersión de los materiales. Relaciones (p/p) del soporte Ac_{70} : Spheralite/AL20 = 9,5; Spheralite/C70 = 1:1. Muestra de referencia (S+AL20): preparada en agitación magnética, sin C70 y con relación Spheralite/AL20 = 9,5.

Muestra	Método de dispersión	Fisiorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
		S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
S+AL20	Agitación magnética (AM)	156	0,41	11	0,31	0,11	8
Ac_{70} - AM	Agitación magnética (AM)	151	0,60	16	1,12	0,75	30
Ac_{70} - US+AM	Ultrasonidos + AM	152	0,63	17	1,11	0,73	29
Ac_{70} - MB+AM	Molino de bolas (MB)	162	0,61	15	1,22	0,80	30

Como se puede apreciar, de nuevo el método de dispersión de los materiales no afecta prácticamente a los valores texturales, salvo ligeramente en el caso del soporte Ac_{70} - MB. Este último, presenta mayores volúmenes de intrusión y macroporoso que los otros dos (Tabla 3.7 y Figura 3.17), lo que indica que la molienda favorece ligeramente la generación de una mayor macroporosidad en el rango examinado. Esto puede deberse principalmente a la reducción del tamaño de las partículas de C70, disminuyendo el tamaño de sus agregados.

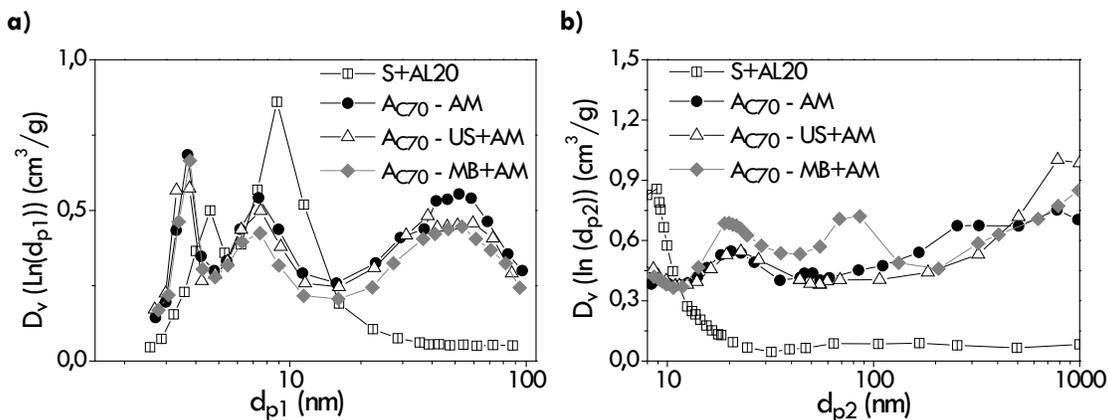


Figura 3.17. Distribuciones de tamaño de poros del soporte Ac_{70} preparado mediante diferentes métodos de dispersión, obtenidas por **a)** el método BJH y **b)** porosimetría de mercurio.

3.6.2.2. Relación Spheralite/AGP

En este estudio se fijó una relación Spheralite/AL20 de 9,5 en peso y se probaron relaciones de Spheralite/AGP de 1:3, 1:1 y 3:1 (p/p) para el negro de humo, y de 1:1 y 3:1 para los nanotubos de carbono. Los resultados de la caracterización textural de las muestras del soporte A_{BC} aparecen en la Tabla 3.8 y la Figura 3.18. De manera similar, los resultados para el negro de humo aparecen en la Tabla 3.9 y la Figura 3.19. Como referencia en cada caso, se muestra un soporte obtenido por el mismo procedimiento que el resto, con alúmina Spheralite y alúmina coloidal pero sin añadir agente generador de poro (S+AL20).

a) Negro de humo

En la Tabla 3.8 se puede observar que la alúmina preparada sin BC muestra un volumen macroporoso bajo (0,13 cm³/g), mientras que los resultados son muy similares entre sí para los soportes A_{BC} con diferente relación Spheralite/BC. Los tres soportes A_{BC} muestran superficies específicas en torno a los 220 m²/g. Tanto el volumen de poro como el diámetro de poro equivalente (d_{p1}) disminuyen al aumentar la masa de BC añadida, aunque los valores para las relaciones 3:1 y 1:1 son prácticamente iguales. Se observa lo mismo en los datos proporcionados por la porosimetría de mercurio. Finalmente, el soporte con relación 1:3 presenta los menores volúmenes de poro, macroporo e intrusión de mercurio. Lo mismo se aprecia en la Figura 3.18, en la que se ve como la curva de distribución de tamaño de poros de la relación 1:3 queda por debajo de las otras dos, tanto en fisisorción de N₂ como en porosimetría de mercurio.

Tabla 3.8. Resultados de la caracterización por fisisorción de N₂ y porosimetría de mercurio del soporte A_{BC} preparado con distintas relaciones Spheralite/BC y con una relación Spheralite/AL20 de 9,5. Referencia (S+AL20): muestra preparada con una relación Spheralite/AL20 de 9,5 y sin BC.

Spheralite/BC (p/p)	Fisisorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
S+AL20	186	0,40	9	0,30	0,13	6
A _{BC} – 3:1	220	0,56	10	0,93	0,76	17
A _{BC} – 1:1	239	0,53	9	0,99	0,71	17
A _{BC} – 1:3	203	0,40	8	0,83	0,57	16

Así pues, la menor relación Spheralite/BC (1:3) da lugar a una mesoporosidad similar a la de la muestra de referencia ($V_p = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$, $d_{p1} = 9 \text{ nm}$ aprox.) pero el mayor volumen de intrusión con respecto a la Spheralite sugiere que los poros generados con la relación 1:3 son fundamentalmente macroporos. Sin embargo, el resto de soportes aumentó tanto su volumen macroporoso como su V_p , lo que implica que con una menor cantidad de BC se generan también poros dentro del intervalo de los mesoporos.

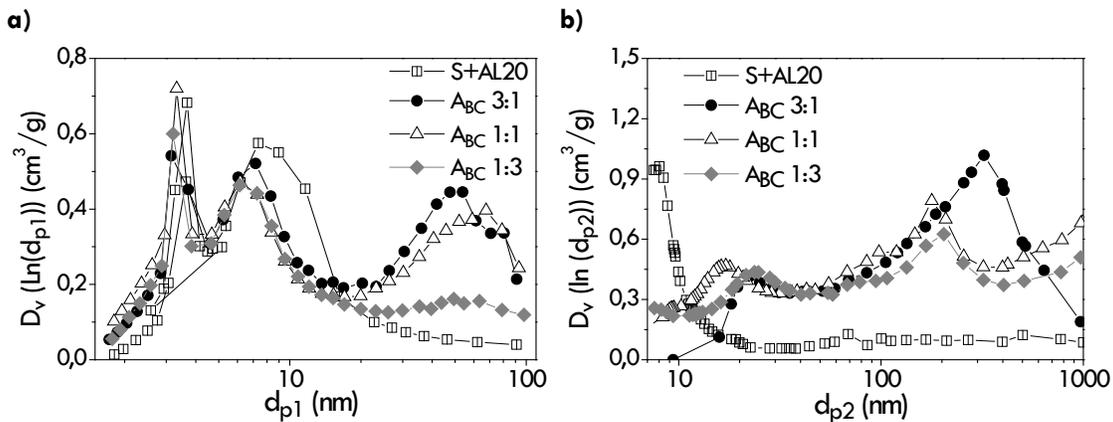


Figura 3.18. Influencia de la relación Spheralite/BC en la distribución de tamaño de poros del soporte A_{BC} , determinada por **a)** el método BJH y **b)** porosimetría de intrusión de mercurio.

Como se ve en la Figura 3.18, las distribuciones muestran siempre un aspecto trimodal, con picos centrados alrededor de 7, 20 y 250 nm cuando se añade el BC. Finalmente, la relación Spheralite/BC de 3:1 muestra un volumen macroporoso ($0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$) que representa el 81 % del volumen total de intrusión, siendo por tanto la que mayor fracción macroporosa contiene de las tres relaciones probadas.

b) Nanotubos de carbono

Una vez visto en el caso anterior que una excesiva adición de AGP produce distribuciones con menor macroporosidad, en el caso del C70 se eligieron las otras dos relaciones (3:1 y 1:1) para estudiar el efecto de su cantidad relativa sobre la porosidad final del soporte A_{C70} . La Tabla 3.9 y la Figura 3.19, resumen los resultados principales de la caracterización textural de los soportes preparados con C70.

Tabla 3.9. Propiedades texturales del soporte A_{C70} preparado con distintas relaciones de Spheralite/C70 y con una relación Spheralite/AL20 de 9,5. Referencia (S+AL20): muestra preparada con una relación Spheralite/AL20 de 9,5 y sin C70.

Spheralite/C70 (p/p)	Fisiorción de N_2			Porosimetría de mercurio		
	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (nm)	V_i (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	d_{p2} (nm)
S+AL20	156	0,41	11	0,31	0,11	8
A_{C70} 3:1	150	0,54	14	1,02	0,69	27
A_{C70} 1:1	152	0,63	17	1,10	0,70	29

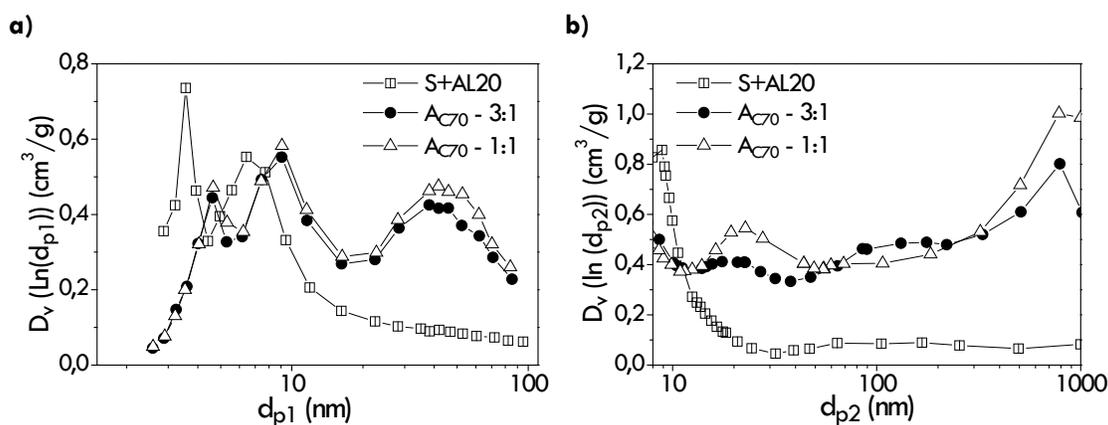


Figura 3.19. Distribuciones de tamaño de poros del soporte A_{C70} con diferentes relaciones Spheralite/C70, obtenidas mediante **a)** el método BJH y **b)** porosimetría de mercurio.

En este caso, las superficies específicas son bastante inferiores a las obtenidas con los BC, quedando en unos $150 m^2/g$ (Tabla 3.9). La alúmina sin C70 (referencia) presenta baja porosidad ($0,11 cm^3/g$) como ocurre en el caso del A_{BC} , mientras que las preparadas con nanotubos aumentan tanto su volumen de poro como su volumen de macroporos, otra vez, como pasaba con las alúminas A_{BC} de relaciones 3:1 y 1:1.

En cuanto a las distribuciones de tamaño de poros (Figura 3.19) se puede ver que las que corresponden a las dos relaciones estudiadas son muy similares entre sí, al igual que pasaba con el BC. De la misma manera, los volúmenes de poro ($0,54 - 0,63 cm^3/g$) e intrusión ($1,02 - 1,10 cm^3/g$) son también muy parecidos entre las dos muestras. El volumen macroporoso de los soportes A_{C70} así preparados, supone un 65 % aproximadamente del volumen total de intrusión, menor que el creado con el BC. A pesar de esto, el mismo volumen

macroporoso creado es igual para el A_{BC} que para el A_{C70} ($\sim 0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$). Al dar lugar a sólidos con menor superficie específica que en el caso del BC, los diámetros de poro calculados (d_{p1} y d_{p2}) están desplazados a valores mayores, entre los 20 y los 30 nm.

3.6.2.3. FE-SEM

Los soportes modificados se estudiaron por FE-SEM para conocer su morfología. Las micrografías se muestran en las Figuras 3.20, 3.21 y 3.22.

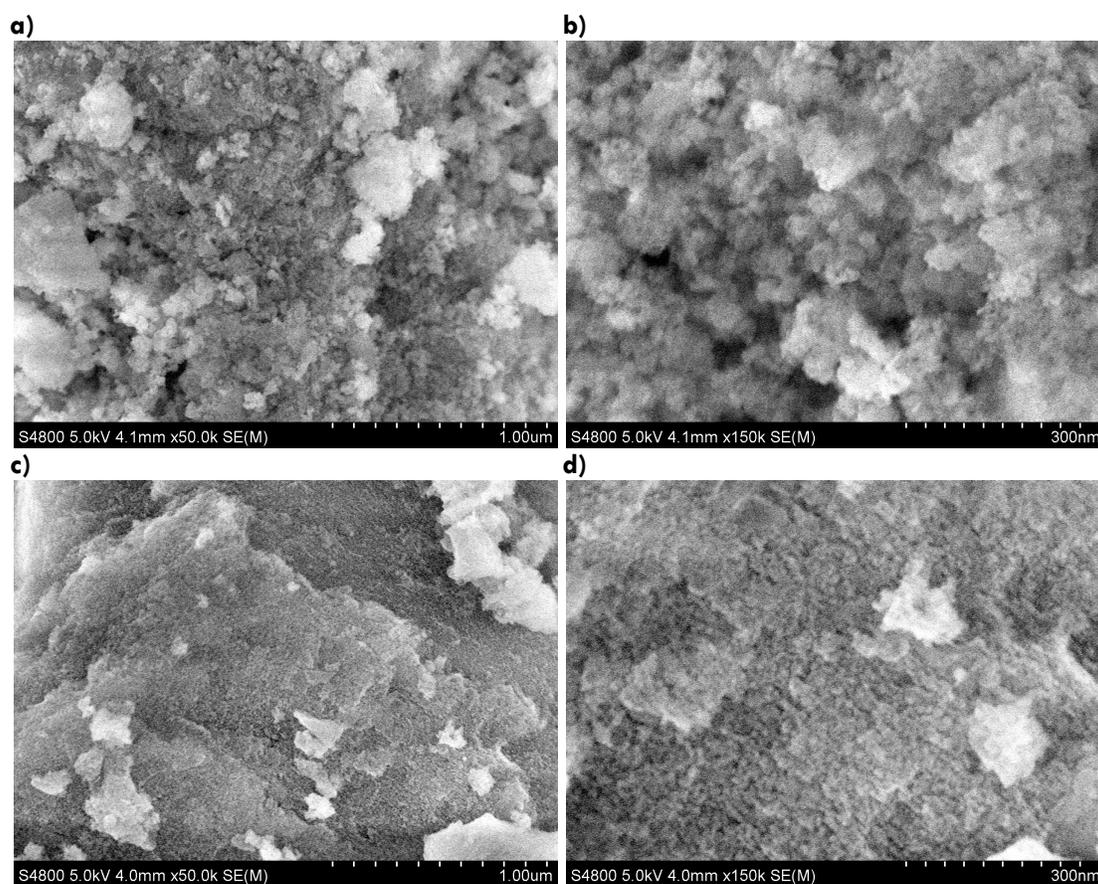


Figura 3.20. a) y b) Micrografías FE-SEM del soporte Spheralite; c) y d) Micrografías FE-SEM de la muestra de referencia S+AL20.

Las micrografías de la Figura 3.20 muestran la diferencia de morfología que presenta el soporte Spheralite antes y después de preparar el soporte de referencia. La porosidad inicial, manifestada por una aparente rugosidad,

desaparece al mezclarse con la alúmina coloidal, dando lugar a una superficie más lisa. El cambio también se hace ver en el volumen macroporoso de la muestra, que pasa de ser $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la Spheralite a $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ en el soporte de referencia S+AL20 (Tabla 3.8).

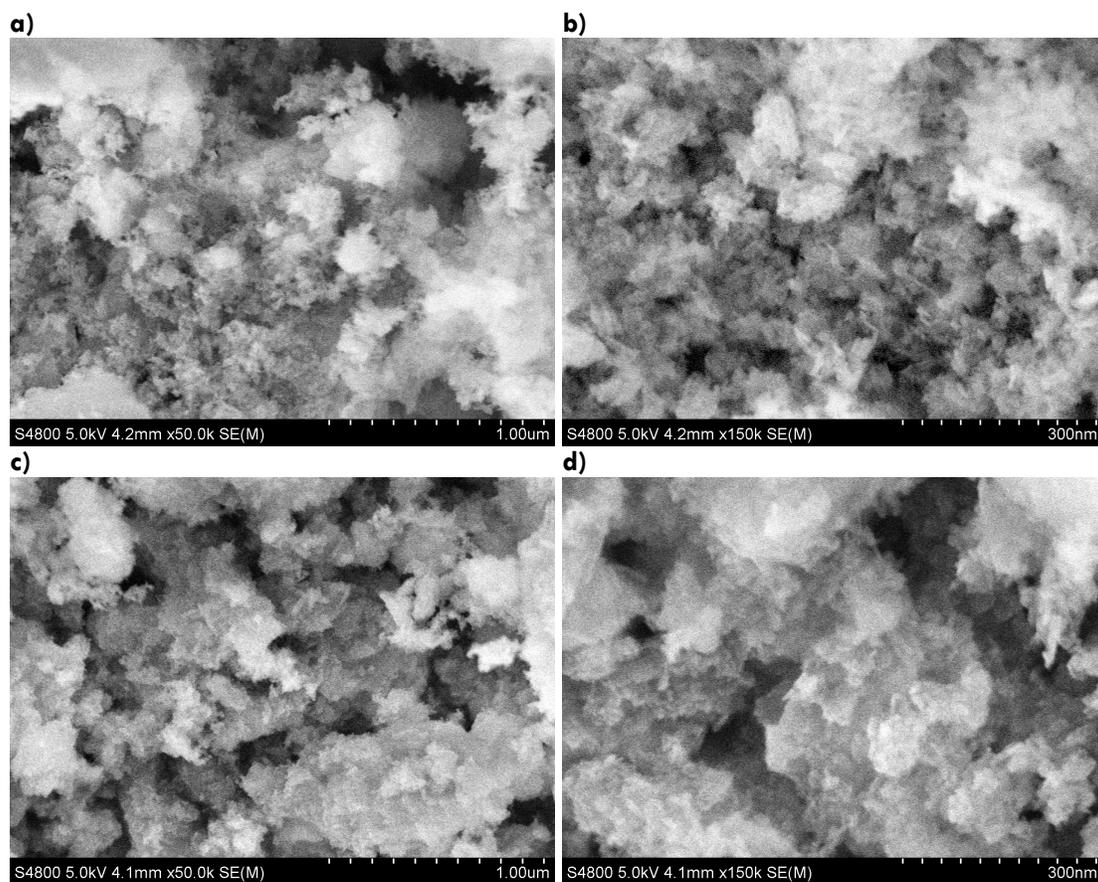


Figura 3.21. a) y b) Micrografías FE-SEM del soporte A_{BC} con relación Spheralite/BC 3:1; c) y d) soporte A_{BC} con relación Spheralite/BC 1:1.

La adición de un AGP como el BC produce morfologías más abiertas, de modo que se crean huecos donde las partículas del AGP estaban ocluidas, Figura 3.21. Debido a la geometría irregular de los poros, no es fácil apreciar cambios en el diámetro de los poros al cambiar la relación Spheralite/BC. Aun así los poros de la relación 1:1 parecen de mayor tamaño, como correspondería a una mayor cantidad relativa de BC. Por otra parte, la

similitud entre las imágenes de la Figura 3.21 se corresponde con los valores similares de volumen de macroporos para las dos muestras (0,76 y 0,71 cm³/g).

En el caso del soporte AC₇₀, de nuevo, la presencia del AGP permite obtener una superficie rugosa y con nuevos macroporos adicionales, Figura 3.22. Al igual, que en caso del A_{BC}, no se pueden observar diferencias aparentes en el tamaño de los macroporos porque su geometría es irregular.

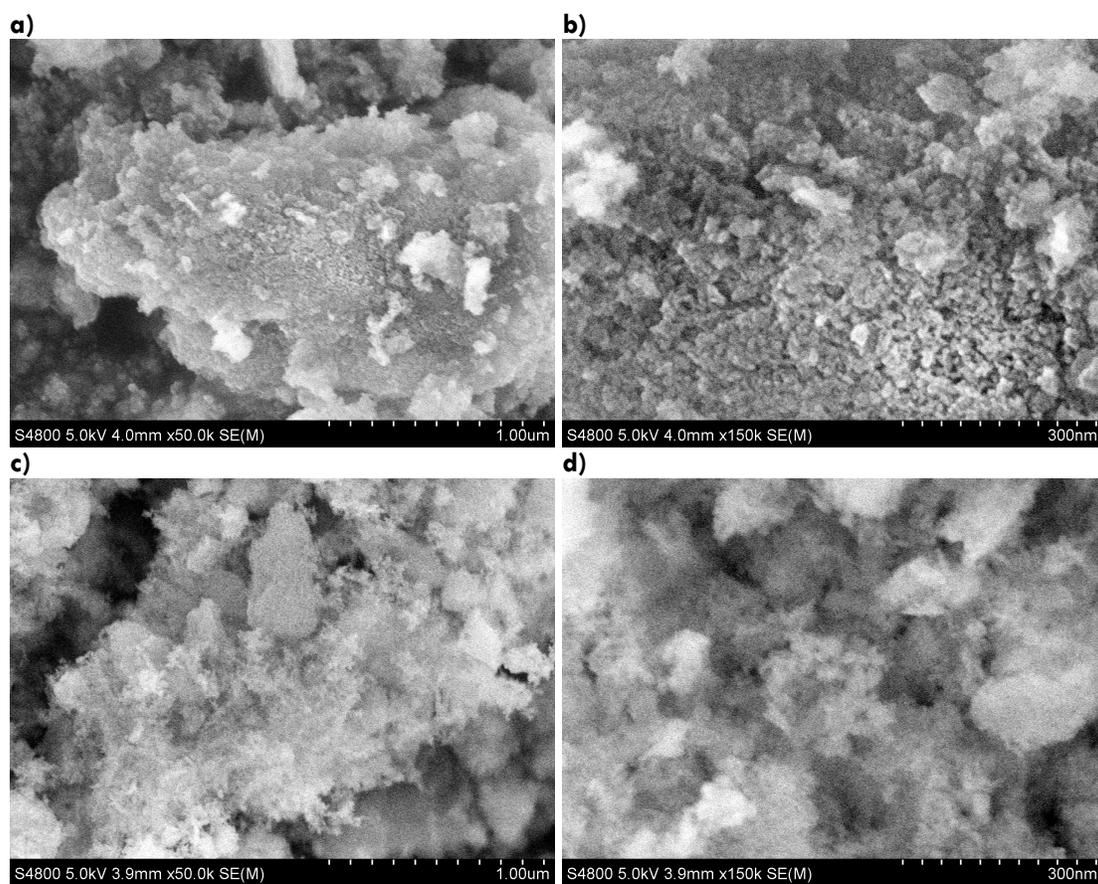


Figura 3.22. a) y b) Micrografías FE-SEM del soporte AC₇₀ con relación Spheralite/C70 3:1; c) y d) Micrografías FE-SEM del soporte AC₇₀ con relación Spheralite/C70 1:1.

3.6.2.4. Efecto del tamaño de agregado de los nanotubos de carbono

En la caracterización de los AGP (apartado 3.6.1.1) se ve como los agregados de nanotubos presentaban mayor diámetro promedio que las partículas de BC. Esto puede tener un efecto notable en la porosidad creada sobre el soporte, por eso se estudió el efecto del tamaño de los agregados de C70 sobre la porosidad del soporte modificado. En este estudio se prepararon dos soportes A_{C70} con las mismas relaciones Spheralite/C70 (1:1) y Spheralite/AL20 (9,5) pero, en un caso con el C70 sin moler (A_{C70}) y en otro, molido en molino de bolas planetario durante 30 minutos (A_{C70m}). Los tamaños promedio en volumen del C70 antes y después de la molienda aparecen en la Tabla 3.10. Por otra parte, la caracterización textural de los correspondientes soportes obtenidos aparece en la Tabla 3.11. Las distribuciones de tamaño de poros para estas muestras se presentan en la Figura 3.23.

Tabla 3.10. Diámetro promedio de los agregados del agente generador de poro C70, sin moler y molido durante 30 min a 450 rpm, obtenidos por difracción láser.

Agente generador de poro	$D_{4,3}$ (μm)	D_{90} (μm)
C70	64	89
C70 – m (molido 30 min - 450 rpm)	23	38

En la Tabla 3.10 se puede apreciar como el diámetro de los agregados de C70 se reduce considerablemente hasta un promedio de 23 μm , tras la molienda. De este modo, el tamaño promedio se parece más al de las partículas de BC mostradas en el apartado 3.6.1.1.

En la Tabla 3.11 y en la Figura 3.23, se puede ver como la textura del soporte no se ve significativamente alterada por la molienda de los nanotubos de carbono. Aunque la distribución por porosimetría de mercurio parece mostrar la formación de dos picos centrados en 20 y 100 nm, respectivamente. Los valores de volúmenes de poro, de intrusión y macroporosos obtenidos son prácticamente los mismos para los C70 molidos y sin moler, por lo que en este caso el tamaño de los agregados de C70 no parece influir en la macroporosidad generada en el intervalo de diámetros de poro entre 5 y 1000 nm.

Tabla 3.11. Propiedades texturales del soporte AC_{70} preparado con nanotubos de carbono de diferente tamaño agregados y relaciones Spheralite/C70 de 1:1 y Spheralite/AL20 de 9,5.

Muestra	Fisiorción de N_2			Porosimetría de mercurio		
	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (nm)	V_i (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	d_{p2} (nm)
AC_{70}	152	0,63	17	1,10	0,70	29
AC_{70m}	150	0,55	15	1,05	0,72	28

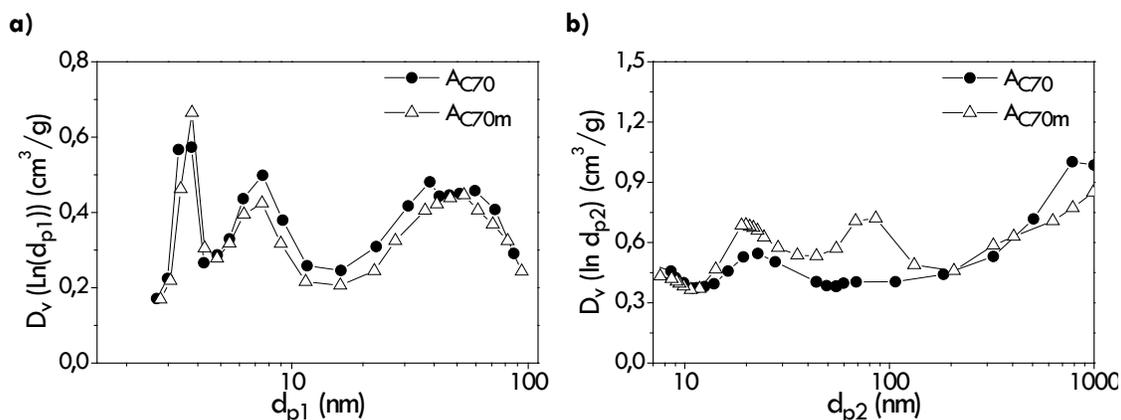


Figura 3.23. Distribuciones de tamaño de poros del soporte AC_{70} usando diferentes tamaños de partícula de los nanotubos de carbono C70, obtenidas por **a)** el método BJH y **b)** porosimetría de mercurio.

3.6.2.5. Relación Spheralite/AL20

Por último, se evaluó el efecto de la cantidad relativa de Spheralite/AL20 preparando suspensiones con relaciones 19 y 9,5. Para ello se fijó una relación Spheralite/BC de 1:1 para todas ellas. Los resultados de la caracterización textural de estas muestras se presentan en la Tabla 3.12. Junto con ellos, se incluyen también las propiedades texturales de la alúmina Spheralite y la AL20 calcinadas a la misma temperatura que el soporte A_{BC} (600 °C, 6 h).

Se puede ver que al calcar la alúmina Spheralite a 600 °C, la superficie específica disminuye de 217 m^2/g (Tabla 3.1) a 178 m^2/g (Tabla 3.12). En el caso de la AL20, se puede apreciar que presenta una textura similar a la

Spheralite en cuanto a los valores ofrecidos por la fisiorción de N₂, pero no contiene apenas macroporosidad, por lo que no se ha calculado su dp₂.

Tabla 3.12. Propiedades texturales de la alúmina Spheralite, de la AL2O y del soporte A_{BC} preparado con diferentes relaciones Spheralite/AL2O, calcinados a 600 °C.

Muestra	Spheralite/Alúmina coloidal (p/p)	Fisiorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
		S _{BET} (m ² /g)	V _p (m ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
Spheralite	-	178	0,39	9	0,40	0,22	9
AL2O	-	157	0,36	9	0,091	0,0028	-
A _{BC} - 9,5	9,5	239	0,53	9	0,99	0,71	17
A _{BC} - 19	19	205	0,44	9	0,81	0,57	16

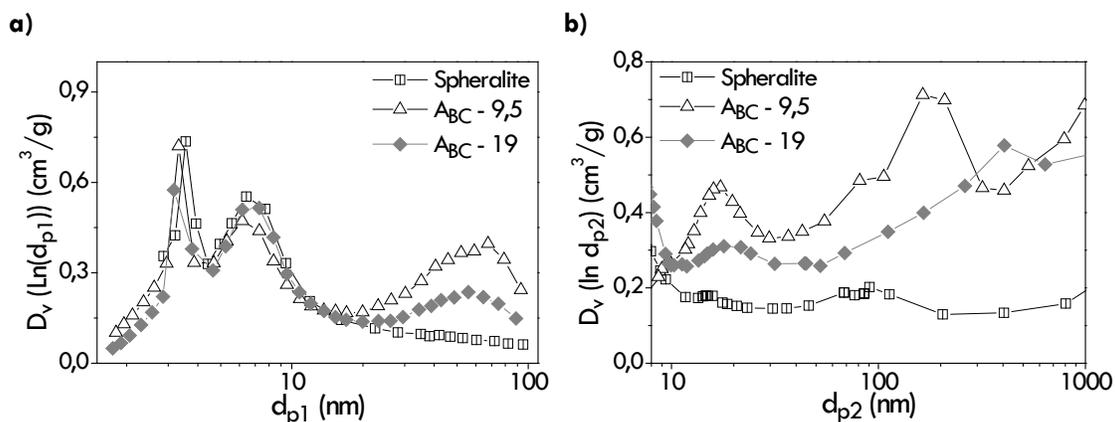


Figura 3.24. Distribuciones de tamaño de poros del soporte A_{BC} con diferentes relaciones de Spheralite/AL2O, obtenidas por **a)** el método BJH y **b)** porosimetría de mercurio.

En cuanto a los soportes A_{BC}, todos mostraron superficies específicas superiores a los 200 m²/g. Al mismo tiempo, se ve claramente que cuanto mayor cantidad de alúmina coloidal se añade, mayor es el volumen de poro en el soporte modificado (Tabla 3.12 y Figuras 3.24 a y b). Por tanto, el mayor volumen macroporoso se consiguió con la relación de 9,5, como puede apreciarse en la Figura 3.24 b, donde se ve como para los poros entre 50 y 1000 nm su distribución de tamaños de poro está por encima del resto.

3.6.2.6. DRX

Los difractogramas de los soportes modificados y el de referencia se representan en la Figura 3.25. Como se puede ver, los soportes modificados presentan, al igual que el resto de soportes, patrones de difracción correspondientes a la γ - Al_2O_3 (Ref. 00-001-1308). No se aprecian cambios significativos ni en su estructura ni en su fase por haber sido sometidos a temperaturas de 600 °C y 700 °C ni por la adición de la alúmina coloidal ni del AGP. La anchura de los picos tampoco parece haberse visto alterada por la modificación del soporte inicial.

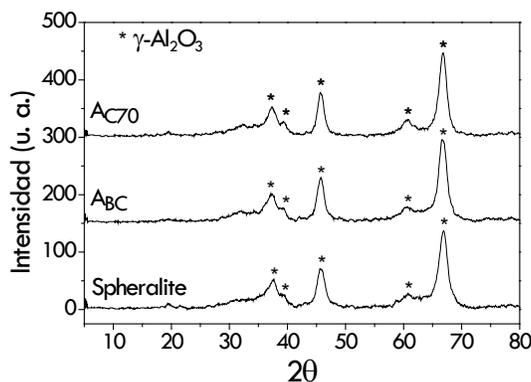


Figura 3.25. Difractogramas del soporte de referencia y de los soportes modificados, A_{BC} y A_{C70} .

3.7. Discusión de los resultados

El objetivo en este capítulo es la preparación de alúminas de porosidad controlada. Se han visto tres estrategias diferentes para su preparación. Una de ellas utiliza un copolímero de bloque como agente plantilla (soportes $AP_{0,5}$ y $AP_{2,7}$). Otra de las estrategias es la síntesis en defecto de disolvente, que no usa ningún agente plantilla añadido (soportes AA_{SEC} y AA_{ISO}). Por último, la tercera de las estrategias es la generación de poros mediante un AGP a partir de una suspensión acuosa de una alúmina mesoporosa preformada (soportes A_{BC} y A_{C70}).

3.7.1. Soportes comerciales

La alúmina Spheralite muestra una isoterma de tipo IV (Figura 3.6 a) con histéresis que se asemeja al tipo H3, según la clasificación recomendada por la IUPAC [59]. Este tipo de histéresis se suele asociar con sólidos mesoporosos formados por agregados de partículas de tipo placa que dan lugar a poros con forma de rendija más o menos estrechas. Esta alúmina presenta un volumen de poro no muy elevado ($0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$). Las imágenes de FE-SEM (Figura 3.8) parecen indicar la presencia de partículas de tipo placa muy compactadas, lo que explicaría su menor volumen de poro respecto a las otras comerciales (Tabla 3.1). Adicionalmente, como se ve en la Figura 3.6, la alúmina Spheralite centra su distribución de tamaño de poros en un valor aproximado de 7 nm. Sin embargo, muestra un volumen macroporoso considerable ($0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$) en relación a su volumen de poro o volumen de intrusión ($0,38$ y $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente). Estos macroporos también parecen apreciarse en las imágenes de FE-SEM anteriormente mencionadas, por lo que se puede decir que lo que en principio era una alúmina mesoporosa comercial, en realidad es una alúmina meso-macroporosa.

La alúmina HTa 101, por su parte, muestra también una isoterma con histéresis parecida a la de tipo H3 según la IUPAC (Figura 3.6 a). La diferencia con la Spheralite es que aquí, la histéresis es más vertical y se desplaza a presiones relativas mayores, lo que se asocia normalmente con poros más grandes. Algunos autores relacionan la posición de una histéresis vertical en presiones relativas muy altas ($P/P_0 > 0,9$) como indicativas de una mesoporosidad interparticular y una distribución de poros ancha con cierta extensión macroporosa [44]. Esto concuerda con su mayor volumen de poro ($0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$) e intrusión ($0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$). Por otro lado, su volumen macroporoso es muy similar al de la Spheralite (Tabla 3.1) mostrando ambos una amplia distribución de tamaños de poro (Figura 3.6). Sin embargo, la forma de las isotermas hace pensar en morfologías y estructuras porosas diferentes. Esto se aprecia en las imágenes de FE-SEM (Figuras 3.8 c y d), en las que se ven agregados desordenados en forma de placas, que darían lugar a las porosidades interparticulares como en el caso de la Spheralite, pero mucho más abiertas. El tamaño de estas placas o cristalitos de alúmina parece mayor que en el caso de la Spheralite y de la FA100, lo que está de acuerdo con la mayor intensidad observada en sus picos de difracción, en relación a las otras dos alúminas (Figura 3.7). Estos resultados son similares a los obtenidos por

Martínez y cols. [60], quienes observaron las partículas de esta misma alúmina mediante TEM.

Finalmente, la alúmina FA100, muestra una histéresis de tipo H1, vertical y con un cierre suave de las ramas de adsorción y desorción (Figura 3.6). Este tipo de histéresis se relaciona con los sólidos mesoporosos de canales cilíndricos o sección constante a lo largo del eje [61]. La posición de la histéresis en presiones relativas $P/P_0 > 0,9$ indica, como se ha dicho anteriormente, la existencia de tamaños de poros grandes. Esto se ve en los resultados de porosimetría (Figura 3.6 d). Por su parte, las micrografías de FE-SEM (Figuras 3.8 e y f), parecen indicar que la morfología se corresponde con una porosidad formada entre pequeñas partículas esféricas aglomeradas con amplios espacios entre ellas, de tamaño aparentemente intermedio entre las de la alúmina HTa 101 y la Spheralite, coherente también con los resultados de difracción de rayos X (Figura 3.7). Todo esto concuerda con la baja superficie específica de esta alúmina ($91 \text{ m}^2/\text{g}$) comparada con las típicas en materiales ordenados con poros o canales cilíndricos como la MCM-41, que muestran isothermas con el mismo tipo de histéresis. Esta estructura tan porosa y abierta justifica los valores tan elevados de volúmenes de poro e intrusión ($0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1,54 \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparación con las otras dos alúminas comerciales.

3.7.2. Soportes sintetizados con agente plantilla

Según se aprecia en las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las alúminas $\text{AP}_{0,5}$ y $\text{AP}_{2,7}$, el uso del copolímero de bloque como ADE permite obtener estructuras mesoporosas con mayor volumen de poro que la alúmina Spheralite (Figura 3.9). La forma de las isothermas se parece a las que presentan histéresis de tipo H1, con diferencias apreciables entre ellas dos, consecuencia de sus diferentes volúmenes de poro. Al aumentar la relación $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{P123}$, se reduce el volumen de los agregados de micelas, produciendo poros más pequeños (Tabla 3.2). De este modo, la alúmina $\text{AP}_{2,7}$ presenta menor volumen y menor diámetro de poro equivalente con respecto a la $\text{AP}_{0,5}$. Liu y cols. [40] observaron lo mismo partiendo de dispersiones coloidales de bohemia y P123. Ellos observaron también que cuanto más ADE, mayores son la superficie específica y el volumen de poro, al igual que se demuestra en el trabajo de Alphonse [62]. Por otro lado, Bleta y cols. [16] también observaron que, cuanto mayor es la relación Pluronic® F127/Al, mayores son los volúmenes de poro y las superficies específicas de las alúminas obtenidas. Esto parece

deberse a que, como ya se dijo en la introducción del capítulo, las moléculas del copolímero se colocan entre los cristalitas de bohemita. Cuanta mayor sea la cantidad de moléculas de copolímero, mayor espacio queda entre los cristales del precursor. La estructura conseguida en la etapa de secado es importante, ya que se ha demostrado que el soporte final muestra la misma morfología que la del precursor de bohemita [37, 40]. El efecto anterior tiene límites, ya que como indican Bleta y cols. [16], por encima de una determinada relación, un exceso de ADE favorece la interconexión de poros produciéndose cierto colapso de la estructura porosa durante la calcinación.

Comparando con los resultados de Liu y cols. [40], sus alúminas presentan superficies específicas mayores, posiblemente debido a que emplean diferente temperatura de síntesis, lo que puede afectar a la estructura de las micelas. En cualquier caso, el soporte AP_{0,5} muestra un volumen de poro de 1 cm³/g aproximadamente y una superficie de 228 m²/g, lo que mejora notablemente los valores habituales observados de volumen de poro en la γ -Al₂O₃ (aprox. 0,4 cm³/g). Por otro lado, la amplia distribución de tamaños de poro de la alúmina AP_{0,5} concuerda con los resultados de Wu y cols. [22], los cuales indican que cuanto mayor concentración de P123 se utiliza, mayor viscosidad del gel obtenido, produciendo menor movilidad de las partículas de bohemita y dando como resultado distribuciones de tamaños de poro muy amplias.

La difracción de rayos X (Figura 3.10) muestra una mayor cristalinidad de los soportes obtenidos mediante dispersión de bohemita y ADE, que los obtenidos con alcóxidos, algo que coincide con la tendencia general [25]. Por último, las imágenes de FE-SEM (Figura 3.11) muestran una morfología muy rugosa, formada por partículas pequeñas aparentemente cristalinas, consecuencia de su elevada meso-macroporosidad.

3.7.3. Alúminas sintetizadas a partir de alcóxidos

Las alúminas sintetizadas con alcóxidos de aluminio muestran propiedades texturales acordes con los resultados publicados por Huang y cols. [46]. Con una relación molar agua/alcóxido de 5/1, como la utilizada aquí, se obtienen alúminas con superficies de 300 m²/g y volúmenes de poro mayores de 1,5 cm³/g. De igual manera, se consigue una distribución de tamaño de poros más ancha para la alúmina preparada con sec-butóxido que con isobutóxido (Figura 3.9 c). La estructura estudiada por Huang y cols. [46] mediante TEM,

deja ver que las alúminas preparadas por este método se componen de cristales en forma de placa orientados al azar, del mismo modo que ocurre en algunos casos de síntesis con agente plantilla. Los autores sostienen que probablemente los alcoholes producidos en la hidrólisis del alcóxido quedan retenidos en la estructura de los cristallitos de bohemita formados y actúan de ADE interaccionando con puentes de hidrógeno con los grupos $-OH$ entre capas de bohemita. Al evaporarse el alcohol se da una situación de autoensamblado, similar al que se produce en el autoensamblado por evaporación inducida (EISA), y la estructura, muy abierta, queda fijada por la posterior calcinación. En esta síntesis es muy importante la cantidad de agua añadida. Un contenido bajo en agua da lugar a hidrólisis lentas, con partículas de alúmina pequeñas y muy próximas entre sí, por lo que se producen poros de menor tamaño. Por otro lado, contenidos altos de agua hacen que las partículas de alúmina se aglomeren formando estructuras muy compactas en forma de fibras, dando lugar a bajos volúmenes y diámetros de poro. Cantidades intermedias de agua, como las usadas para la preparación de los soportes AA_{SEC} y AA_{ISO}, producen partículas de alúmina en forma de placa con una porosidad muy abierta [47].

La difracción de rayos X de estos soportes muestra picos muy anchos, comparados con los obtenidos en las otras alúminas (Figura 3.10). El grupo de Huang [41, 46, 47] y otros grupos [15] que preparan alúminas a partir de alcóxidos, observan lo mismo. Esto se debe a la formación de cristales de alúmina de pocos nanómetros. Por último, se ha visto en las imágenes de FE-SEM como la morfología de estos soportes es diferente a la obtenida en los soportes preparados con agente plantilla (comparar Figuras 3.11 y 3.12). Aunque es difícil su análisis morfológico parecen estar formadas por estructuras en forma de placas, con macrocavidades visibles y con espacios mesoporosos que se aprecian también entre estas placas de alúmina, lo que también estaría de acuerdo con Huang y cols. [46].

3.7.4. Soportes modificados

La preparación de estos soportes se basó en la generación de una macroporosidad adicional a las partículas de la alúmina comercial Spheralite, para conseguir una estructura meso-macroporosa. Recientemente, Mohanta y cols. [55] estudiaron el efecto que el tamaño del AGP tiene sobre la macroporosidad generada sobre alúmina. Los autores demuestran que cuanto mayor es el tamaño del AGP (cáscara de arroz en su caso) mayor es el

diámetro medio de los macroporos generados. En su trabajo, se pueden apreciar también distribuciones que van desde los mesoporos hasta poros de más de 10 μm . Al aumentar el tamaño del AGP los poros son más grandes e interconectados, por lo que aumenta su macroporosidad y disminuye su resistencia mecánica. También indican que al aumentar la temperatura de calcinación, los mesoporos van desapareciendo progresivamente debido al sinterizado, produciendo al mismo tiempo un cambio en la morfología de la alúmina. Por último, también revelan que al aumentar la relación alúmina/AGP disminuye la porosidad y que al disminuirla se producen interconexiones entre poros de mayor tamaño, obteniendo el mismo resultado que con tamaños de partícula grandes de AGP. Estos resultados están de acuerdo con los de otros autores [50, 54]. Parece, por tanto, que existen dos formas de controlar la porosidad cuando se preparan sólidos macroporosos mediante partículas combustibles: el tamaño del AGP y la cantidad relativa de alúmina/AGP.

Los AGP que se seleccionaron para preparar las alúminas A_{BC} y A_{C70} fueron partículas comerciales de negro de humo y nanotubos de carbono, respectivamente. Puesto que el tamaño del AGP influye en la porosidad generada, se determinó el tamaño de sus partículas en suspensión por difracción láser. En el apartado 3.6.1.1 se puede ver como las partículas de nanotubos de carbono presentan mayor tamaño de partícula promedio que las de negro de humo, medidas en suspensión acuosa y a pH 4. En principio, eso implicaría la generación de porosidades mayores al usar los nanotubos. Como se puede ver en las Figuras 3.16 y 3.17, la forma de las distribuciones de tamaños de poro de los soportes A_{BC} y A_{C70} varía ligeramente entre sí en el intervalo de 5 a 1000 nm, pero sus volúmenes de macroporos son muy similares (Tablas 3.5 y 3.6). Este efecto puede deberse tanto al tamaño como a la forma o esfericidad de las partículas de los diferentes AGP. Sin embargo, en el caso del soporte A_{C70} , se observa que el tamaño de partícula del AGP no influye en el volumen macroporoso obtenido (Figura 3.23 y Tabla 3.11) dentro del rango estudiado (5 – 1000 nm). Esto se debe probablemente a que los macroporos con diámetros de 50 a 1000 nm son producidos por los finos del AGP que se generan durante la etapa de agitación magnética. Eso es algo que se observa experimentalmente, ya que la viscosidad de la suspensión aumenta enormemente a lo largo del tiempo. Por tanto, eso hace que al moler los nanotubos, cambie ligeramente la forma de la distribución pero el volumen de macroporos se mantenga prácticamente constante.

En cuanto al método de mezcla de los componentes de las suspensiones, no se observa una gran influencia, salvo en el caso del molino de bolas cuando se utilizan nanotubos de carbono (Figura 3.17). La molienda de los componentes produce la aparición de dos picos en la distribución de tamaños de poro observada por porosimetría de mercurio, debido a la reducción del tamaño de sus partículas. Esto hace que también aumente ligeramente el volumen macroporoso, probablemente por la generación de una mayor cantidad de finos de C70 en suspensión (Tabla 3.7). Sin embargo, como se ha dicho, no es un aumento significativo respecto al resto de soportes AC_{70} preparados por los otros métodos de mezcla.

Por otra parte, el estudio de la relación Spheralite/AGP indica que se necesita una relación Spheralite/AGP alta, de manera que se minimicen los aglomerados de AGP y se favorezca la mejor homogeneidad y distribución del mismo entre las partículas del soporte, resultados similares a los obtenidos por otros autores [50, 54, 55]. Entre las diferentes muestras que se han preparado variando la relación Spheralite/AGP se ha visto que las relaciones 3:1 y 1:1 producen volúmenes macroporosos similares (Tablas 3.8 y 3.9). Por otro lado, la relación 1:3 produce una aglomeración del AGP que disminuye el volumen macroporoso (Tabla 3.8). Finalmente, se eligió como óptima la relación 3:1 por ser la de menor cantidad de AGP, con idea de conseguir una mejor dispersión y homogeneidad del mismo en la suspensión.

Por otro lado, se ha visto que la cantidad de alúmina coloidal es muy importante tanto en la formación de macroporos como de nuevos mesoporos. Se puede apreciar como a mayor cantidad de AL20, mayor meso-macroporosidad (Figura 3.24 a). Esto puede deberse a que la alúmina coloidal no sólo actúa de adhesivo entre las partículas de Spheralite para formar espacios o poros interparticulares, si no que cuando la cantidad de alúmina coloidal es alta, parte de esta alúmina rodea y ocluye las partículas de AGP sobre la superficie de la Spheralite, generando también de esta forma los macroporos. En relación a esto, se puede observar como los soportes de referencia usados en estos casos (S+AL20) muestran menores volúmenes de macroporos que la alúmina Spheralite (Tablas 3.1, 3.8 y 3.9) debido seguramente a que parte de la alúmina coloidal se sitúa dentro de esos macroporos, reduciendo por tanto su accesibilidad.

Aparte del tamaño de los AGP, es muy importante el comportamiento de sus partículas en función del pH de la suspensión acuosa. Las curvas de potencial

Z mostradas en el apartado 3.6.1.2 indican que a un pH de 4 las partículas de negro de humo presentan un mayor valor de pZ. Esto implica una gran repulsión entre ellas, por lo que se supone que su dispersión debe ser buena y su aglomeración menor. Las partículas de nanotubos de carbono, al contrario, muestran valores muy inferiores de pZ al mismo pH, lo que implica menos repulsiones y más facilidad para que las partículas se agreguen. En este sentido, se han visto ligeras diferencias en los volúmenes macroporosos del A_{BC} y el A_{C70} cuando se utilizan relaciones de Spheralite/AGP de 3:1 (0,76 y 0,69 cm³/g, respectivamente). Estas diferencias pueden deberse a una mayor aglomeración del C70 a pH 4, produciendo que el volumen macroporoso de la alúmina A_{C70} sea menor que el de la alúmina A_{BC}.

En general, se puede decir que ambos AGP permiten obtener las estructuras jerárquicas deseadas, creando poros en el rango de 50 a 1000 nm. En las Figuras 3.21 y 3.22 parecen apreciarse huecos de varios cientos de nanómetros producidos tras la eliminación del AGP. Por otro lado, esta técnica de preparación ha demostrado ser reproducible (apartado 3.6.2), presentando bajas desviaciones estándar en las propiedades texturales obtenidas en diferentes lotes preparados.

3.8. Conclusiones

Los tres métodos presentados para obtener alúminas con porosidad controlada se han mostrado válidos para dicho objetivo. De esta forma se han preparado seis soportes diferentes (4 sintetizados y 2 modificados) y se han incluido a esta lista 3 soportes comerciales. La estructura porosa, la morfología y la textura conseguida son diferentes según el método de preparación de la alúmina.

Por un lado, el método de síntesis con agente plantilla, permite controlar la porosidad variando la cantidad relativa de Al(OH)₃/P123. Por otro lado, el método a partir de alcóxidos con defecto de disolvente permite obtener volúmenes de poro y superficies mayores que con el método del agente plantilla y permite centrar la porosidad en poros de diferente diámetro, según el alcóxido utilizado.

El método de preparación de alúminas mediante AGP permite obtener alúminas con la mesoporosidad que presentan inicialmente y la macroporosidad

generada en el proceso. Las alúminas preparadas por este método presentan los mayores volúmenes macroporosos de todas las alúminas no comerciales utilizadas. La macroporosidad se puede controlar variando la cantidad relativa de AL₂O₃ o de AGP.

Los métodos empleados permiten obtener porosidades a medida y controlables, centrándolas en diferentes tamaños de poro dentro del rango meso-macroporoso. Por lo tanto, según el intervalo buscado, es más útil utilizar un método u otro.

De esta manera, las alúminas ordenadas según su volumen macroporoso quedarían de la siguiente manera:

FA100 > A_{C70} > A_{BC} > A_{ISO} > A_{SEC} > AP_{0,5} > HTa 101 > Spheralite > AP_{2,7}

Por último, ninguna de las alúminas anteriores muestra un volumen macroporoso cercano a cero, por lo que se trata de alúminas jerárquicas meso-macroporosas, pero centrando sus distribuciones en diferentes diámetros de poro.

3.9. Referencias

1. Taguchi, A. y Schüth, F., *Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. 77 (1): p. 1-45.
2. Cai, W., Yu, J., Anand, C., Vinu, A. y cols., *Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Alumina and Alumina-Supported Metal Oxides with Tailored Adsorption and Framework Properties*. Chemistry of Materials, 2011. 23 (5): p. 1147-1157.
3. Ren, Y., Ma, Z. y Bruce, P.G., *Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications*. Chemical Society Reviews, 2012. 41 (14): p. 4909-4927.
4. Li, Z.-X., Shi, F.-B., Li, L.-L., Zhang, T. y cols., *A facile route to ordered mesoporous-alumina-supported catalysts, and their catalytic activities for CO oxidation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. 13 (7): p. 2488-2491.
5. Xu, L., Zhao, H., Song, H., y Chou, L., *Ordered mesoporous alumina supported nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37 (9): p. 7497-7511.
6. Morris, S.M., Fulvio, P.F. y Jaroniec, M., *Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides*. Journal of the American Chemical Society, 2008. 130 (45): p. 15210-15216.
7. Ryoo, R., Kim, J.M., Ko, C.H., y Shin, C.H., *Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network*. Journal of Physical Chemistry, 1996. 100 (45): p. 17718-17721.
8. Pal, N. y Bhaumik, A., *Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids*. Advances in Colloid and Interface Science, 2013. 189-190: p. 21-41.
9. Tadros, E.T., *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
10. Cejka, J., *Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. 254 (2): p. 327-338.

11. Antonelli, D.M. y Ying, J.Y., *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995. 34 (18): p. 2014-2017.
12. Wan, Y., Yang, H. y Zhao, D., “Host–Guest” Chemistry in the Synthesis of Ordered Nonsiliceous Mesoporous Materials. *Accounts of Chemical Research*, 2006. 39 (7): p. 423-432.
13. Sato, T., *Thermal transformation of alumina trihydrate, bayerite*. *Journal of Applied Chemistry*, 1962. 12 (12): p. 553-556.
14. Wilson, S.J., *The dehydration of boehmite, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1979. 30 (2): p. 247-255.
15. Kim, S.-M., Lee, Y.-J., Jun, K.-W., Park, J.-Y. y cols., *Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite*. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. 104 (1): p. 56-61.
16. Bleta, R., Alphonse, P., Pin, L., Gressier, M. y cols., *An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ with high porosity: From stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. 367 (1): p. 120-128.
17. Park, J.W., Jung, D.S., Seo, M.E., Kim, S.Y. y cols., *Preparation of mesoporous materials with adjustable pore size using anionic and cationic surfactants*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 112 (1–3): p. 458-466.
18. Zhang, W., *Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an N^{al} pathway*. *Chemical Communications*, 1998 (11): p. 1185-1186.
19. Tanev, P.T. y Pinnavaia, T.J., *A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves*. *Science*, 1995. 267 (5199): p. 865-867.
20. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N. y cols., *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. *Science*, 1998. 279 (5350): p. 548-552.

21. Yu, C., Yu, Y. y Zhao, D., *Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer*. Chemical Communications, 2000 (7): p. 575-576.
22. Wu, W., Wan, Z., Chen, W., Zhu, M. y cols., *Synthesis of mesoporous alumina with tunable structural properties*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. 217: p. 12-20.
23. Liu, Q., Wang, A., Wang, X., y Zhang, T., *Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. 100 (1-3): p. 35-44.
24. Lesaint, C., Kleppa, G., Arla, D., Glomm, W.R. y cols., *Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. 119 (1-3): p. 245-251.
25. Fulvio, P.F., Brosey, R.I. y Jaroniec, M., *Synthesis of Mesoporous Alumina from Boehmite in the Presence of Triblock Copolymer*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. 2 (2): p. 588-593.
26. Wan, L., Fu, H., Shi, K., y Tian, X., *Facile synthesis of ordered nanocrystalline alumina thin films with tunable mesopore structures*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 115 (3): p. 301-307.
27. Pidol, L., Grosso, D., Soler-Illia, G., Crepaldi, E.L. y cols., *Hexagonally organised mesoporous aluminium-oxo-hydroxide thin films prepared by the template approach. In situ study of the structural formation*. Journal of Materials Chemistry, 2002. 12 (3): p. 557-564.
28. Wan, L., Fu, H., Shi, K., y Tian, X., *Simple synthesis of mesoporous alumina thin films*. Materials Letters, 2008. 62 (10-11): p. 1525-1527.
29. Liu, M. y Yang, H., *Facile synthesis and characterization of macro-mesoporous γ -Al₂O₃*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 371 (1-3): p. 126-130.
30. Wu, Q., Zhang, F., Yang, J., Li, Q. y cols., *Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. 143 (2-3): p. 406-412.

31. El-Nadjar, W., Bonne, M., Trela, E., Rouleau, L. y cols., *Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. 158: p. 88-98.
32. Popa, A.F., Rossignol, S. y Kappenstein, C., *Ordered structure and preferred orientation of boehmite films prepared by the sol-gel method*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002. 306 (2): p. 169-174.
33. Noel, Y., Demichelis, R., Pascale, F., Ugliengo, P. y cols., *Ab initio quantum mechanical study of γ -AlOOH boehmite: structure and vibrational spectrum*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2008. 36 (1): p. 47-59.
34. Zhang, X., Honkanen, M., Levänen, E., y Mantyla, T., *Transition alumina nanoparticles and nanorods from boehmite nanoflakes*. *Journal of Crystal Growth*, 2008. 310 (15): p. 3674-3679.
35. Nguefack, M., Popa, A.F., Rossignol, S., y Kappenstein, C., *Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. 5 (19): p. 4279-4289.
36. Yoldas, B.E., *Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3* . *Journal of Materials Science*. 10 (11): p. 1856-1860.
37. González-Peña, V., Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Sastre, E. y cols., *Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. 44-45: p. 203-210.
38. Díaz, I., González-Peña, V., Márquez-Alvarez, C., y Pérez-Pariente, J., *Transmission electron microscopy study of the porous structure of aluminas synthesized by non-ionic surfactant templating route*. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2003. 68 (10): p. 1937-1948.
39. Liu, Q., Wang, A., Wang, X., y Zhang, T., *Mesoporous γ -alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. 92 (1-3): p. 10-21.

40. Liu, Q., Wang, A., Wang, X., Gao, P. y cols., *Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 111 (1-3): p. 323-333.
41. Huang, B., Bartholomew, C.H. y Woodfield, B.F., *Facile structure-controlled synthesis of mesoporous γ -alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. 177: p. 37-46.
42. Grant, S.M. y Jaroniec, M., *Effect of cosolvent organic molecules on the adsorption and structural properties of soft-templated ordered mesoporous alumina*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. 367 (1): p. 129-134.
43. Li, Y., Su, J., Ma, J., Yu, F. y cols., *A high surface area nanocrystalline alumina with tailoring texture by mixed template*. *Materials Letters*, 2015. 153: p. 165-167.
44. Liu, G., Jia, M., Zhou, Z., Wang, L. y cols., *Synthesis and pore formation study of amorphous mesoporous aluminophosphates in the presence of citric acid*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. 302 (1): p. 278-286.
45. Cai, W., Yu, J. y Jaroniec, M., *Template-free synthesis of hierarchical spindle-like γ - Al_2O_3 materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20 (22): p. 4587-4594.
46. Huang, B., Bartholomew, C.H., Smith, S.J., y Woodfield, B.F., *Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. 165: p. 70-78.
47. Huang, B., Bartholomew, C.H. y Woodfield, B.F., *Facile synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. 183: p. 37-47.
48. Rudisill, S.G., Wang, Z. y Stein, A., *Maintaining the Structure of Templated Porous Materials for Reactive and High-Temperature Applications*. *Langmuir*, 2012. 28 (19): p. 7310-7324.

49. Zhang, Y., Zhao, C.Y., Liang, H., y Liu, Y., *Macroporous Monolithic Pt/ γ -Al₂O₃ and K-Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts Used for Preferential Oxidation of CO*. *Catalysis Letters*, 2008. 127 (3): p. 339-347.
50. Tang, F., Fudouzi, H. y Sakka, Y., *Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003. 86 (12): p. 2050-2054.
51. Phan, X.K., Yang, J., Bakhtiary-Davijnay, H., Myrstad, R. y cols., *Studies of Macroporous Structured Alumina Based Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis*. *Catalysis Letters*, 2011. 141 (12): p. 1739-1745.
52. Andersson, L., Jones, A.C., Knackstedt, M.A., y Bergstrom, L., *Permeability, pore connectivity and critical pore throat control of expandable polymeric sphere templated macroporous alumina*. *Acta Materialia*, 2011. 59 (3): p. 1239-1248.
53. Prabhakaran, K., Melkeri, A., Gokhale, N.M., y Sharma, S.C., *Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent*. *Ceramics International*, 2007. 33 (1): p. 77-81.
54. Xu, G., Li, J., Cui, H., He, Q. y cols., *Biotemplated fabrication of porous alumina ceramics with controllable pore size using bioactive yeast as pore-forming agent*. *Ceramics International*, 2015. 41 (5, Part B): p. 7042-7047.
55. Mohanta, K., Kumar, A., Parkash, O., y Kumar, D., *Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014. 34 (10): p. 2401-2412.
56. Liu, J., Li, Y., Li, Y., Sang, S. y cols., *Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent*. *Ceramics International*, 2016. 42 (7): p. 8221-8228.
57. Han, D., Li, X., Zhang, L., Wang, Y. y cols., *Hierarchically ordered meso/macroporous γ -alumina for enhanced hydrodesulfurization performance*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. 158: p. 1-6.

58. Shen, L., Zhang, C. y Liu, Y., *Meso-macroporous Al₂O₃ supported Ru catalysts for CO preferential oxidation in hydrogen-rich gases*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012. 21 (6): p. 653-660.
59. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L. y cols., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and Applied Chemistry*, 1985. 57 (4): p. 603-619.
60. Martínez, A., Prieto, G. y Rollán, J., *Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer–Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance*. *Journal of Catalysis*, 2009. 263 (2): p. 292-305.
61. Eddaoudi, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* By S. Lowell (Quantachrome Instruments, Boynton Beach), J. E. Shields (C. W. Post Campus of Long Island University), M. A. Thomas, and M. Thommes (Quantachrome Instruments). Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. 2004. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. 127 (40): p. 14117.
62. Alphonse, P. y Faure, B., *Synthesis of highly porous alumina-based materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. 181: p. 23-28.

Capítulo 4.

Catalizadores en polvo para la SFT

Capítulo 4. Catalizadores en polvo para la SFT

Índice

4.1. Introducción	177
4.2. Influencia de la textura del catalizador en la SFT	177
4.2.1. Tamaño de partícula de catalizador y modelo de Iglesia	177
4.2.2. Tamaño de poros	180
4.2.3. Tamaño de las partículas de cobalto y su actividad intrínseca	182
4.2.4. Alternativas para mejorar el comportamiento catalítico	185
4.3. Resumen de la síntesis de los catalizadores	186
4.4. Caracterización de los catalizadores	187
4.4.1. Tamaño de partícula de los soportes por difracción láser	188
4.4.2. Potencial Z (pZ)	188
4.4.3. Propiedades texturales de los catalizadores	189
4.4.4. Estabilidad de la porosidad de los soportes	193
4.4.5. Adsorción química o quimisorción de H ₂	197
4.4.6. DRX	198
4.4.7. TPR	200
4.4.8. FE-SEM	202
4.4.9. Análisis ICP	205
4.5. Resultados catalíticos en la SFT	205
4.5.1. Ensayos catalíticos con un $D_p < 63 \mu\text{m}$	206
4.5.2. Ensayos catalíticos con $D_p > 63 \mu\text{m}$	208
4.5.3. Efecto de la velocidad espacial	212
4.5.4. Perfiles de temperatura	214
4.6. Discusión de los resultados	216
4.6.1. Preparación de catalizadores	216
4.6.2. Comportamiento de los catalizadores en polvo en la SFT	218
4.7. Conclusiones	225
4.8. Referencias	227

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización y de la actividad de los catalizadores en polvo para la SFT para reacciones en lecho fijo. En primer lugar, se comienza con una revisión de los principales trabajos realizados hasta ahora sobre el efecto de la textura del catalizador en los resultados catalíticos de la SFT. Posteriormente, se resume la preparación de los catalizadores según el método descrito en el Capítulo 2 (apartado 2.3.). Tras esto se muestran los resultados de la caracterización de los catalizadores, así como sus principales resultados de actividad en la SFT. Por último, el capítulo termina con la discusión y las principales conclusiones referentes a los resultados expuestos.

4.2. Influencia de la textura del catalizador en la SFT

4.2.1. Tamaño de partícula de catalizador y modelo de Iglesia

Desde los comienzos de la investigación de la SFT se observó una importante disminución en la actividad catalítica al aumentar el tamaño de partícula del catalizador (D_p) en los lechos fijos [1]. Estos reactores exigen, a escala industrial, valores de D_p del orden de los mm para reducir la elevada pérdida de carga que se produce a través de ellos. Sin embargo, un D_p elevado supone un aumento del camino difusional de las especies que intervienen en la SFT. El camino difusional es proporcional a la longitud característica de la partícula de catalizador a través de la que se produce la difusión. Para hacer válida esta definición para cualquier geometría porosa, se define como el cociente entre el volumen y la superficie de la partícula (ver Anexo 1). Por ejemplo, para partículas esféricas el camino difusional sería proporcional al radio de la partícula. Esto significa que al aumentar el D_p , la longitud efectiva que deben recorrer los reactivos y productos en el interior de sus poros es mayor (Figura 4.1).

Bajo las condiciones habituales en la industria para la SFT con Co (20 – 30 bar, 200 – 230 °C), los poros del catalizador están llenos de hidrocarburos líquidos de alto peso molecular. Por tanto, los reactivos deben disolverse y

posteriormente, difundir a través de los poros desde la película gaseosa que rodea la partícula de catalizador hasta los centros activos situados en el interior de los poros. Los productos, por el contrario, deben efectuar el camino en sentido opuesto. Al tratarse de etapas físicas son procesos lentos y si existen condiciones que dificulten la difusión pueden incluso controlar la velocidad global del proceso.

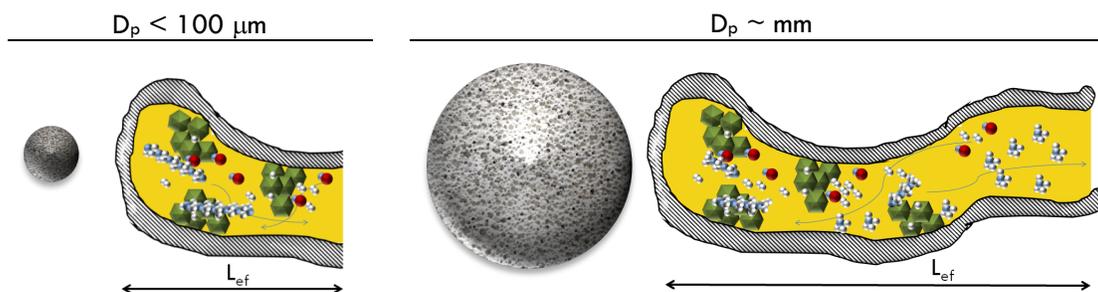


Figura 4.1. Representación, para dos D_p de distinto orden de magnitud, de las partículas de catalizador suponiendo geometría esférica y de la longitud efectiva que deben recorrer las moléculas de reactivos y productos a través de los poros llenos de hidrocarburos líquidos durante la SFT. L_{ef} : longitud difusional efectiva.

Unos de los primeros estudios sobre las limitaciones difusionales en la SFT fue realizado por Post y cols. [2]. En su trabajo examinaron el efecto de dichas limitaciones sobre la actividad de un catalizador de la SFT, variando el D_p en un intervalo de 0,2 - 2,6 mm. Se observa una importante disminución de la actividad del catalizador al aumentar el D_p . Los autores atribuyen este efecto a la baja difusividad del H_2 a través de las ceras que llenan los poros del catalizador. Los resultados se ajustan perfectamente a un modelo sencillo basado en la velocidad de desaparición de CO y de H_2 , lo que les lleva a proponer que las restricciones difusionales no dependen del diámetro de poro del soporte.

Posteriormente, Iglesia demostró que no sólo era importante el tamaño de las partículas de catalizador [3-5]. Sus trabajos establecieron el comienzo de una nueva etapa en el estudio de la influencia de la textura del catalizador en la SFT. En este caso, se consideraron también los efectos sobre la selectividad y no únicamente sobre la actividad, como hasta entonces. Un amplio conjunto de catalizadores fueron estudiados, variando el tipo de soporte (SiO_2 , Al_2O_3 , $TiO_2...$), sus propiedades texturales y también el tamaño de partícula de Co ($D_{p(Co^0)}$) o dicho de otra manera, su dispersión. Todo esto hizo posible la

incorporación de estas variables en un único parámetro que, en principio, permite predecir el comportamiento del catalizador únicamente conociendo aspectos de su textura:

$$\chi \text{ (m}^{-1}\text{)} = \frac{R_p^2 \cdot \varepsilon \cdot \theta_{Co}}{r_p} \quad \text{(Ec. 4.1)}$$

donde R_p es el radio de partícula (m), ε es la porosidad de la partícula, θ_{Co} es la densidad superficial de átomos de Co (át./m²), r_p es el radio de poro (m) y χ es el parámetro de Iglesia (m⁻¹).

Como se aprecia en la (Ec. 4.1), el R_p se eleva al cuadrado, indicando que es el parámetro con mayor influencia de la expresión. El modelo de Iglesia basa la respuesta del catalizador en la facilidad con la que se readsorben las α -olefinas de cadena corta una vez formadas. Considera que estas especies son muy reactivas y que son potencialmente responsables del crecimiento de las cadenas de hidrocarburos, al incorporarse a otras más cortas que se encuentran adsorbidas sobre los centros activos.

Dependiendo de la textura del catalizador se pueden dar tres situaciones diferentes (Figura 4.2).

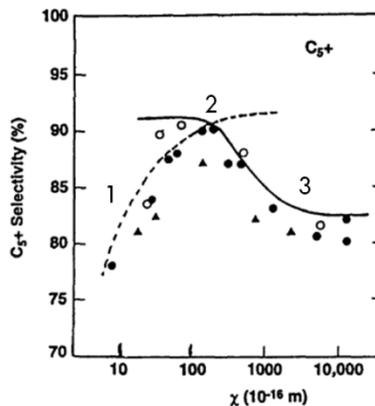


Figura 4.2. Variación de la S_{C5+} en función de χ : **1)** zona de control de la readsorción de α -olefinas; **2)** zona de máxima selectividad a C_{5+} ; **3)** zona de control difusional. Extraída de la referencia [3].

Situación 1. En condiciones en las que la porosidad es relativamente abierta se favorece la difusión de reactivos hacia el interior de los poros y de

los productos hacia el exterior. En ese caso, las α -olefinas formadas no se readsorben, aumentando la relación olefinas/parafinas o bien, reaccionando con el hidrógeno presente en el entorno de los centros activos, dando lugar a hidrocarburos de cadena corta, especialmente metano.

Situación 2. Cuando existen restricciones difusionales moderadas de reactivos y productos, la disminución de la velocidad de difusión de las α -olefinas, hace que la probabilidad de readsorberse aumente. Esto favorece la formación de hidrocarburos de mayor peso molecular al incorporarse dichas α -olefinas a otras cadenas en crecimiento adsorbidas en los centros activos del catalizador. Esta sería la situación óptima, en la que se obtiene la mayor selectividad a hidrocarburos de 5 o más átomos de carbono (C_{5+}).

Situación 3. Si las restricciones difusionales son altas, debido a un largo camino difusional, la velocidad de difusión del CO a través de los hidrocarburos líquidos en el interior de los poros cae de manera exponencial con respecto a la del H_2 , de modo que en el entorno de los centros activos la relación H_2/CO es mayor que 2. De esta manera se favorecen las etapas de terminación (hidrogenación) y en consecuencia, la generación de productos más ligeros. Además, estos productos ligeros difunden más rápido que los hidrocarburos de cadena larga, por lo que su formación está favorecida frente a estos últimos. Se trata de una situación en la que se produce un control difusional a través de los poros.

El modelo propuesto por Iglesia explica la variación en la $S_{C_{5+}}$ de los catalizadores en función de la textura porosa del catalizador. Aunque se ha demostrado en muchas ocasiones una buena correspondencia de los resultados catalíticos con lo que predice el modelo de Iglesia, hay que tener en cuenta que el comportamiento catalítico también depende de las condiciones de operación.

4.2.2. Tamaño de poros

Volviendo a la porosidad del catalizador, los sólidos mesoporosos desordenados presentan normalmente un amplio intervalo de tamaños de poro, por lo que un estudio sistemático de la influencia del tamaño de poro (d_p) sobre la actividad y selectividad del catalizador sería poco preciso. Por eso se empezaron a utilizar los sólidos mesoporosos ordenados (SMO), en los que la distribución de tamaño de poros es más estrecha y uniforme y se garantiza un

d_p más o menos idéntico en todo el sólido. Los catalizadores preparados sobre soportes de tipo MCM-41 o SBA-15 permitieron además conseguir distribuciones de partículas de Co con tamaños uniformes [6-12]. La mayoría de los trabajos coinciden en que los catalizadores con poros más estrechos presentan menor actividad y selectividad a C_{5+} . Algunos justifican este comportamiento usando el modelo de Iglesia, relacionando la disminución de actividad y selectividad con la presencia de importantes limitaciones difusionales en los poros más estrechos. Otros, sin embargo, opinan que esto se debe al diferente tamaño de la partícula de Co más que a posibles problemas difusionales.

Lo que parece estar completamente establecido es que el tamaño de las partículas de Co está limitado por el tamaño de los poros del soporte [6, 13]. Esto es algo que se ha observado tanto en soportes mesoporosos ordenados como no ordenados. Esto parece lógico si se tiene en cuenta que prácticamente en la mayoría de los casos se utiliza una impregnación a volumen de poro de los soportes, lo que hace que los precursores se sitúen principalmente en su interior. De esta forma es más fácil que en los poros grandes se sintericen las partículas de Co durante la calcinación, formando partículas más grandes, mientras que los poros pequeños, con menor número de átomos de Co en su interior, generen partículas menores. Por eso, muchos de los trabajos en los que se estudia el efecto del tamaño de poro, en realidad se está modificando también el tamaño de las partículas de Co. En este sentido es muy difícil estudiar por separado los dos efectos. Por otra parte, la mayoría parece coincidir en que las partículas de Co de mayor tamaño muestran mayor selectividad a productos de mayor peso molecular ($S_{C_{5+}}$) que las partículas de Co más pequeñas [6, 13-17].

Aunque los SMO han permitido conocer algunos de los aspectos fundamentales de la SFT relacionados con la textura del soporte, presentan alguna desventaja en la práctica. Por ejemplo, Prieto y cols. [18] sugieren que los largos canales de la SBA-15 u otros soportes ordenados, suponen restricciones difusionales para la SFT. Estos autores prepararon catalizadores de Co-Re/SBA-15 con poro ancho (11 nm) y canales de menor longitud que la habitual. Los resultados que obtienen demuestran que cuanto menor es la longitud de los canales, mejor accesibilidad presenta el CO, menor desactivación de los catalizadores, mayor $S_{C_{5+}}$, mayor dispersión de Co y por tanto, mayor rendimiento por gramo de cobalto añadido.

Recientemente, Shimura y cols. [19] estudiaron el efecto de diferentes diámetros de poro para una misma alúmina. Las diferentes porosidades se consiguen calcinando la alúmina a diferentes temperaturas. En este caso observan que el catalizador con una superficie específica intermedia de entre los probados presenta la mayor actividad, correspondiendo con la fase θ de la alúmina. Sin embargo, los autores indican que la estructura porosa influye más que la propia fase cristalina en la actividad, dispersión y tamaño de partícula de Co.

4.2.3. Tamaño de las partículas de cobalto y su actividad intrínseca

Iglesia indica que el rendimiento del catalizador es únicamente función del número de centros activos (átomos de Co reducidos) superficiales [3]. De esta manera, conociendo esta variable se puede predecir el rendimiento del catalizador, independientemente del soporte utilizado. Este rendimiento, a menudo aparece en la bibliografía como rendimiento de Co por unidad de tiempo (CTY, *Cobalt Time Yield*) y representa el número de moles de CO convertidos por unidad de tiempo y g de Co total. Sin embargo, Iglesia también establece que el TOF (*Turnover Frequency*) o actividad específica por unidad de tiempo y centro activo (STY, *Site Time Yield*) es independiente de la dispersión, o de otra forma, del tamaño de partícula de Co reducido ($D_{p(\text{Co}^0)}$) entre 10 y 210 nm. Suponiendo partículas esféricas, esto supone que las dispersiones por debajo de un 10 % ($D_{p(\text{Co}^0)} > 10$ nm) reducen de manera importante el rendimiento del catalizador, al disminuir la cantidad de centros activos superficiales disponibles, aunque cada centro mantenga su actividad específica constante. Esto equivale a que la SFT se comportaría como una reacción insensible a la estructura o “fácil” en el sentido definido por Boudart [20].

La propia definición de la dispersión indica que cuanto mayor sea ésta, mayor número de centros activos superficiales están disponibles. Por otro lado, una de las características de los soportes tradicionales es que las propiedades texturales están directamente relacionadas. De esta forma, bajas superficies específicas se suelen relacionar con poros anchos, mientras que los sólidos microporosos muestran superficies específicas elevadas. Si se quiere conseguir una gran dispersión de las fases activas, mediante técnicas tradicionales como

la impregnación, se necesitan grandes superficies específicas. Esto implica poros pequeños, con la consecuente limitación difusional que pueden producir.

Los primeros trabajos en los que se consiguió aumentar la dispersión hasta obtener tamaños de partícula de Co de menos de 10 nm, demostraron que el rendimiento del catalizador era bastante menor de lo esperado [6, 13, 16]. Se introduce entonces la posibilidad que la SFT sea sensible a la estructura o “exigente” en el sentido propuesto por Boudart [20], es decir, que el TOF sí dependa del tamaño de la partícula de Co. Aún existe controversia en lo que se refiere a esta afirmación. En cualquier caso, sea cierta o no, lo que sí se ha demostrado es que partículas de Co muy pequeñas producen catalizadores menos activos. Algunos lo justifican mediante cambios en la estructura del Co [16]; otros indican diferente capacidad de adsorción del CO y el H₂ según el tamaño de la partícula de Co [21]. De cualquier manera, al reducir demasiado el tamaño de las partículas de Co hay que tener en cuenta que se producen simultáneamente diferentes fenómenos, todos ellos influyendo en la actividad y selectividad del catalizador. Por un lado, cuanto más pequeña es la partícula de Co, más fácil es la interacción con el soporte. Se sabe que la interacción metal-soporte en los catalizadores heterogéneos es clave a la hora de prepararlos, ya que influye en la distribución de la fase activa y en su posible sinterizado durante la reacción o en las etapas previas de activación [16].

Por otro lado, se ha demostrado que las partículas de Co más pequeñas son más difíciles de reducir [3, 6-8, 13]. Las explicaciones de este hecho son muy diferentes, existiendo principalmente tres versiones, que se explican a continuación. La primera propone que la interacción metal-soporte es mayor para partículas de Co pequeñas y por tanto, se pueden llegar a formar espinelas (aluminatos o silicatos) con temperaturas de reducción por encima de los 800 °C. Puesto que las temperaturas de reducción de los catalizadores de Co para la SFT suelen estar dentro del rango 300 – 400 °C, se considera a las espinelas como compuestos no reducibles [22]. La formación de éstos hace disminuir el número de centros activos del catalizador, por lo que son indeseables. Aun en el caso de obtener partículas pequeñas reducibles, se ha demostrado que en condiciones de la SFT son más fácilmente reoxidables que las de mayor tamaño, produciéndose una cierta desactivación del catalizador durante el proceso [3].

Otra explicación suele estar relacionada con la teoría comentada anteriormente de que la SFT puede ser sensible a la estructura. En esta teoría, las partículas de menos de 4 nm, normalmente presentan mayor número de

defectos que las de diámetros superiores. Estos defectos (aristas, vértices, vacantes, etc.) contienen átomos de baja coordinación, es decir, con mayor densidad electrónica disponible, lo que supone una mayor reactividad que los que no se encuentran en posiciones de defecto. Al aumentar el tamaño de las partículas, el número de defectos aumenta hasta un límite más o menos constante y cercano a los 10 nm. Por eso la actividad específica por centro activo aumenta. Por encima de ese tamaño, las partículas se comportan de manera similar a monocristales con planos expuestos estables. Hay quien ha demostrado la presencia de diferentes cantidades relativas de las estructuras cristalinas de Co (fcc y hcp) según el tamaño de sus partículas, relacionándolas con diferente actividad y selectividad entre ellas [23, 24]. En el trabajo de Ghampson y cols. [23] se observa que las partículas de Co más pequeñas se encuentran en la forma CoO tras de la etapa de reducción, más difícil de reducir que la Co_3O_4 e inactiva en la SFT. En algunos casos la relación del TOF con el tamaño de partícula de Co no parece ser tan evidente, como en el caso de Borg y cols. [25] para diámetros de partícula de Co entre 3,1 - 17 nm.

Por último, la tercera de las explicaciones está relacionada con la porosidad del soporte. Las partículas de Co más pequeñas se suelen formar en los poros más estrechos, donde la eliminación del agua durante la reducción del catalizador es más difícil, lo que hace posible la reoxidación de estas partículas antes de comenzar la reacción [19].

Otro de los aspectos relacionados que ha sido estudiado es el porcentaje de Co de los catalizadores. Algunos de los primeros trabajos publicados utilizaban porcentajes del 5 %, para estudiar los efectos de la porosidad [6, 16]. Sin embargo, en esas proporciones es muy fácil que los resultados puedan verse afectados por la interacción con el soporte. Además, se realizaron a presiones atmosféricas, lo que se aleja de las condiciones habituales en la industria. Por otra parte, se ha demostrado que el H_2O a presión atmosférica aumenta la actividad del catalizador [3], lo que también cuestiona los resultados obtenidos. Según otros trabajos más recientes parece que el óptimo se encuentra dentro del rango 20 – 35 %, aunque depende totalmente del soporte utilizado y de su textura. Para catalizadores sobre Al_2O_3 no suele superar el 20 %, mientras que en otros como la SBA-15 se ha propuesto un 30 % [26] y para nanotubos de carbono un 34 % [15]. Independientemente del soporte, la mayoría coincide en que en el óptimo, la selectividad a C_5+ es máxima, mientras que por encima, la disminución de la dispersión hace que baje el rendimiento del catalizador.

Como se ha dicho, el porcentaje óptimo de Co depende del soporte, debido a las diferentes interacciones metal-soporte. Este último aspecto es muy importante a la hora de estudiar la actividad intrínseca de los centros activos en función del tamaño de las partículas de Co, ya que puede influir en los resultados. Por eso, se han realizado también pruebas con otros soportes considerados como inertes. Se trata de los materiales de carbono, especialmente de las nanofibras y los nanotubos de carbono [27-33]. Bezemer y cols. [34] estudiaron el efecto del tamaño de partícula de Co sobre nanofibras de carbono. Observan que existe un tamaño óptimo de partícula de Co entre 6 y 8 nm, por debajo del cual el TOF y la selectividad a C_{5+} disminuyen, mientras que por encima de ese valor el TOF se mantiene constante, independientemente del tamaño de las partículas de Co.

4.2.4. Alternativas para mejorar el comportamiento catalítico

Lo explicado hasta ahora muestra que es muy difícil separar el efecto del soporte, del tamaño de poro y del tamaño de partícula de Co al estar todos ellos íntimamente relacionados. Esto ha llevado a buscar alternativas llegándose, incluso, a preparar catalizadores mesoestructurados sin soporte. Recientemente Ahn y cols. [35] prepararon estructuras mesoporosas de Co_3O_4 . Sin embargo, para evitar el colapso de la mesoestructura durante la etapa de reducción, es necesario añadir cierta cantidad de aluminio para formar Al_2O_3 pilareada dentro de la estructura, que le aporta estabilidad. Los valores de TOF alcanzados son elevados y se reduce la formación de coque y ceras sobre los centros activos, aunque la cantidad de Co utilizada es elevada (74 %) y parte de éste es inactivo, bien por no ser accesible o por estar formando aluminatos de Co que estabilizan la estructura.

La mayoría de los estudios sobre el tamaño de partícula de Co que se han mencionado anteriormente se realizaron con catalizadores de éste metal como única fase activa. Para mejorar el comportamiento del catalizador, algunos autores proponen incorporar un promotor que mejore la dispersión del catalizador en poros grandes, como el Zr [36]. Otra opción muy utilizada es la de incorporar Re para aumentar la reducibilidad del Co [37, 38]. Cualquiera de las dos estrategias permite aumentar el número de centros activos en la superficie del catalizador y por tanto, mejorar su rendimiento.

Otra manera muy interesante de mejorar el comportamiento difusional es mediante estructuras bimodales o jerárquicas. Por ejemplo, Shinoda y cols. [39] prepararon un catalizador de Co sobre un soporte bimodal de SiO₂. Para conseguir el soporte, seleccionan un soporte macroporoso e introducen partículas coloidales de SiO₂ o de ZrO₂ en el interior de sus poros. Así se consigue una distribución bimodal con poros de 6 y 50 nm. De esta forma, se mejora la dispersión del catalizador, debido a la presencia de poros de pequeño diámetro y además se mejora el acceso a los centros activos de estos poros mediante los macroporos, reduciendo las limitaciones difusionales en el interior de las partículas de catalizador. Los autores observan que la actividad es mayor en los soportes bimodales que en el soporte macroporoso original. Sin embargo, la selectividad a metano es igual que la que se obtiene con el soporte macroporoso. Comparando el catalizador bimodal con otro catalizador de poro más estrecho ($d_p = 3$ nm) se ve como en este último la actividad disminuye y la selectividad a metano aumenta.

4.3. Resumen de la síntesis de los catalizadores

Los catalizadores en polvo para la SFT fueron preparados siguiendo una metodología propia, denominada método del “Todo en Uno”. La descripción completa aparece en el Capítulo 2. Esta técnica consiste en preparar una suspensión que contiene todos los componentes necesarios para ser utilizada en el recubrimiento de sustratos estructurados o después del secado y calcinación de la misma, obtener el catalizador en polvo. De esta forma se consigue minimizar las posibles diferencias entre el catalizador en polvo y el estructurado, que puedan darse en caso de utilizar diferentes métodos de preparación para cada uno de ellos. Como resumen, los pasos seguidos para preparar el catalizador en polvo son:

1. *Disolución de las sales precursoras de Co y Re en agua destilada.*
2. *Adición de la alúmina usada como soporte bajo agitación magnética.*
3. *Adición de la alúmina coloidal, usada como aditivo aglomerante.*
4. *Introducción de la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 10 min.*
5. *Ajuste del pH a un valor de 4 con HNO₃ (65 %).*
6. *Agitación magnética durante 24 h.*

7. *Reajuste del pH en caso necesario.*
8. *Secado de la suspensión durante 48 h a 60 °C.*
9. *Calcinación del catalizador seco a 350 °C durante 6 h.*
10. *Molienda y tamizado del catalizador hasta el D_p deseado.*

Los catalizadores que se prepararon mediante esta técnica aparecen en la Tabla 4.1. Se han clasificado según las tres categorías que se utilizaron para los soportes de alúmina: comerciales, sintetizadas y modificadas. La composición nominal en peso de todos ellos es de un 20 % de Co y un 0,5 % de Re. Por otro lado, el contenido total de Al_2O_3 (79,5 %) consiste en un 75,53 % de la alúmina correspondiente y un 3,97 % de alúmina coloidal.

Tabla 4.1. Catalizadores en polvo para la SFT preparados mediante la metodología “Todo en Uno”.

Categoría	Nombre del catalizador
Catalizadores sobre soportes comerciales	Co-Re/Spheralite
	Co-Re/HTa 101
	Co-Re/FA 100
Catalizadores sobre soportes sintetizados	Co-Re/AP _{0,5}
	Co-Re/AP _{2,7}
	Co-Re/AA _{SEC}
Catalizadores sobre soportes modificados	Co-Re/A _{BC}
	Co-Re/A _{C70}

4.4. Caracterización de los catalizadores

En este apartado se presenta en primer lugar la caracterización necesaria de los soportes para preparar las suspensiones de catalizador: tamaño de partículas y potencial Z. Posteriormente, se muestra la caracterización físico-química de los catalizadores en polvo, realizada con diferentes técnicas.

4.4.1. Tamaño de partícula de los soportes por difracción láser

La Tabla 4.2 contiene los valores más representativos de las distribuciones de tamaño de partículas de las diferentes alúminas seleccionadas. Las medidas se realizaron en suspensión acuosa a pH 4. En la tabla aparecen el diámetro promedio en volumen de la distribución ($D_{4,3}$) y el percentil 90 (D_{90}).

Tabla 4.2. Valores característicos de las distribuciones de tamaño de partículas de las diferentes alúminas, obtenidos por difracción láser en suspensión acuosa a pH 4.

Soporte	$D_{4,3}$ (μm)	D_{90} (μm)	Soporte	$D_{4,3}$ (μm)	D_{90} (μm)
Spheralite	9	23	AP _{2,7}	12	29
FA100	6	27	AA _{SEC}	12	26
HTa 101	9	26	A _{BC}	12	29
AP _{0,5}	12	25	AC ₇₀	12	27

Como se puede observar, ninguno de los soportes supera un diámetro promedio de 12 μm , y el 90 % de las partículas presenta tamaños inferiores a 29 μm , como máximo. Se aprecia como los soportes sintetizados y los modificados presentan mayores tamaños promedio de partícula, mientras que los comerciales presentan tamaños inferiores a las 10 μm . Los resultados muestran que estos tamaños de partícula en suspensión son adecuados para la preparación de suspensiones de catalizadores estables y conseguir buena adherencia del catalizador sobre la superficie del sustrato estructurado, según el criterio de Agrafiotis y cols. [40].

4.4.2. Potencial Z (pZ)

En la Figura 4.3 se muestran las curvas de potencial Z de los soportes en función del pH. Como se puede observar, todos ellos presentan un comportamiento similar, con un punto isoeléctrico próximo a un pH de 9. El pZ adquiere un valor de unos 35 – 45 mV para todos ellos en el rango de pH 2 – 5. Por tanto, se supone que en ese intervalo de pH las partículas se encuentran estables en suspensión debido a las altas repulsiones electrostáticas entre ellas. Como se indica en la bibliografía, valores de pZ por encima de ± 30 mV se consideran adecuados para evitar que las partículas en suspensión precipiten [41]. Por otro lado, puesto que la alúmina se disuelve en agua para valores de

pH menores de 3, se seleccionó un pH de 4 para la preparación de las suspensiones.

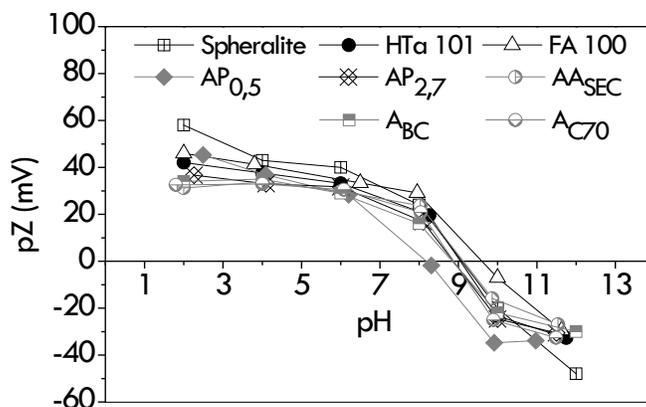


Figura 4.3. Curvas del potencial Z de los soportes en función del pH.

4.4.3. Propiedades texturales de los catalizadores

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las distribuciones de tamaño de poros de los soportes y catalizadores en polvo, obtenidas por el método BJH y por porosimetría de mercurio. Se puede apreciar el cambio drástico que se produce en las distribuciones de los catalizadores respecto a las correspondientes a los soportes. Las áreas bajo las curvas de distribución disminuyen enormemente, debido probablemente a la disminución del volumen de poros de los sólidos al añadir las fases activas. La mayor disminución de volumen se aprecia en el soporte AA_{SEC} (Figuras 4.4 a y b).

Los mayores cambios se producen en los soportes con poros de mayor diámetro, especialmente en los soportes FA100 y HTa 101 (Figuras 4.5 a y b). Se puede observar como el soporte FA100 reduce la ancha distribución de macroporos entre 50 y 1000 nm al incorporar los metales activos. Este hecho se aprecia también en el resto de soportes, aunque en menor medida para los soportes modificados, que parecen mantener parte de su macroporosidad después de la preparación de los catalizadores (Figuras 4.5 c y d). Por otro lado, el soporte AA_{SEC}, que como se ha visto muestra un gran descenso de su volumen mesoporoso, también presenta una importante disminución de su

volumen macroporoso, pudiendo indicar una gran inestabilidad de su estructura porosa (Figuras 4.5 a y b).

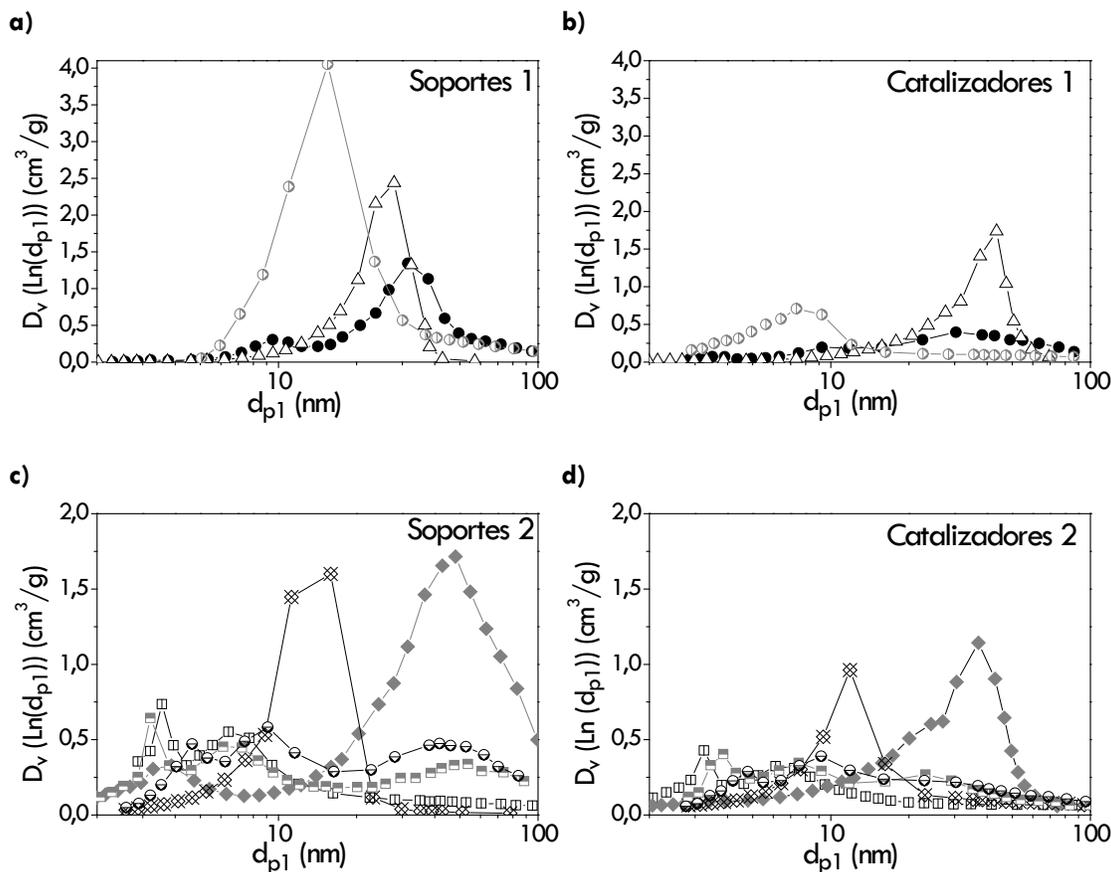


Figura 4.4. Distribuciones de tamaño de poros obtenidas por el método BJH: **a)** y **c)** soportes; **b)** y **d)** catalizadores. *Leyenda:* Spheralite y Co-Re/Spheralite (\square) // HTa 101 y Co-Re/HTa 101 (\bullet) // FA100 y Co-Re/FA100 (Δ) // AP_{0,5} y Co-Re/AP_{0,5} (\blacklozenge) // AP_{2,7} y Co-Re/AP_{2,7} (\otimes) // AA_{SEC} y Co-Re/AA_{SEC} (\circ) // ABC y Co-Re/ABC (\square) // Ac70 y Co-Re/Ac70 (\blacklozenge) //.

Por otro lado, en la Tabla 4.3 se incluyen los valores de las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores en polvo, ordenados por orden decreciente del volumen macroporoso de los soportes. Además se ha calculado el porcentaje de disminución del volumen de poro (V_p) y del macroporoso (V_m) para dar idea de la modificación de la fracción hueca de las partículas de catalizador respecto a la de los soportes.

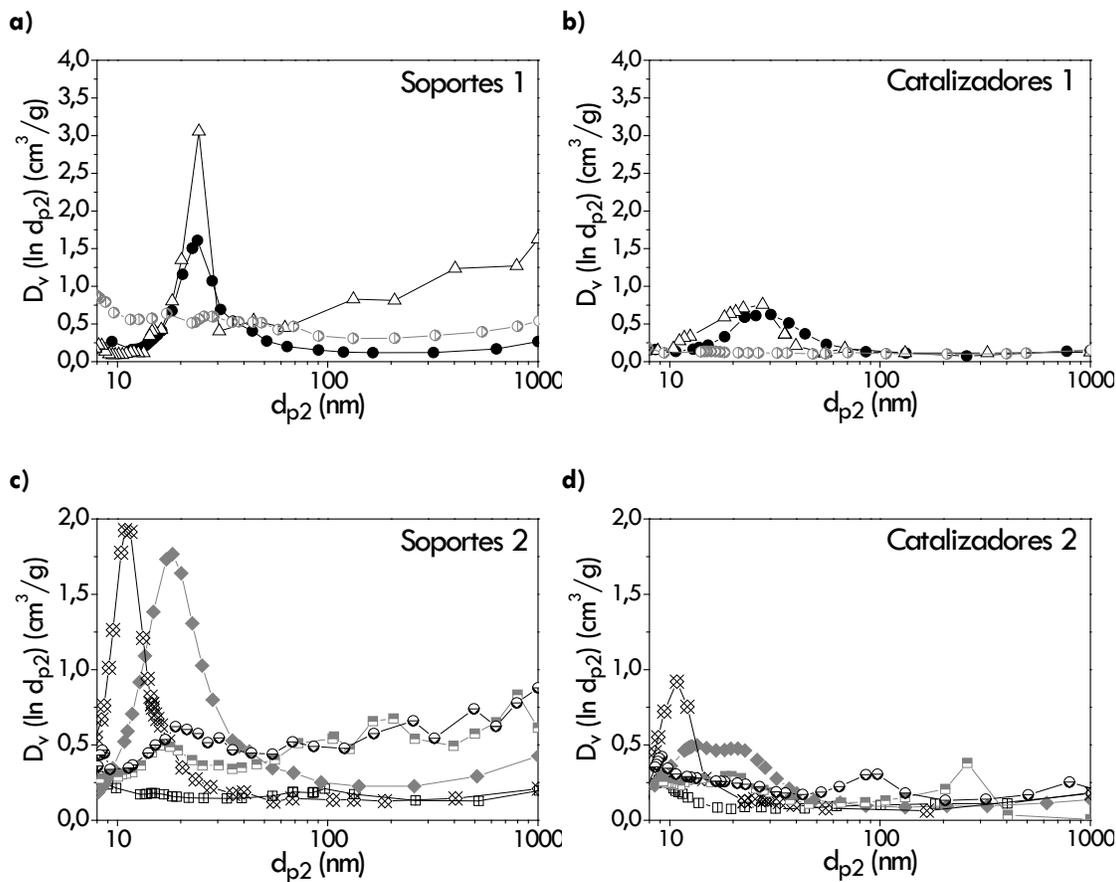


Figura 4.5. Distribuciones de tamaño de poros obtenidas por porosimetría de mercurio: **a)** y **c)** soportes; **b)** y **d)** catalizadores. *Leyenda:* Spheralite y Co-Re/Spheralite (Π) // HTa 101 y Co-Re/HTa 101 (\bullet) // FA100 y Co-Re/FA100 (Δ) // AP_{0,5} y Co-Re/AP_{0,5} (\blacklozenge) // AP_{2,7} y Co-Re/AP_{2,7} (\otimes) // AA_{SEC} y Co-Re/AA_{SEC} (\ominus) // ABC y Co-Re/ABC (\square) // AC₇₀ y Co-Re/AC₇₀ (\ominus) //.

Como se puede ver en la Tabla 4.3, la reducción de los volúmenes de poro (R_m) se encuentra entre un 32 – 50 %, salvo para la gran disminución en el AA_{SEC} (77 %) y la baja reducción en el caso de la alúmina Spheralite (29 %). En el caso del volumen macroporoso, éste oscila entre valores de 0,11 – 0,24 cm³/g. El porcentaje de reducción de la macroporosidad (RM) varía entre el 22 y el 85 %. Los menos afectados son los que presentaban menores volúmenes de macroporos en sus soportes: el soporte HTa 101, la Spheralite y el AP_{2,7} (22, 32 y 42 %, respectivamente). Por otro lado, los soportes con mayor volumen

macroporoso son los que más reducen su macroporosidad en sus catalizadores: FA100, A_{BC} y AA_{SEC} (85, 77 y 71 %, respectivamente). Sin embargo, el soporte A_{C70} (segundo con mayor V_m) no reduce tanto su volumen de macroporo al formar el catalizador, mostrando un -68 % de reducción del V_m. El otro soporte modificado, el A_{BC}, reduce algo más su volumen macroporoso (77 %).

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores en polvo, obtenidas por fisisorción de N₂ y porosimetría de mercurio.

Muestra	Fisisorción de N ₂			Porosimetría de mercurio				RM ^b (%)
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	Rm ^a (%)	V _i (cm ³ /g)	V _m (nm)	d _{p2} (nm)	
Soportes								
FA100	91	0,84	37	-	1,54	0,99	67	-
A _{C70}	158	0,59	15	-	1,14	0,76	28	-
A _{BC}	218	0,50	9	-	1,01	0,71	19	-
AA _{SEC}	303	1,67	22	-	0,99	0,49	13	-
AP _{0,5}	228	1,05	18	-	1,06	0,35	19	-
HTa 101	86	0,58	27	-	0,71	0,23	33	-
Spheralite	217	0,38	7	-	0,36	0,22	7	-
AP _{2,7}	180	0,64	14	-	0,71	0,19	16	-
Catalizadores								
Co-Re/FA100	77	0,48	25	43	0,48	0,15	25	85
Co-Re/A _{C70}	117	0,34	12	42	0,42	0,24	14	68
Co-Re/A _{BC}	140	0,34	10	32	0,34	0,16	9	77
Co-Re/AA _{SEC}	191	0,38	8	77	0,25	0,14	5	71
Co-Re/AP _{0,5}	134	0,52	16	50	0,42	0,13	12	63
Co-Re/HTa 101	73	0,32	17	45	0,47	0,18	25	22
Co-Re/Spheralite	155	0,27	7	29	0,24	0,15	6	32
Co-Re/AP _{2,7}	134	0,37	11	42	0,36	0,11	11	42

^aRm: porcentaje de reducción del volumen de poro medido por el método BJH.

^bRM: porcentaje de reducción del volumen macroporoso del catalizador respecto del soporte.

Para todos los catalizadores su superficie específica es menor que la de su soporte, salvo para los catalizadores Co-Re/HTa 101 y Co-Re/FA100, que es al revés (Tabla 4.3). La disminución en la superficie específica puede deberse principalmente a un efecto de dilución que el Co₃O₄ y el Re₂O₇ producen al ser añadidos sobre la alúmina. Para un 20 % de Co y un 0,5 % de Re en peso, eso supone que al formarse los correspondientes óxidos, la alúmina pasa a suponer

un 74 % en peso del total del catalizador en forma oxidada. Si se supone que los óxidos de los metales activos tienen una superficie específica $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$, por tanto despreciable, la superficie específica del catalizador sería un 74 % de la del soporte. En la Tabla 4.4 se compara la superficie específica estimada de los catalizadores como un 74 % de la del correspondiente soporte con la obtenida experimentalmente. Como se puede ver, la estimación se acerca bastante a los valores experimentales en la mayoría de los casos.

Tabla 4.4. Disminución de la superficie específica por la introducción de las fases activas de Co y Re.

Catalizador	S_{BET} (estimada) (m^2/g)	S_{BET} (experimental) (m^2/g)	Catalizador	S_{BET} (estimada) (m^2/g)	S_{BET} (experimental) (m^2/g)
Co-Re/Spheralite	160	155	Co-Re/AP _{2,7}	133	134
Co-Re/HTa 101	64	73	Co-Re/AA _{SEC}	225	191
Co-Re/FA100	67	77	Co-Re/A _{BC}	161	140
Co-Re/AP _{0,5}	169	134	Co-Re/A _{C70}	117	117

La superficie específica estimada para los catalizadores soportados sobre HTa 101 y FA100 es menor que la experimental. Esto puede deberse a la alúmina coloidal añadida, cuya superficie específica ($157 \text{ cm}^3/\text{g}$) es considerablemente mayor que la de cada uno de estos soportes comerciales. Al ser la superficie específica de la alúmina coloidal más parecida o menor que la del resto de soportes, este efecto produce lo contrario en el resto de catalizadores y la superficie experimental es menor que la que se ha estimado.

4.4.4. Estabilidad de la porosidad de los soportes

La estabilidad de la porosidad de los soportes puede modificarse no sólo debido a la adición de las fases activas. También la redispersión en agua y las partículas de alúmina coloidal pueden tener efectos importantes sobre la textura obtenida en el catalizador. Para comprobarlo se realizaron redispersiones de todos los soportes en agua destilada a pH 4, con y sin adición de alúmina coloidal. La cantidad añadida de AL20 fue la correspondiente a un 5 % en peso del contenido total de alúmina de la suspensión. La Tabla 4.5 muestra la variación de las propiedades texturales de los soportes mediante fisisorción de N_2 . Como se puede apreciar, en general hay variación en la textura cuando los soportes se redispersan en agua. La alúmina Spheralite y los

dos soportes modificados (A_{BC} y A_{C70}) mantienen su diámetro de poro equivalente. Por otro lado, el soporte FA100 lo aumenta de 26 a 32 nm y el resto de soportes disminuye su diámetro de poro equivalente. Los volúmenes de poro se reducen, salvo algún caso con un ligero aumento, al redispersar en agua. A pesar de eso, al ser redispersados con alúmina coloidal, todos los soportes presentan reducción en su V_p , como se puede ver en la ΔV_p (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Variación de las propiedades texturales de los soportes por la redispersión en agua con y sin adición de alúmina coloidal.

Fisisorción de N_2										
Soporte	Inicial			Redispersado			Redispersado + AL2O			ΔV_p (%)
	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{p1} (cm^3/g)	
Spheralite	217	0,38	7	226	0,36	6	197	0,36	7	< 1
HTA 10	86	0,58	27	92	0,52	22	91	0,43	19	26
FA100	100	0,64	26	95	0,77	32	93	0,59	25	8
AP _{0,5}	228	1,05	18	152	0,58	15	190	0,48	10	54
AP _{2,7}	180	0,64	14	196	0,47	10	182	0,42	9	35
AA _{SEC}	303	1,67	22	260	0,60	9	258	0,47	7	72
A_{BC}	217	0,50	9	224	0,55	10	203	0,50	10	< 1
A_{C70}	150	0,54	14	178	0,61	14	133	0,45	13	17

En principio, los soportes Spheralite, A_{BC} y FA100 mantienen su V_p más o menos constante, sin reducción en los primeros y con una disminución del 8 % en el último. Los soportes sintetizados por su parte son los que más ven reducido su volumen de poro, entre un 35 – 72 %. En este rango también se incluiría el soporte comercial HTa 101, con un 26 % de disminución del volumen de poro.

En cuanto a la macroporosidad, la Tabla 4.6 muestra cómo se modifica en volumen macroporoso de los soportes tras las redispersiones. Los diámetros de poro equivalentes se reducen en todos los casos, especialmente para el soporte FA100 (de 67 a 28 nm). Los volúmenes macroporosos (V_m) se reducen entre un 42 y un 97 % al redispersar con alúmina coloidal, respecto a los valores en los soportes originales. Destacan las reducciones observadas en los soportes FA100 (94 %), AP_{0,5} (89 %) y AA_{SEC} (97 %).

Tabla 4.6. Variación de la textura de los soportes al redispersarlos en agua con y sin alúmina coloidal, medida por porosimetría de mercurio.

Porosimetría de mercurio										
Soporte	Inicial			Redispersado			Redispersado + AL2O ₃			ΔV_m^* (%)
	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)	
Spheralite	0,36	0,22	7	0,32	0,18	6	0,28	0,12	6	45
HTA 101	0,71	0,23	33	0,60	0,15	26	0,48	0,089	21	61
FA100	1,54	0,99	67	0,74	0,07	31	0,65	0,057	28	94
AP _{0,5}	1,06	0,35	19	0,58	0,095	15	0,31	0,036	13	89
AP _{2,7}	0,71	0,19	16	0,34	0,088	7	0,32	0,11	7	42
AA _{SEC}	0,99	0,49	13	0,41	0,26	6	0,047	0,017	7	97
A _{BC}	1,01	0,71	19	0,52	0,26	9	0,38	0,11	7	84
A _{C70}	1,02	0,69	27	0,81	0,51	18	0,51	0,20	15	71

* ΔV_m : variación del volumen macroporoso

Se puede decir, por tanto, que los soportes con mesoporosidades centradas en poros de mayor diámetro y aquellos con cierta macroporosidad son los que más ven reducidos sus volúmenes mesoporosos y macroporosos. Para los que centran sus distribuciones de tamaño de poros en diámetros pequeños (7 – 10 nm) la reducción de los volúmenes de meso y macroporos es menor.

En la Figura 4.6 se han representado las distribuciones de tamaño de poros obtenidas por porosimetría de mercurio de algunos de los soportes redispersados, comparándolas con las de los mismos sin redispersar. La simple redispersión en agua hace que la distribución de tamaño de poros quede por debajo de la de los soportes originales y a su vez, la redispersión con alúmina coloidal sitúa la distribución por debajo de la de los soportes redispersados en agua. En la Figura 4.6 a, se ve cómo la alúmina Spheralite muestra inicialmente un pico cerca de los 100 nm. Este pico desaparece al redispersar el soporte, incrementando los volúmenes de poros de menos y más de 100 nm. Algo similar ocurre al redispersar con alúmina coloidal, aunque la distribución queda por debajo de las otras dos anteriores. Por otro lado, el soporte A_{C70} parece resistir mejor la redispersión (Figura 4.6 b). Mantiene la forma de su distribución, aunque el volumen de poros disminuye ligeramente al redispersar y al incorporar alúmina coloidal. No ocurre así en el caso del soporte A_{BC}, que pierde gran parte de su distribución macroporosa (d_{p2} = 50 – 1000 nm) simplemente tras la redispersión en agua (Figura 4.6 c).

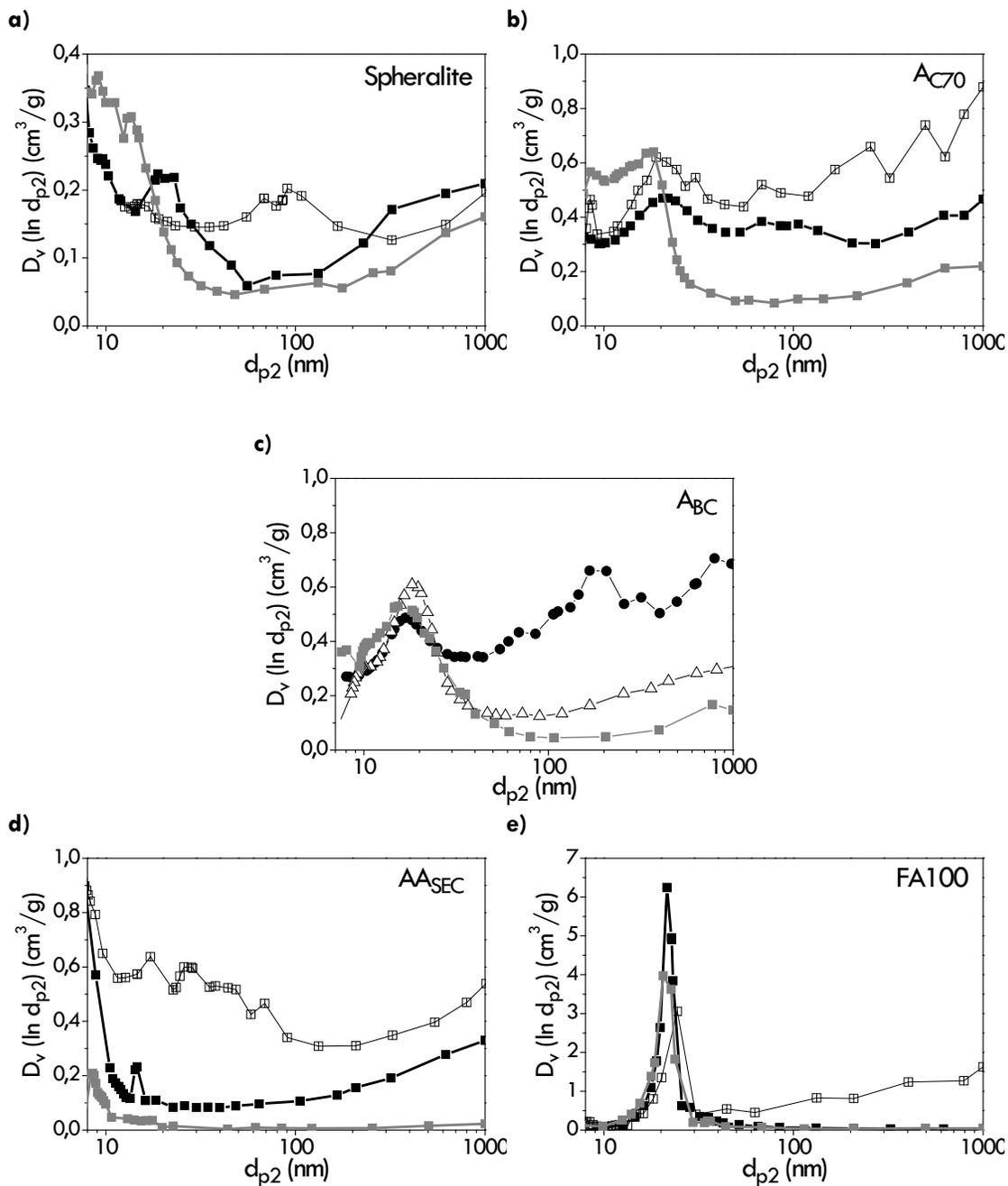


Figura 4.6. Distribuciones de tamaño de poros de varios soportes obtenidas mediante porosimetría de mercurio. Leyenda: Soporte original (□) // Soporte redispersado (■) // Soporte redispersado + AL₂O₃ (■).

En el caso de la alúmina FA100 se aprecia la desaparición del volumen macroporoso entre 50 y 1000 nm, quedando centrada su distribución en poros de unos 20 nm, tanto cuando se añade alúmina coloidal como cuando no se añade.

En general, las distribuciones de tamaño de poros se desplazan hacia diámetros de poro equivalentes menores. La diferencia más notable se ve en la alúmina AA_{SEC}, que una vez redispersada estrecha su distribución mesoporosa centrándola en poros de unos 9 nm, manteniendo parte de la ancha distribución de poros entre 50 y 1000 nm (Figura 4.6 d). Al redispersarse con la alúmina coloidal la distribución queda dominada por los poros de la alúmina coloidal (7 nm) y desaparece el volumen correspondiente a los poros entre 50 y 1000 nm.

4.4.5. Adsorción química o quimisorción de H₂

Los resultados de la caracterización de los catalizadores mediante adsorción química de H₂ se muestran en la Tabla 4.7. Los catalizadores del grupo I corresponden con los preparados sobre soportes comerciales. Se puede ver como sus porcentajes de reducción son muy elevados, iguales o superiores al 80 % en todos los casos. Los valores de dispersión para este grupo oscilan entre un 7 y un 8 %. Por otro lado, los tamaños de las partículas de Co⁰ varían entre 9 y 12 nm para estos catalizadores. Aunque la diferencia de tamaños no es muy grande, se obtienen mayores diámetros de partícula de Co en los dos soportes comerciales que presentan mayores diámetros de poro equivalentes (HTa 101 y FA100, Tabla 4.3).

El grupo II lo constituyen los catalizadores preparados sobre los soportes sintetizados. En este caso, el porcentaje de reducción es inferior al de los catalizadores del grupo I, pero cercano a un 78 %. La dispersión se encuentra entre un 8 y un 9 %; los tamaños de partícula de Co⁰, entre 8 y 9 nm. A pesar de presentar diferente diámetro de poro medio, en estos catalizadores no se observan diferencias considerables en el tamaño promedio de sus partículas de Co.

Tabla 4.7. Resultados del análisis por quimisorción de H₂ y reoxidación con O₂ de los catalizadores en polvo. **D** (%): porcentaje de reducción; **D_{p(Co⁰)}** (nm): diámetro promedio de las partículas de Co consideradas como esféricas; **R** (%) porcentaje de reducción del Co.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmol/g _{cat})	D (%)	D _{p(Co⁰)} (nm)	Consumo de O ₂ (μmol/g _{cat})	R (%)
Co-Re/Spheralite	157	8	9	1805	80
I Co-Re/HTa 101	117	7	12	1866	82
Co-Re/FA100	118	7	12	1862	82
Co-Re/AP _{0,5}	139	8	9	1737	77
II Co-Re/AP _{2,7}	139	8	9	1763	78
Co-Re/AA _{SEC}	159	9	8	1738	77
III Co-Re/A _{BC}	42	3	35	2015	89
Co-Re/A _{C70}	149	9	9	1800	80

Por último, el grupo III está formado por los catalizadores sobre soportes modificados. Se observan unos porcentajes de reducción iguales o superiores al 80 %, destacando el 89 % correspondiente al catalizador Co-Re/A_{BC}, siendo éste el mayor porcentaje de reducción de todos los catalizadores. A pesar de ello, la dispersión de este último es muy baja, del 3 %. Esto implica tamaños equivalentes de partícula de Co⁰ de unos 35 nm, muy superiores a los del catalizador Co-Re/A_{C70}. Sin embargo, éste último muestra un tamaño de partícula de Co⁰ y una dispersión similares a las del Co-Re/Spheralite (9 nm y 8 %, respectivamente), así como su porcentaje de reducción (80 %).

4.4.6. DRX

Los difractogramas de DRX de los catalizadores se muestran en la Figura 4.7. Los picos de difracción corresponden con una fase Co₃O₄ cúbica (Ref. 00-001-1152). En los difractogramas se pueden apreciar las diferentes intensidades y anchuras relativas de los catalizadores en el pico más intenso (36,8 °). Esto puede implicar la formación de cristales de Co₃O₄ de diferente tamaño.

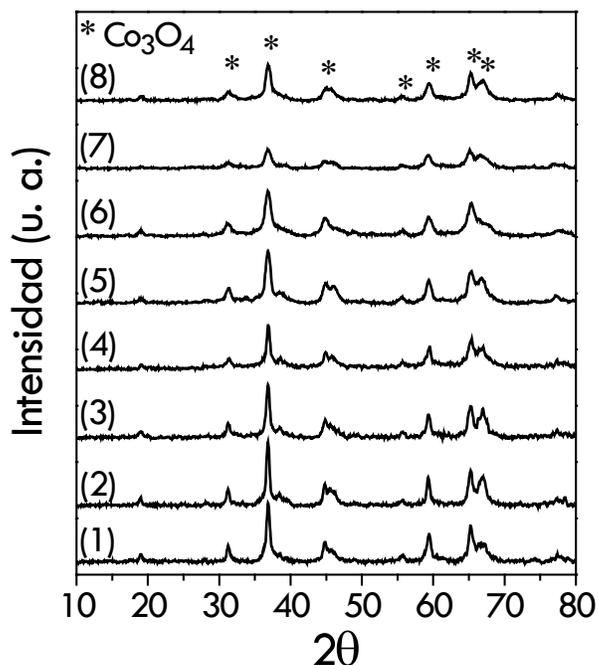


Figura 4.7. Difractogramas de los catalizadores: 1) Co-Re/Spheralite; 2) Co-Re/HTa 101; 3) Co-Re/FA100; 4) Co-Re/AP_{0,5}; 5) Co-Re/AP_{2,7}; 6) Co-Re/AASEC; 7) Co-Re/ABC; 8) Co-Re/AC₇₀.

Por otra parte, los tamaños de partícula de Co^0 calculados según la ecuación de Scherrer y el pico de mayor intensidad para el Co_3O_4 ($36,8^\circ$) aparecen en la Tabla 4.8. Se han añadido también los calculados por quimisorción de H_2 para su mejor comparación. Se puede apreciar como las dos técnicas indican valores dentro del mismo orden de magnitud, con tamaños de cristal del orden de las decenas de nanómetros. La quimisorción de H_2 calcula valores por debajo de los obtenidos por DRX. Hay que tener en cuenta que los tamaños de quimisorción son calculados in situ, en condiciones similares a las de reacción, es decir, reducidos, mientras que los de DRX se calculan a partir del tamaño de cristal del Co_3O_4 , por lo que es normal que los valores difieran ligeramente entre sí. Ambas técnicas confirman que el método de preparación de los catalizadores “Todo en Uno” permite tamaños de partículas de Co^0 del orden de los 10 - 15 nm, cercanos al óptimo de 10 nm que parece estar

establecido. Sin embargo, se aprecia una discrepancia en el catalizador Co-Re/A_{BC}. El análisis por DRX calcula un tamaño de unos 8 nm, mientras que la baja adsorción de H₂ sobre el Co⁰ indica la presencia de partículas de 35 nm.

Tabla 4.8. Tamaños de partícula de Co reducido calculadas por DRX con la ecuación de Scherrer y mediante quimisorción de H₂.

Catalizador	D _{pCo⁰} DRX (nm)	D _{pCo⁰} qH ₂ (nm)
Co-Re/Spheralite	14	9
Co-Re/HTa 101	17	12
Co-Re/FA100	17	12
Co-Re/AP _{0,5}	14	9
Co-Re/AP _{2,7}	14	9
Co-Re/AA _{SEC}	12	8
Co-Re/A _{BC}	8	35
Co-Re/A _{C70}	14	9

4.4.7. TPR

Los perfiles de TPR de los catalizadores se presentan en la Figura 4.8. Pueden apreciarse entre 2 y 4 picos, según el catalizador. El primer pico (zona 1) está situado a unos 250 °C y corresponde normalmente con la reducción de los restos de nitratos de Co que quedan después de la calcinación del catalizador. El tamaño de estos picos es pequeño en relación al resto y, o bien no se aprecia en algunos casos o aparece como un pequeño hombro del siguiente pico de mayor temperatura. Esto indica que los nitratos han sido prácticamente eliminados durante la calcinación del catalizador.

Por otro lado, el siguiente pico (zona 2) se sitúa entre valores de 250 – 325 °C. Este pico se suele atribuir a la primera etapa de reducción del Co:



Se aprecian ligeras diferencias en la posición de este pico. Destaca la menor temperatura a la que se produce esta reducción para el catalizador Co-

Re/AC₇₀ (280 °C) con respecto a los demás. Los catalizadores muestran este primer pico dentro del rango habitual.

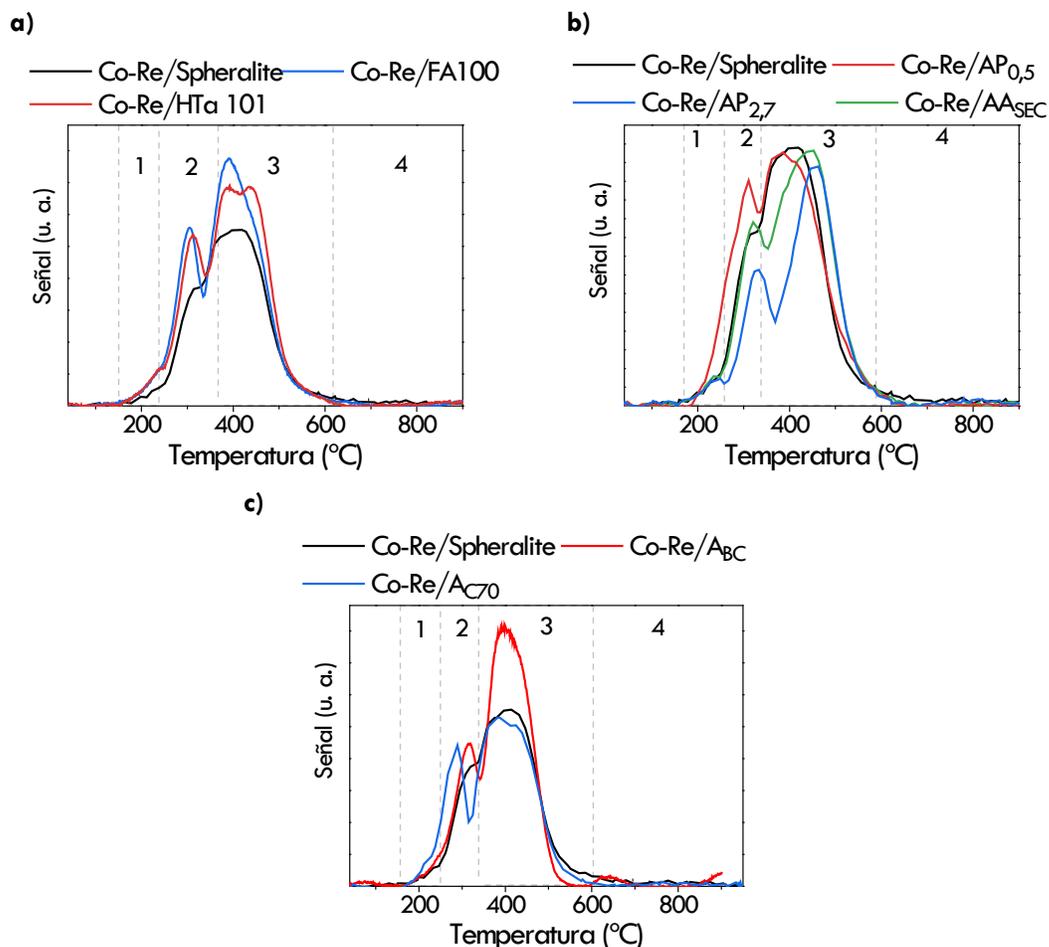


Figura 4.8. Perfiles de TPR de los diferentes catalizadores.

El tercer pico (zona 3), mucho más ancho que los demás, se sitúa entre valores de 325 – 600 °C. Normalmente se asocia a la segunda etapa de reducción del Co:



Este pico, en realidad parece estar compuesto en algunos casos por al menos dos picos superpuestos. Se sabe que el primero de ellos, a una temperatura aproximada de 377 °C, es el pico de reducción del Re_2O_7 [42]:



Para que el Re actúe como promotor de la reducción del CoO, necesita encontrarse reducido, por lo que una vez iniciada su reducción, promueve la del CoO y ambos picos se solapan. Aunque en algunos casos se puede apreciar de mejor forma la presencia del pico correspondiente a la reducción del Re, la anchura total de los dos picos de reducción solapados (CoO y Re_2O_7) se encuentra dentro del mismo rango. Algunos catalizadores presentan el pico de reducción del CoO más hacia los 325 °C (Co-Re/HTa 101, Co-Re/AP_{0,5}, Co-Re/Spheralite, Co-Re/A_{BC} y Co-Re/A_{C70}) y otros más hacia los 525 °C (Co-Re/AP_{2,7} y Co-Re/AA_{SEC}). Esto indica diferente reducibilidad entre ellos, que puede estar relacionada con el diferente tamaño de poro de los catalizadores [36].

La diferencia más destacada se da en el catalizador Co-Re/A_{BC}, donde el área bajo la curva es muy superior al del resto. En este caso presenta tres intensos picos de reducción. Los dos primeros se encuentran dentro del rango de temperaturas observado en el resto de catalizadores. Por último, se aprecia un pico (zona 4) en torno a los 627 °C, que puede corresponder a alguna especie de difícil reducción como puede ser el CoAl_2O_4 . Este es el único catalizador que exhibe un pico importante a altas temperaturas. Este perfil tan diferente es muestra de que la reducibilidad del catalizador ha sido alterada por algún motivo.

4.4.8. FE-SEM

Las imágenes de los soportes y catalizadores obtenidas por FE-SEM aparecen en las Figuras 4.9 y 4.10. Se puede ver como la morfología no se ve significativamente modificada por la adición de la alúmina coloidal y de las fases activas. No obstante, en el caso del catalizador de Co-Re/FA100, parece formarse una morfología más compacta que la que inicialmente presenta el soporte.

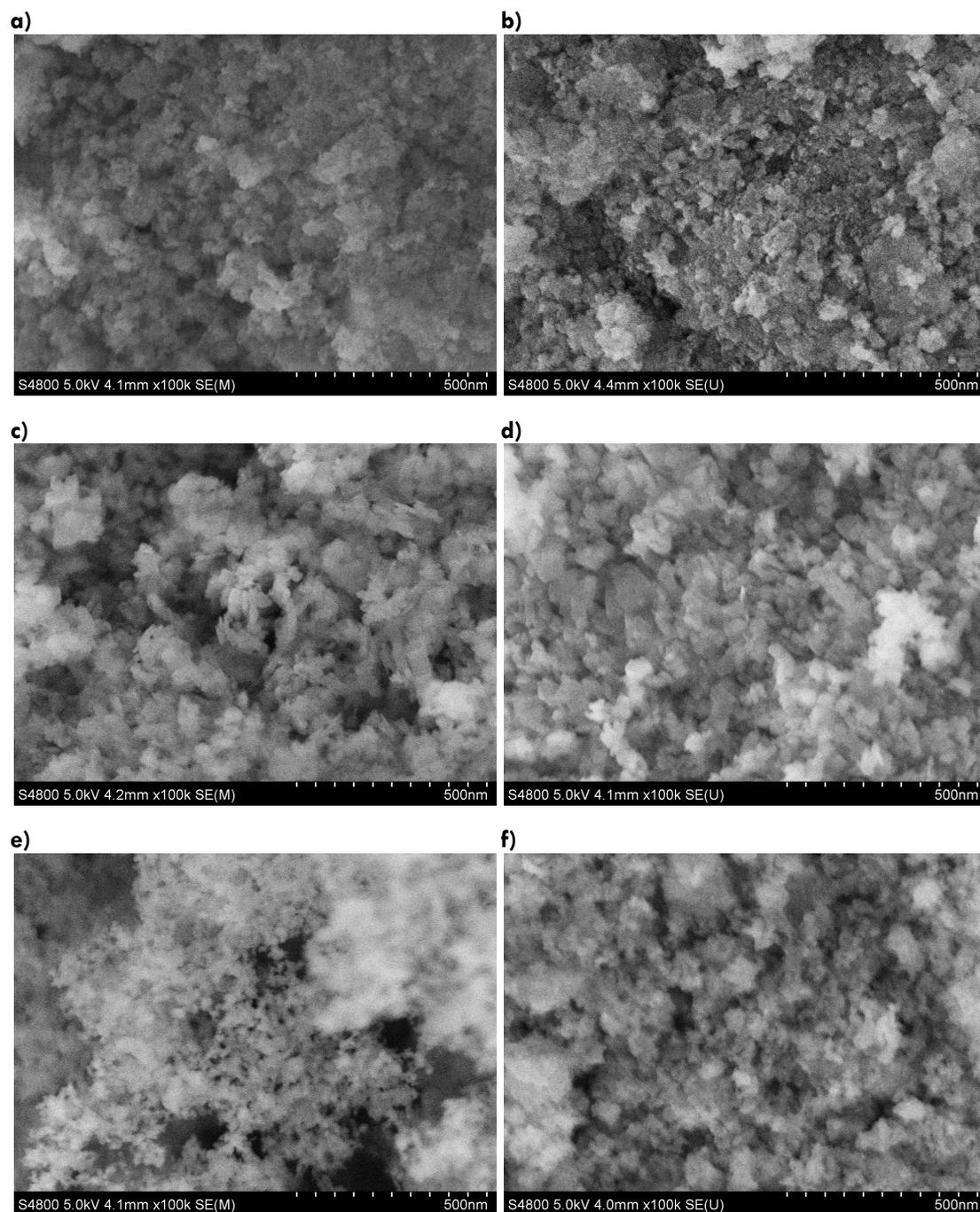


Figura 4.9. Micrografías FE-SEM de los soportes y catalizadores en polvo: **a)** Spheralite; **b)** Co-Re/Spheralite; **c)** HTa 101; **d)** Co-Re/HTa 101; **e)** FA100; **f)** Co-Re/FA100.

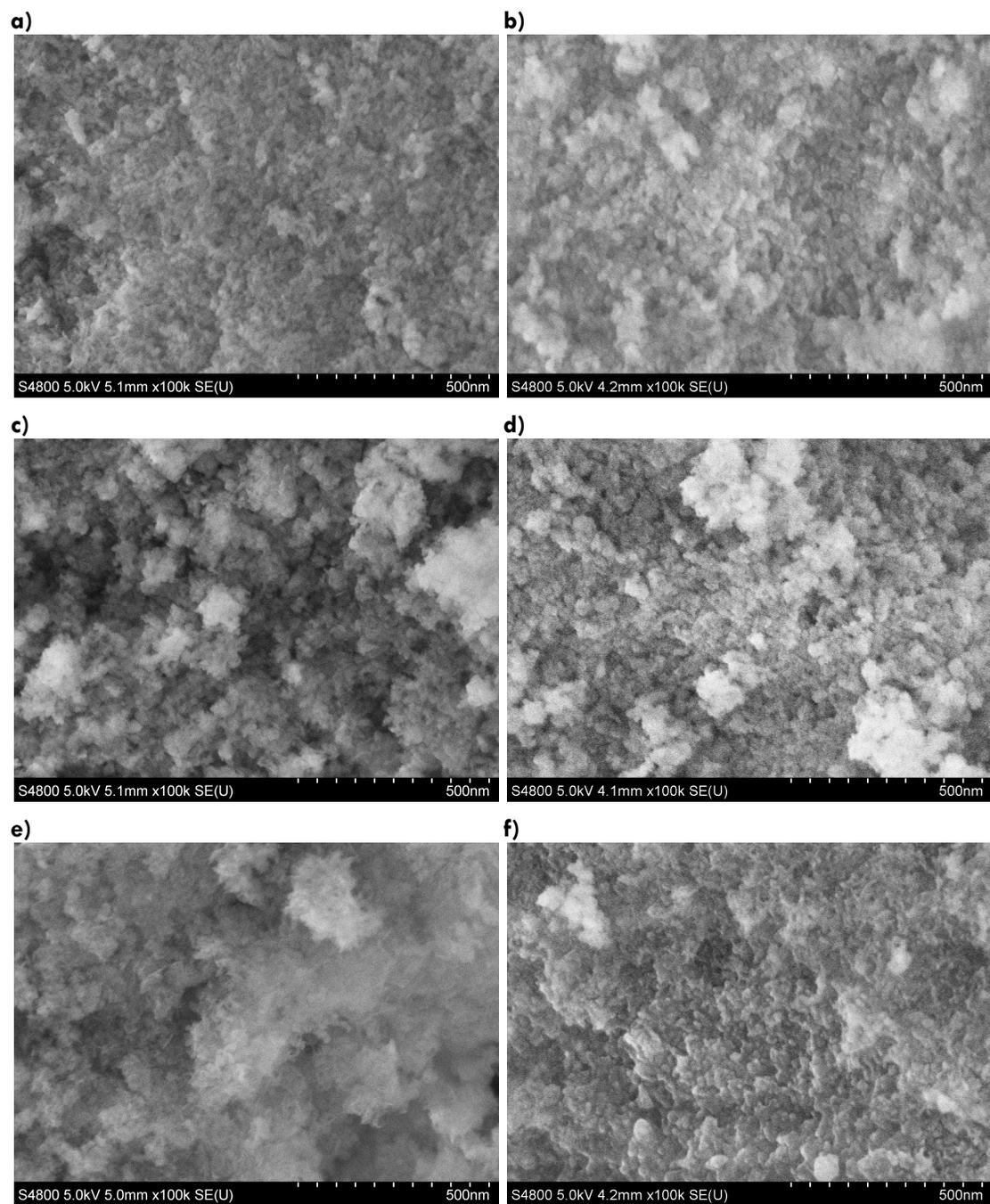


Figura 4.10. Micrografías FE-SEM de los soportes y catalizadores: **a)** AP_{0,5}; **b)** Co-Re/AP_{0,5}; **c)** AP_{2,7}; **d)** Co-Re/AP_{2,7}; **e)** AA_{SEC}; **f)** Co-Re/AA_{SEC}.

4.4.9. Análisis ICP

Los catalizadores fueron enviados al Servicio Central de Análisis de la UPV/EHU para ser analizados por ICP/MS. El contenido promedio de los metales activos en los catalizadores fue de un $20,5 \pm 0,5$ % para el Co y de $0,42 \pm 0,08$ % en el caso del Re. Estos valores corresponden con el promedio obtenido para todos los catalizadores, puesto que las cantidades relativas añadidas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Re_2O_7 y de Al_2O_3 son las mismas para todos ellos, así como el método de preparación.

4.5. Resultados catalíticos en la SFT

Los catalizadores de Co-Re/ Al_2O_3 en polvo para la SFT fueron probados en reacción bajo las condiciones de operación que aparecen en la Tabla 4.9. Los experimentos se realizaron en un lecho fijo, dentro de una unidad comercial Microactivity Reference[®]. Cada una de las pruebas se realizó por triplicado. Los productos líquidos y las ceras sólidas fueron analizadas tras la reacción para obtener el valor de α en cada caso.

Tabla 4.9. Condiciones de operación de la SFT y de la etapa de activación previa del catalizador para las pruebas realizadas con catalizadores en polvo en un reactor de lecho fijo.

Condiciones de operación	
Masa de catalizador	0,45 g
Tamaño de partícula del catalizador	63 – 1250 μm
Masa de diluyente (CSi)	2,25 g
Presión total	20 bar
Temperatura de reacción	220 °C
Velocidad espacial	6 - 12 LN/ $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
Condiciones de activación del catalizador	
Reducción en H_2 puro (120 mL N/ $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	
T = 350 °C, durante 10 h	

Se utilizaron diferentes tamaños de partícula de catalizador con objeto de evaluar a los catalizadores en ausencia o presencia de limitaciones difusionales.

Los resultados de actividad (conversión y selectividad) se calcularon al alcanzar el estado estacionario (80 h desde el inicio de la reacción).

4.5.1. Ensayos catalíticos con un $D_p < 63 \mu\text{m}$

Estos experimentos se realizaron con los catalizadores tamizados hasta un $D_p < 63 \mu\text{m}$. En estas condiciones, los problemas de difusión interna son despreciables. Los resultados de actividad y selectividad aparecen en la Tabla 4.10. Los valores de TOF se han calculado utilizando las correspondientes dispersiones de cada catalizador obtenidas por quimisorción de H_2 (Tabla 4.7).

Tabla 4.10. Resultados de actividad en la SFT de los catalizadores preparados sobre soportes comerciales con un $D_p < 63 \mu\text{m}$.

Catalizador	d_{p1} (nm)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2\text{-C}_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α	TOF (s^{-1})
Co-Re/Spheralite	7	14	0,4	11	10	79	0,77	$33 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/HTa 101	17	19	0,5	18	13	69	0,61	$60 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/FA 100	25	20	0,6	28	21	50	0,56	$63 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/AP _{0,5}	16	14	0,4	9	10	81	0,78	$38 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/AP _{2,7}	11	14	0,6	12	7	81	0,78	$38 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/A _{ASEC}	8	14	0,4	11	13	76	0,74	$33 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/A _{C70}	12	14	0,4	11	7	82	0,79	$35 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/A _{BC}	10	2	0,5	7	8	76	0,74	-

En cuanto a la actividad, todos los catalizadores muestran la misma conversión (14 %), salvo los catalizadores Co-Re/FA100 y Co-Re/HTa 101, que muestran una actividad superior al resto y el catalizador Co-Re/A_{BC}, que muestra una actividad muy baja.

Por otro lado, se observa una elevada selectividad a metano para los catalizadores soportados sobre las alúminas comerciales HTa 101 y FA100, superiores al 15 %. Puesto que estos dos catalizadores consiguen una conversión superior al resto, no se pueden comparar sus valores de selectividad con los demás, aunque sí se pueden comparar entre ellos dos, ya que tienen una

conversión similar. Se observa que el catalizador Co-Re/FA100 presenta mayor selectividad a metano que el Co-Re/HTa 101. El resto de catalizadores, muestran entre sí una selectividad a metano menor o igual al 12 %. En cuanto a la selectividad a hidrocarburos de cadena larga (S_{C5+}) los catalizadores Co-Re/HTa 101 y Co-Re/FA100 presentan los menores valores, mientras que para el resto el porcentaje es igual o superior al 76 %. La mayor S_{C5+} la consigue el catalizador de Co-Re/ A_{C70} , mostrando un valor ligeramente superior (82 %) que el catalizador de Co-Re/Spheralite (79 %).

Por otra parte el catalizador Co-Re/ A_{BC} , no es apenas activo. Los valores de conversión de este catalizador no superan el 2 % en ninguna de las pruebas realizadas con él.

En la Figura 4.11 se muestran dos gráficas en las que se relaciona la S_{C5+} con el diámetro de poro equivalente (d_{p1}) de los catalizadores y con la superficie específica. Se han seleccionado sólo los datos a isoconversión, puesto que la selectividad puede estar influenciada por un diferente nivel de conversión. Se observa como la selectividad a C_{5+} es prácticamente constante, o quizá con un ligero aumento con del diámetro de poro equivalente del catalizador, dentro del rango estudiado. La tendencia es la opuesta en cuanto a la superficie específica y la selectividad a C_{5+} .

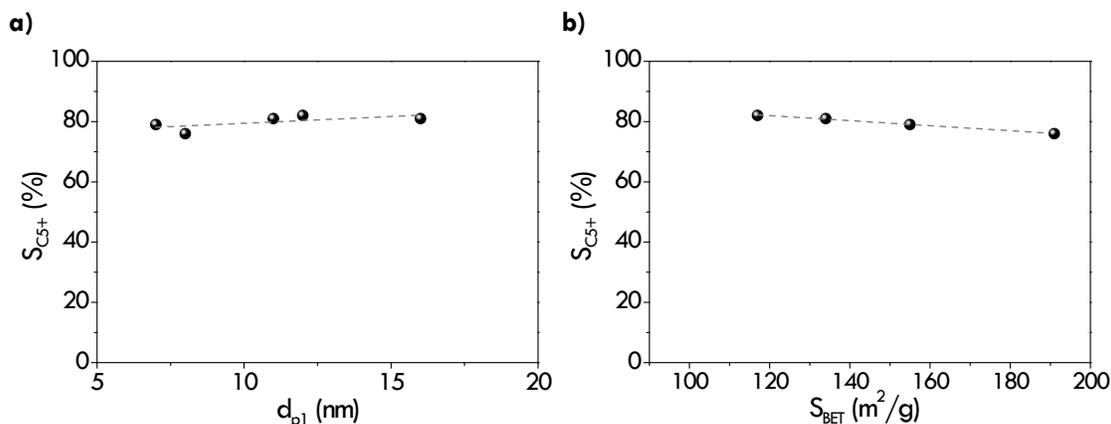


Figura 4.11. a) Influencia del tamaño de poro (d_{p1}) y b) de la superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores en la selectividad a productos de más de 5 carbonos (S_{C5+})

Por otro lado, en la Figura 4.12 se representa la evolución del TOF en función del diámetro de partícula de Co^0 calculado por quimisorción de H_2 (Tabla 4.7). En este caso sí se han incluido todos los catalizadores, puesto que el valor de TOF depende únicamente de la conversión y de la dispersión, por lo que se pueden comparar entre sí los diferentes catalizadores. Estrictamente esto sólo sería válido para conversiones diferenciales ($< 15\%$), aunque se hayan incluido los datos obtenidos con conversiones superiores. Se observa un aumento del TOF con el $D_{p(\text{Co}^0)}$. Los catalizadores con mayores tamaños de partícula de Co (Co-Re/HTa101 y Co-Re/FA100) muestran mayor actividad por centro activo que el resto.

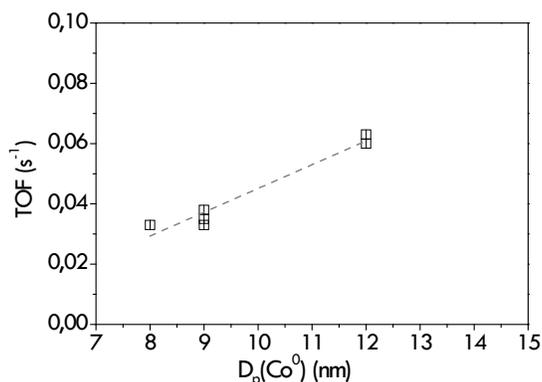


Figura 4.12. Evolución del TOF en función del diámetro de partícula de Co^0 para reacciones con $D_p < 63 \mu\text{m}$.

4.5.2. Ensayos catalíticos con $D_p > 63 \mu\text{m}$

En estos experimentos, los catalizadores fueron tamizados a diferentes tamaños de partícula (mayores de $63 \mu\text{m}$) y probados en la SFT bajo las mismas condiciones que en el apartado anterior. En la Tabla 4.11 aparecen los resultados de actividad y selectividad de los diferentes catalizadores, junto con los obtenidos para diámetros de partícula de catalizador menores de $63 \mu\text{m}$.

Como se puede observar, el efecto del tamaño de partícula del catalizador es muy notable. El catalizador de Co-Re/Spheralite disminuye continuamente su actividad al aumentar el D_p . El resto de catalizadores, con mayores diámetros de poro equivalentes que la Spheralite, mantienen su

conversión constante al aumentar su D_p hasta tamaños de 605 μm . El catalizador Co-Re/AP_{0,5} disminuye su conversión desde un 15 % hasta un 12 % al aumentar el tamaño de partícula hasta 1125 μm . Por otro lado, para el catalizador Co-Re/A_{BC} se ve claramente que su actividad es muy inferior al resto de catalizadores y ésta disminuye aún más al emplear diámetros de partícula grandes.

Tabla 4.11. Resultados de actividad de los catalizadores para la SFT con diferentes tamaños de partícula.

Catalizador	Luz de malla (μm)	D_p (μm)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α	TOF (s^{-1})
Co-Re/Spheralite	1000-1250	1125	11	0,3	27	9	63	0,74	$26 \cdot 10^{-3}$
	500-710	605	12	0,4	23	5	65	0,75	$28 \cdot 10^{-3}$
	< 63	63	14	0,4	11	10	79	0,83	$33 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/AP _{0,5}	1000 - 1250	1125	12	0,4	28	10	62	0,74	$32 \cdot 10^{-3}$
	500 - 710	605	15	0,4	24	11	65	0,75	$38 \cdot 10^{-3}$
	200 - 300	250	15	0,4	10	11	79	0,83	$38 \cdot 10^{-3}$
	100-200	150	14	0,4	9	10	81	0,84	$38 \cdot 10^{-3}$
	< 63	63	14	0,4	9	10	81	0,84	$38 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/AP _{2,7}	500 - 710	605	15	0,3	24	8	67	0,76	$40 \cdot 10^{-3}$
	< 63	63	14	0,6	12	7	81	0,84	$38 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/AA _{SEC}	500 - 710	605	14	0,4	26	13	61	0,73	$33 \cdot 10^{-3}$
	< 63	63	14	0,4	11	13	76	0,81	$33 \cdot 10^{-3}$
Co-Re/A _{BC}	1000 - 1200	1125	0,4	5	18	24	58	0,71	-
	< 63	63	2	0,5	7	8	76	0,81	-
Co-Re/A _{C70}	1000 - 1250	1125	15	0,4	22	9	68	0,77	$38 \cdot 10^{-3}$
	500 - 710	605	15	0,4	15	7	78	0,82	$38 \cdot 10^{-3}$
	< 63	63	14	0,4	11	7	82	0,85	$35 \cdot 10^{-3}$

También se observa que el aumento del tamaño de partícula hace descender considerablemente la selectividad a hidrocarburos de cadena larga y aumentar la selectividad a metano. Por ejemplo, el catalizador Co-Re/Spheralite pasa de una selectividad a metano de un 11 % a un 27 % al aumentar el tamaño de partícula desde 63 a 1125 μm . Algo similar ocurre con el catalizador Co-Re/AP_{0,5} que pasa de un 9 % a un 28 % al variar su D_p en el mismo rango que el anterior. Los otros catalizadores se comportan de manera semejante, comparando sus selectividades con un D_p entre 63 y 605 μm . La tendencia opuesta se observa en cuanto a la S_{C_5+} .

Por otro lado, en la Figura 4.13 aparecen representadas conjuntamente las selectividades a metano e hidrocarburos de cadena larga de diferentes catalizadores con un $D_p = 605 \mu\text{m}$. Se puede observar como el comportamiento es prácticamente similar en todos ellos, salvo para el caso del Co-Re/ A_{C70} , en el que se observa una notable mejora en los valores de selectividad. Por otro lado, el catalizador Co-Re/ AA_{SEC} es el que peores valores muestra para este tamaño de partícula.

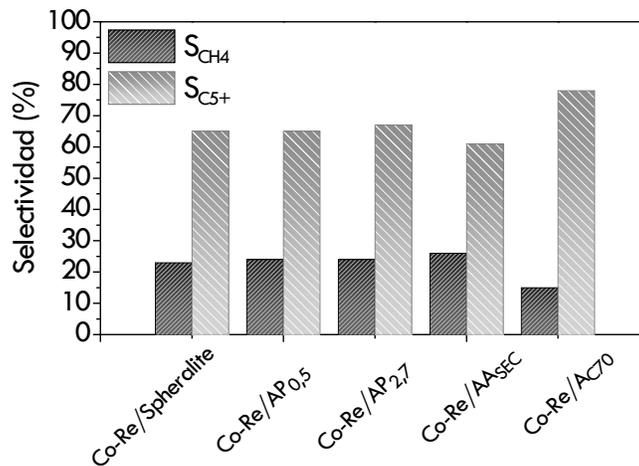


Figura 4.13. Selectividades a metano y a C_{5+} de diferentes catalizadores con un tamaño de partícula $D_p = 605 \mu\text{m}$.

En el caso de la Figura 4.14, se comparan tres de los catalizadores con un $D_p = 1125 \mu\text{m}$.

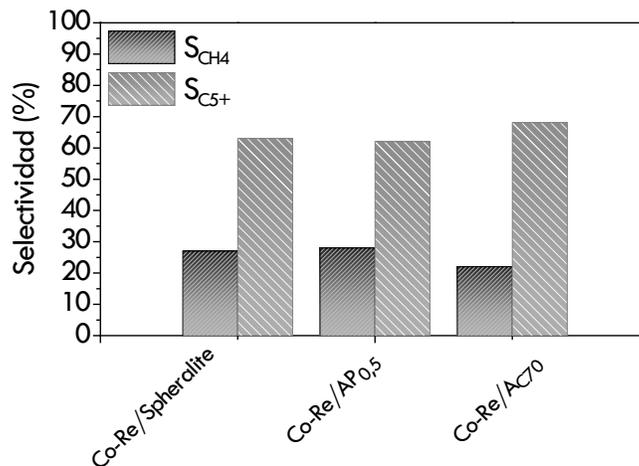


Figura 4.14. Selectividades a metano y C_{5+} de diferentes catalizadores con un tamaño de partícula $D_p = 1125 \mu\text{m}$.

En la gráfica se aprecia como a pesar de que el catalizador Co-Re/AP_{0,5} presenta un mayor diámetro de poro equivalente que el Co-Re/Spheralite (ver Tabla 3) las selectividades a CH₄ y C₅₊ son similares entre ellos. Por otro lado, parece que la meso-macroporosidad del soporte AC₇₀ reduce las limitaciones difusionales en mayor grado que una porosidad intrínseca mayor del propio soporte, como en el caso del catalizador Co-Re/AP_{0,5}.

Finalmente, en la Figura 4.15 se agrupan en una misma gráfica todos los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores en polvo, correspondientes con las Tablas 4.10 y 4.11, mostrando la variación de la S_{C5+} en función de χ (parámetro de Iglesia). Como se aprecia en la figura, la forma de la gráfica es similar a la del modelo de Iglesia (Figura 4.2). Para valores de χ bajos ($< 15 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$), tamaños de partícula pequeños y poros anchos favorecen la formación de hidrocarburos de cadena corta, disminuyendo la S_{C5+}. Algo parecido ocurre si se utilizan diámetros de partícula muy grandes ($\sim \text{mm}$), que corresponden con valores de $\chi > 300 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$, zona en la que vuelve a disminuir la S_{C5+} al aumentar la longitud del camino difusional en las partículas de catalizador. El valor óptimo de los catalizadores se encuentra en el rango $20 - 500 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$, en el que la selectividad a C₅₊ se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, se puede observar un punto en torno a los $1000 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$, correspondiente al Co-Re/AC₇₀ que presenta un valor similar al óptimo de selectividad ($\sim 80 \%$), cuando las restricciones difusionales harían que tuviera un valor menor ($\sim 65 \%$), como se observa en el resto de catalizadores.

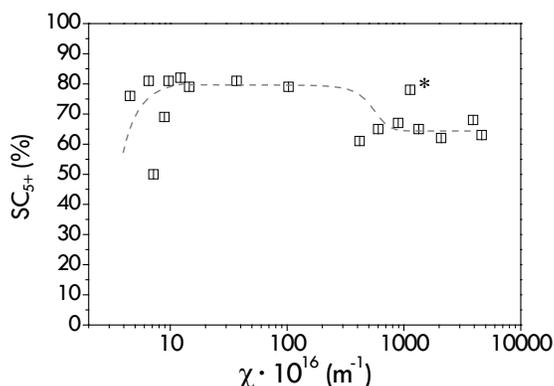


Figura 4.15. Variación de la S_{C5+} en función de χ para todas las reacciones con catalizadores en polvo probadas. * Co-Re/AC₇₀ con D_p = 500 – 710 μm .

4.5.3. Efecto de la velocidad espacial

Los valores de actividad y selectividad anteriores corresponden con unas determinadas condiciones experimentales. Se estudió también el comportamiento de algunos de los catalizadores usando una velocidad espacial correspondiente a la mitad de la utilizada en los experimentos del apartado anterior, pero manteniendo una D_p menor de $63 \mu\text{m}$. En la Tabla 4.12 se pueden observar los valores de actividad y selectividad que se obtienen una vez que el proceso se estabiliza a las 80 h desde el comienzo de la reacción. Se puede ver como todos, salvo el catalizador Co-Re/Spheralite, aumentan su conversión y también sus selectividades a metano y productos ligeros (C_2 - C_4).

Tabla 4.12. Resultados de actividad de los catalizadores con un $D_p < 63 \mu\text{m}$ y diferentes velocidades espaciales. Condiciones de reacción: $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$.

Velocidad espacial, V_e (LN/g _{cat} · h)	Catalizador	χ_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2\text{-C}_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α	TOF (s ⁻¹)
6	Co-Re/Spheralite	13	0,5	21	11	67	0,68	$17 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AP _{0,5}	26	0,4	11	10	78	0,76	$44 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AP _{2,7}	20	0,7	17	8	74	0,73	$35 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AC ₇₀	27	0,4	13	8	78	0,76	$37 \cdot 10^{-2}$
12	Co-Re/Spheralite	14	0,4	11	10	79	0,77	$33 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AP _{0,5}	14	0,4	9	10	81	0,78	$38 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AP _{2,7}	14	0,6	12	7	81	0,78	$33 \cdot 10^{-2}$
	Co-Re/AC ₇₀	14	0,4	11	7	82	0,79	$35 \cdot 10^{-2}$

Si se compara la actividad por centro activo, se ve que el TOF del Co-Re/Spheralite es inferior al resto y al que mostraba con una velocidad espacial de $12 \text{ L N/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. Por otro lado, los catalizadores Co-Re/AP_{0,5} y Co-Re/AC₇₀ llegan a valores casi del doble de conversión que la obtenida con mayor velocidad espacial. Las selectividades a CO_2 no presentan cambios significativos, mientras que la selectividad a metano aumenta para todos los catalizadores, al mismo tiempo que la selectividad a C_{5+} disminuye.

En la Figura 4.16 se representan las curvas de conversión y selectividad a metano en función del tiempo para el catalizador Co-Re/Spheralite.

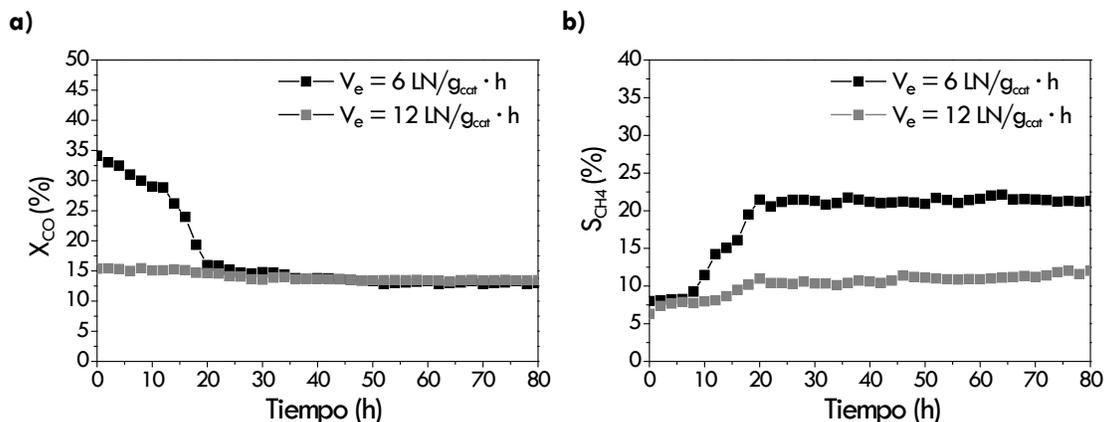


Figura 4.16. Efecto de la velocidad espacial en la conversión y la selectividad para el catalizador Co-Re/Spheralite.

Se puede ver cómo al utilizar una velocidad espacial mayor, la conversión es prácticamente constante (15 %) desde el inicio. Por otro lado, la selectividad a metano, tarda unas 20 h en alcanzar un valor más o menos estable en torno a un 11 %. Cuando la velocidad espacial se reduce a la mitad, la conversión inicial del catalizador es aproximadamente el doble de la que muestra para una velocidad espacial de 12 LN/g_{cat} · h. A las 20 h de reacción la conversión alcanza prácticamente el mismo valor que en el caso anterior (13 %). Sin embargo, la selectividad a metano es prácticamente el doble de la que se consigue con la velocidad espacial más alta (21 %).

A diferencia del catalizador Co-Re/Spheralite, el Co-Re/A_{C70} presenta otro comportamiento completamente diferente. Como se puede ver en la Figura 4.17, cuando se utiliza una velocidad espacial de 12 LN/g_{cat} · h se obtienen resultados muy similares de actividad y selectividad que los conseguidos con el catalizador de Co-Re/Spheralite.

La diferencia entre estos dos catalizadores se hace notable cuando se utilizan velocidades espaciales menores. Cuando se reduce la velocidad espacial a la mitad, al igual que con el catalizador Co-Re/Spheralite, la conversión inicial es más del doble que la que se alcanza con la mayor velocidad espacial. Sin embargo, en este caso la desactivación con el tiempo es mucho más lenta que para el Co-Re/Spheralite y a las 80 h se mantiene una conversión del 27 %.

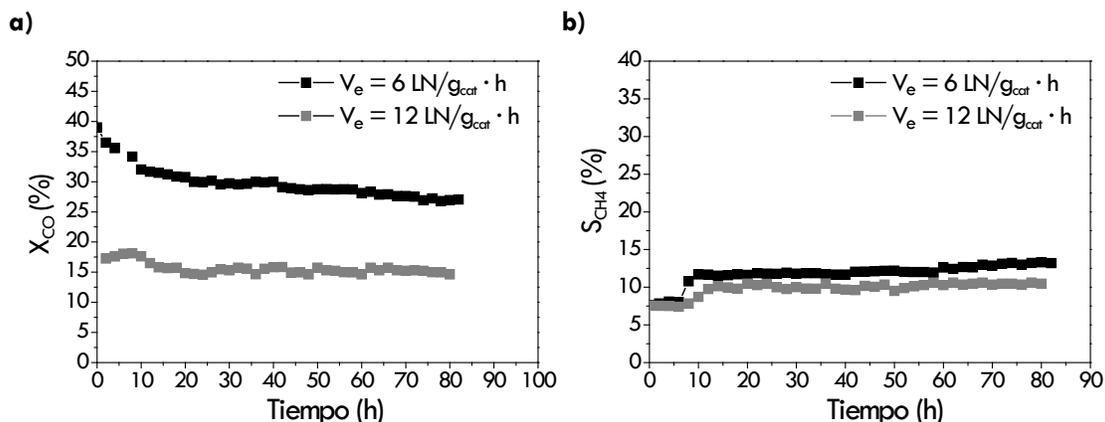


Figura 4.17. Efecto de la velocidad espacial sobre la conversión y la selectividad a metano en el catalizador Co-Re/AC70

En cuanto a la selectividad a metano, se consiguen valores relativamente estables a las 10 h del comienzo de la reacción, que aumentan ligeramente al llegar a las 80 h. Para ambas velocidades espaciales la selectividad a metano adquiere valores similares y cercanos a un 12 %. El catalizador Co-Re/AP_{0,5} muestra resultados similares al Co-Re/AC₇₀, sin embargo cuando el Dp es grande (1125 μm) el comportamiento del Co-Re/AC₇₀ es mejor, tal y como se ha visto anteriormente (Tabla 4.11).

4.5.4. Perfiles de temperatura

En la Figura 4.18 aparecen los perfiles longitudinal y radial representativos del lecho fijo con y sin reacción química, para velocidades espaciales de 6 y 12 LN/g_{cat} · h. Ambos están realizados con la misma cantidad de catalizador y de CSi que para una reacción cualquiera, según las condiciones de la Tabla 4.9.

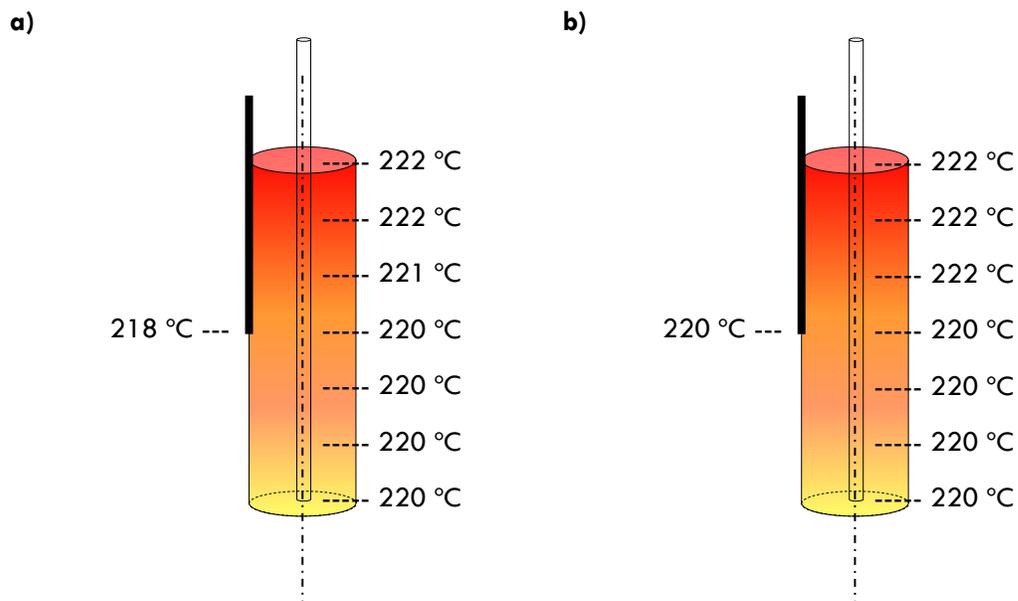


Figura 4.18. Perfiles de temperatura longitudinales del lecho fijo: **a)** con reacción química; **b)** sin reacción química.

El perfil longitudinal es prácticamente el mismo en los dos casos, lo que demuestra la distribución del calor procedente del horno es uniforme y no afecta a los posibles perfiles longitudinales que se puedan ver en la reacción química. La diferencia entre la entrada de gas (parte superior) y la salida (parte inferior) es de 2 °C. El perfil radial en la parte central del lecho, entre el centro y la pared del reactor, es de 2 °C cuando hay reacción y de 4 °C cuando se introduce una mezcla de gas inerte. Esto implica que para mantener el perfil durante la reacción, el horno debe dejar de suministrar una potencia que equivalga a una disminución del gradiente radial de 2 °C. Este calor, debe ser aportado por la reacción química.

4.6. Discusión de los resultados

4.6.1. Preparación de catalizadores

Como se ha explicado en la introducción, la textura de la partícula de catalizador tiene una enorme influencia en el comportamiento del catalizador en la SFT. Los parámetros más importantes según la mayoría de los autores son tres: diámetro de poro (d_p), tamaño de partícula (D_p) y densidad superficial de centros activos (át. Co^0/m^2).

Las pruebas realizadas en esta tesis demuestran que, con el método de preparación empleado, existen tres variables que influyen en la textura finalmente obtenida en el catalizador: incorporación de las fases activas, redispersión en agua y adición de alúmina coloidal. Habitualmente se observa una disminución en las propiedades texturales de los catalizadores con respecto a las que presentan los soportes [7], como se puede ver en la Tabla 4.3. Eso se debe principalmente a la incorporación de las fases activas, que forman estructuras cristalinas con muy baja superficie específica ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Al estar presentes en una alta proporción (20,5 % nominal en este caso para Co y Re) producen un efecto de dilución. Una vez formados los óxidos de estos dos metales, el soporte queda reducido a un 74 % en peso del total del catalizador. La Tabla 4.4 refleja que la mayoría de los catalizadores presenta superficies específicas según lo esperado, siguiendo la estimación anterior de ser un 74 % de la superficie del soporte. En algunos casos, como el catalizador Co-Re/AP_{0,5} y el Co-Re/AA_{SEC} los valores experimentales son menores que los esperados. Dado que el soporte en realidad se compone de un 5 % de alúmina coloidal ($S_{\text{BET}} = 157 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{p1} = 7 \text{ nm}$), ésta también debe tenerse en cuenta.

Los experimentos de redispersión en agua muestran que las alúminas modifican su estructura mesoporosa, disminuyendo su volumen de poro y su diámetro de poro equivalente. En algunos casos la disminución es muy acusada, como en el caso de la AP_{0,5} o de la AA_{SEC} como se refleja en la Tabla 4.13. En el caso de la alúmina Spheralite, no se producen cambios texturales significativos.

Tabla 4.13. Variaciones más importantes en las texturas de los soportes al ser redispersados en agua a pH 4.

Soporte	Soporte inicial			Soporte redispersado		
	S _{BET}	V _p	d _{p1}	S _{BET}	V _p	d _{p1}
Spheralite	217	0,38	7	226	0,36	6
AP _{0,5}	228	1,05	18	152	0,58	15
AA _{SEC}	303	1,67	22	260	0,60	9

Estos resultados demuestran que las alúminas sintetizadas no son del todo estables en suspensión acuosa a pH 4 y reducen considerablemente su estructura porosa al secarse y calcinarse de nuevo. Aunque todas son γ -Al₂O₃, la reactividad superficial puede ser diferente, ya que la calcinación de sus precursores se hace a diferentes temperaturas (500 °C para la AP_{0,5} y 700 °C para la AA_{SEC}). Una diferente temperatura de calcinación puede dar lugar a diferente concentración de grupos –OH superficiales que pueden interactuar en mayor o menor medida con el agua [43]. El efecto de la suspensión de la alúmina en agua sobre su textura ya ha sido estudiado anteriormente [44], relacionando los cambios observados con fenómenos de disolución/precipitación de la alúmina en presencia de metales de transición como el Co, Ni o Zr y medio ácido. Otra posibilidad es que haya una reestructuración de las partículas durante la redispersión y el secado, dando lugar a una estructura más compacta que la inicial. En cualquier caso, este efecto se da en aquellas alúminas con mayor diámetro de poro equivalente, por lo que una estrategia inicial que permite obtener una alúmina de poro ancho puede verse afectada si se utiliza un método de preparación como el “Todo en Uno”, vista su inestabilidad textural. Por otro lado, las alúminas comerciales y las modificadas mantienen su estructura mesoporosa en mayor o menor medida, lo que indica su mayor estabilidad en agua (Tabla 4.5).

Cuando se añade alúmina coloidal, es de esperar que los tamaños de poro equivalente disminuyan, debido a un efecto diluyente de esta alúmina con poros de unos 7 nm. Al igual que al redispersar sin alúmina coloidal, los soportes sintetizados son los que más reducen sus parámetros texturales (Tabla 4.5). Por tanto, estos soportes, a diferencia de los comerciales, presentan baja estabilidad al redispersarse en agua, lo que no los hace muy adecuados para el método de preparación del “Todo en Uno”, ni por tanto, como catalizadores estructurables.

En cuanto a los valores obtenidos mediante porosimetría de mercurio, están de acuerdo con los de fisiorción de N_2 y muestran más información (Tabla 4.6), indicando que la estructura macroporosa también se ve afectada por la redispersión y por la adición de alúmina coloidal. Algunos soportes reducen su V_m al redispersarse, como el FA100, que pasa de un V_m de $0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$. También los tres soportes sintetizados disminuyen su macroporosidad al ser redispersados. Algunos de ellos aún reducen más su V_m al añadir la alúmina coloidal, lo que reduce su carácter bimodal meso-macroporoso. Debido al tamaño de las partículas de alúmina coloidal (70 – 80 nm) es posible que bloqueen parte de los macroporos entre 50 – 1000 nm y haga que la macroporosidad conseguida en los soportes se vea disminuida. Aun así, el soporte AC_{70} consigue mantener un V_m mayor que el resto de soportes. No así el soporte A_{BC} , que presenta mucha menor resistencia de la macroporosidad. Esto puede deberse a la diferente temperatura de calcinación con respecto al AC_{70} ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $700 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) que puede hacer que los agregados estén mejor adheridos entre sí tras una calcinación a mayor temperatura.

4.6.2. Comportamiento de los catalizadores en polvo en la SFT

En cuanto a los experimentos en la SFT, se han podido apreciar diferencias en el comportamiento de los catalizadores, aunque sólo son significativas cuando se utilizan tamaños de partícula grandes, por encima de $600 \text{ }\mu\text{m}$. Esto también es apreciado por Rytter y cols. [45] que observan cambios en la selectividad a partir de unas $450 \text{ }\mu\text{m}$. Los experimentos realizados con un $D_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$ permiten reducir el camino difusional, que puede llegar a controlar la cinética del proceso, de modo que quedan las otras dos variables (d_p y dispersión) como posibles influencias en la actividad y selectividad de los catalizadores.

En la Tabla 4.10 aparecen los valores de actividad y selectividad de los diferentes catalizadores con un $D_p < 63 \text{ }\mu\text{m}$. Las conversiones en estos casos no superan el 20 % en ningún caso. Esto permite descartar posibles desactivaciones de los catalizadores por reoxidación del Co con el agua producida durante el proceso, tal y como ocurre en ocasiones cuando se alcanzan conversiones superiores al 50 % [3]. Puesto que en algunos casos los resultados no se muestran a isoconversión hay que tener cuidado a la hora de

comparar las selectividades entre los catalizadores. Los catalizadores Co-Re/HTa 101 y Co-Re/FA100 son más activos que el resto, pero presentan conversiones similares entre sí (19 – 20 %). Si se comparan sus selectividades, se aprecia un claro efecto del tamaño de poro. El Co-Re/FA100 con un d_{p1} de 25 nm, produce un 28 % de selectividad a metano y un 69 % de selectividad a hidrocarburos de cadena larga. Por el contrario, el catalizador Co-Re/HTa 101 con un d_{p1} de 17 nm, muestra menor selectividad a metano (18 %) y mayor a C_{5+} (69 %). Esto produce cambios en el valor de α , reduciéndose en el caso del Co-Re/FA100. Esto está en contra de los que la mayoría de autores indica, que al usar tamaños de poro mayores se reduce la formación de metano y se favorece la formación de hidrocarburos de cadena larga [6, 8, 13, 46]. Sin embargo, los resultados pueden ser lógicos si nos encontramos en la zona de control de readsorción de las α -olefinas, como propone Iglesia (Figura 4.2, situación 1). Al utilizar D_p pequeños y poros anchos, el bajo valor de χ puede hacer que situemos a los catalizadores en unas condiciones en las que un aumento de la porosidad no sea adecuado para maximizar la $S_{C_{5+}}$, sino todo lo contrario [5] ya que para un $D_p < 63 \mu m$ las limitaciones difusionales son casi inexistentes.

La mayor conversión de estos catalizadores puede deberse a que sus porosidades más abiertas permitan mejor difusión de reactivos y productos, mejorando la actividad respecto al resto de catalizadores. Esta hipótesis que inicialmente utilizaban muchos grupos, se ha visto recientemente rebatida. Según Rytter y cols. [45] el único parámetro que influye en la difusión de reactivos y productos en la SFT es el camino difusional, directamente proporcional al tamaño de partícula de catalizador e independiente de la porosidad, algo que ya había sido propuesto por Post y cols. muchos años antes [2]. Por otro lado, los mayores valores de conversión o de TOF pueden ser resultado de una acumulación de calor en el lecho, debido a la exotermicidad de la reacción. Se sabe que mayores temperaturas, favorecen la formación de metano y aumentan la conversión. Esta hipótesis no se puede demostrar con los datos obtenidos, al observar un perfil de temperatura similar para todos los catalizadores. Finalmente, los valores de dispersión de estos catalizadores son menores que el resto (7 %), lo que implicaría un menor número de centros activos superficiales disponibles (Tabla 4.7). Esto supondría una menor conversión. Por tanto, una de las posibles explicaciones de los resultados es que efectivamente, como se indica en la Figura 4.12, el TOF aumente con el $D_{p(CO^0)}$, como indican otros autores [25, 34, 47]. Por tanto, el tamaño de partícula de

Co de estos catalizadores, 12 nm, sería más cercano al hipotético óptimo que el tamaño de 8-9 nm que presentan el resto de catalizadores. Esto por un lado explicaría su mayor TOF y por otro, su porosidad abierta justificaría que se tengan mayores selectividades a metano que en el resto, según el modelo de Iglesia [5].

Para el resto de catalizadores (Co-Re/Spheralite, Co-Re/AP_{0,5}, Co-Re/AP_{2,7}, Co-Re/AA_{SEC} y Co-Re/AC₇₀) los valores de selectividad sí se muestran a isoconversión (Tabla 4.10). Los resultados son muy similares entre sí, aunque se observa un ligero aumento de la S_{C5+} en función del d_{p1} (Figura 4.11 a). Esto implica que dentro del rango de d_p utilizado (7 – 16 nm), y para un D_p muy pequeño, la porosidad no influye demasiado en la selectividad (Figura 4.12). Valores de d_{p1} superiores a 17 nm, como los de los catalizadores sobre HTa 101 y FA100, producen mayor cantidad de metano, pero los valores pueden estar influidos por su mayor conversión, por lo que no pueden ser comparados con los del resto, como ya se ha dicho.

Según los resultados de quimisorción de H_2 y DRX, se observa que el D_{pCo^0} disminuye al disminuir el diámetro de poro del catalizador (Figura 4.19).

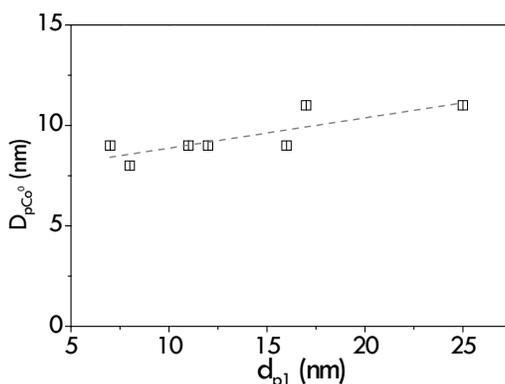


Figura 4.19. Variación del $D_{p(Co^0)}$ con el d_{p1} en los diferentes catalizadores.

Esto es observado por otros muchos autores y se debe a una mayor concentración de precursores de Co en los poros grandes que hacen que al calentar el catalizador formen partículas de mayor tamaño que en los poros pequeños [6, 7]. Dicho de otra forma, cuando se utilizan impregnaciones como método de preparación de catalizadores, el tamaño de poro controla el tamaño de la partícula de Co que se obtiene. Sin embargo, a pesar de que se

obtienen partículas de Co de entre 8 y 12 nm, no se observan diferencias en cuanto a selectividad, salvo para los catalizadores con tamaños de partícula de cobalto de 12 nm, que son los catalizadores Co-Re/HTa 101 y Co-Re/FA100, que al contrario de lo que otros observan, producen más metano que partículas de Co menores [6, 11, 37, 38]. Esto también indica que predomina más el efecto del tamaño de sus poros que de sus partículas de Co para estos dos catalizadores, al contrario de lo indican Borg y cols. [6, 38]. Se puede decir, por tanto, que no se observa ninguna influencia significativa del $D_{p(\text{Co}^0)}$ en la selectividad dentro del rango estudiado. Sin embargo, sí se observa un aumento del TOF en función del tamaño de partícula de Co. Esto ha sido observado también por muchos otros [24, 34, 48, 49]. Este efecto puede deberse a una cierta sensibilidad a la estructura de la SFT, siendo las partículas más grandes más activas al tener mayor número de defectos en sus cristales. Todo lo anterior lleva a pensar que hasta no alcanzar el tamaño de partícula de Co óptimo, la selectividad queda marcada tanto por el tamaño de partícula de Co como por el tamaño del poro. Por encima de cierto valor de $D_{p(\text{Co}^0)}$, que puede variar según el soporte utilizado (8 – 11 nm, [24]), el TOF parece ser constante, como indica la mayoría de autores [31, 45], y por tanto, los resultados de selectividad podrían quedar influenciados únicamente por el tamaño de poro. Esto justificaría que con un camino difusional corto, y un tamaño de partícula de Co muy próximo al óptimo (12 nm) los catalizadores de Co-Re/HTa 101 y Co-Re/FA100 muestren más actividad pero sin embargo más selectividad a metano que la que correspondería a partículas de Co más grandes que el resto. Esto último está en concordancia con la teoría de la readsorción de las α -olefinas de Iglesia [3].

En cuanto a los experimentos realizados aumentando el diámetro de la partícula de catalizador, se observa un notable efecto de esta variable en los resultados de actividad y selectividad. Se aprecia la tendencia general a disminuir la $S_{\text{C}_5^+}$ y el TOF, y a aumentar la S_{CH_4} cuando aumenta el tamaño de la partícula. Los resultados obtenidos (Tabla 4.11) muestran que es necesario alcanzar un D_p de aproximadamente 600 μm para observar el efecto de un mayor camino difusional. Por encima de este valor, la actividad de los catalizadores disminuye debido a las restricciones difusionales. Esto es también observado por Rytter y cols. [45] quienes indican que las limitaciones difusionales no dependen del tamaño de poro, sino únicamente del camino difusional, marcado por el D_p , aunque los valores concretos de $S_{\text{C}_5^+}$ sí que puedan variar según el tamaño de los poros. A su vez, al aumentar el tamaño de partícula del catalizador se favorece la formación de compuestos más

ligeros, fundamentalmente aumentando la selectividad a metano en todos los casos observados (Tabla 4.11).

Si se selecciona un catalizador de cada uno de los tres grupos de soportes y se compara su comportamiento a un $D_p = 1125 \mu\text{m}$, se observan diferencias importantes (Figura 4.14). El catalizador de Co-Re/Spheralite, el de Co-Re/AP_{0,5} y el de Co-Re/AC₇₀ presentan valores de d_{p1} de 7, 16 y 12 nm, respectivamente. Se ve como un soporte con un d_p mayor que el de la Spheralite no es suficiente para disminuir el efecto de las limitaciones difusionales en los poros del catalizador. Sin embargo, sí se consiguen mitigar en cierto modo estos efectos al utilizar el catalizador meso-macroporoso preparado con la alúmina AC₇₀. Estos resultados, junto con los vistos al utilizar menor velocidad espacial (Figuras 4.16 y 4.17), indican que la creación de soportes bimodales con distribuciones meso-macroporosas es más adecuado que el uso de catalizadores con distribuciones mesoporosas de poros anchos (Figura 4.20). Como se observa, el aumento del D_p produce efectos menos acusados en el catalizador Co-Re/AC₇₀ que en el resto, permitiendo utilizar D_p mayores sin que suponga una importante disminución de la S_{C5+} . Estos resultados concuerdan con los de Shinoda y cols. [39], que indican que la incorporación de macroporos en un soporte mesoporoso permite una rápida difusión hasta dichos mesoporos. Esto facilita una mayor conversión y una menor selectividad a metano que al utilizar soportes con diámetros de poro pequeños y tamaños de partícula grande.

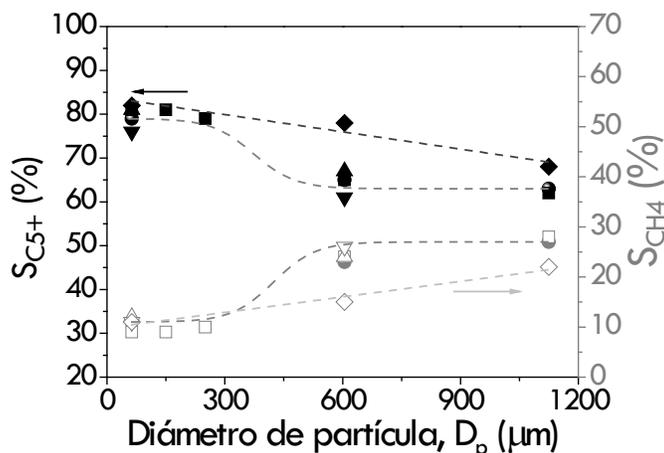


Figura 4.20. Variación de las selectividades a hidrocarburos de cadena larga (S_{C5+}) y a metano (S_{CH4}) en función del tamaño de partícula de los diferentes catalizadores. Leyenda: Co-Re/AC₇₀ (\blacklozenge , \diamond), Co-Re/AP_{0,5} (\blacksquare , \square), Co-Re/AP_{2,7} (\blacktriangle , \triangle), Co-Re/AA_{SEC} (\blacktriangledown , \triangledown).

Por último, en este punto conviene discutir los resultados del catalizador soportado sobre el otro soporte modificado, el Co-Re/A_{BC}. Hasta ahora no se ha dicho mucho sobre él. Lo esperable es que al tener el mismo método de preparación que los demás, y dadas sus propiedades texturales, siguiera la tendencia del resto de catalizadores. La verdad es que los resultados se alejan mucho de lo que se podría esperar. Para empezar, la actividad es muy baja y no supera el 2 % cuando se usa un bajo D_p (Tabla 4.10). Al aumentar el D_p la conversión aún disminuye más. Esto se observó para 2 lotes diferentes de catalizador preparados. Por otro lado, la dispersión obtenida por quimisorción de H₂ es muy baja, lo que indica que la capacidad de adsorción de H₂ es muy inferior al resto de catalizadores. Esto puede deberse a que se han formado partículas de Co muy pequeñas. Sin embargo, la reducibilidad es muy alta, visto tanto por quimisorción como por TPR, algo que suele corresponder con partículas grandes (Figura 4.8). Esto conlleva a pensar que en este catalizador se ha producido un fenómeno de sinterizado del Co y se han conseguido partículas grandes, más reducibles y con menos número de centros activos superficiales, lo que justificaría su baja actividad. Sin embargo, el análisis por DRX no muestra un aumento significativo en el tamaño de Co calculado con respecto a los demás catalizadores (Figura 4.7 y Tabla 4.8). Existe por tanto una controversia entre las dos técnicas.

Una posible hipótesis para explicar estas anomalías sería un envenenamiento del Co durante la preparación del catalizador. Esto daría sentido a que se obtengan los mismos resultados para los dos lotes del catalizador diferentes probados. El análisis elemental del AGP utilizado en su preparación (negro de humo Carbon Black Pearls 2000 de Cabot) muestra una presencia importante de S en su composición (Tabla 4.14). Durante la redispersión del soporte en la preparación del catalizador, este azufre puede interactuar con el Co, de modo que se forme algún tipo de enlace Co-S en la calcinación del catalizador.

Tabla 4.14. Resultados del microanálisis elemental del agente generador de poro (BC) y del soporte (A_{BC}) y del catalizador (Co-Re/A_{BC}) preparados a partir de él.

Muestra	Tipo de sólido	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
BC	AGP	97,9	0,01	< l.d	1,04
A _{BC}	Soporte	0,6	0,6	< 0,1	0,7
Co-Re/A _{BC}	Catalizador	0,3	0,6	< 0,1	0,5

En la Tabla 4.14 aparecen también las composiciones del soporte y del catalizador preparados con negro de humo. Se puede ver como después de las dos calcinaciones (a 600 °C para el soporte y a 350 °C para el catalizador) el azufre aún permanece presente en una proporción importante (0,5 % en el catalizador).

La desactivación por S parece ser más un bloqueo que una modificación electrónica del Co [50]. Existen autores que indican que el S favorece la estabilización del Co sobre la alúmina, pudiendo formarse aluminatos de Co [51]. En cualquier caso, el S es conocido por bloquear la adsorción de CO en los centros activos del Co y por tanto, produciendo una rápida desactivación del catalizador. En el TPR del catalizador se observa un pico a 627 °C que podría corresponder con estos aluminatos de Co [19]. Por otra parte, Wang y cols. [52] prepararon catalizadores de Co promovidos con S para la síntesis de nanotubos de carbono. Estos autores observan un gran pico de reducción de los catalizadores a unos 500 °C, muy superior al de catalizadores similares sin adición de S. Ellos mismos muestran que el CoSO_4 se reduce con un pico muy intenso a 470 °C [51]. Por tanto, la explicación de la mayor reducibilidad de este catalizador sería que el CoSO_4 presente pase a CoS durante la etapa de reducción. Esto justificaría el área tan elevada observada en el perfil de TPR y el gran porcentaje de reducción visto en la reoxidación del catalizador (Figura 4.8 c y Tabla 4.7). Al corregir el $D_{p(\text{Co}^0)}$ con el porcentaje de reducción, el tamaño calculado de Co es muy alto. Sin embargo este tamaño es ficticio, ya que no sólo se reduce el Co, sino también el S, lo que da lugar a un mayor consumo de H_2 en la reducción y de O_2 en la reoxidación. Esta parece la hipótesis más acertada para justificar el comportamiento diferente de este catalizador tanto en la caracterización como en reacción.

4.7. Conclusiones

La textura de los soportes se ve modificada durante el proceso de preparación de los catalizadores mediante el método del “Todo en Uno”. La meso y macroporosidad de todos ellos se reduce debido a tres factores:

- a) El efecto de dilución por una gran cantidad de fases activas añadidas (20,5 % p/p nominal).
- b) La propia interacción entre la alúmina y el agua durante la redispersión a pH 4.
- c) La adición de alúmina coloidal a la formulación del catalizador.

Los catalizadores preparados con los soportes Spheralite y AC₇₀ muestran la mejor resistencia de su meso-macroporosidad a los efectos de las tres variables anteriores. Por el contrario, los soportes sintetizados muestran una importante modificación de su textura durante la preparación de los catalizadores.

Los resultados obtenidos en la SFT permiten concluir que:

- a) El TOF aumenta al aumentar el tamaño de partícula de Co desde 8 nm hasta 12 nm.
- b) La selectividad a C₅₊ aumenta al aumentar el tamaño de partícula de Co hasta los 9 nm. Por encima de este valor, la selectividad a C₅₊ disminuye, por lo que se entiende que para partículas de Co de más de 10 nm el tamaño de poro influye más en la selectividad que el propio tamaño de la partícula de Co.
- c) El D_p es el parámetro más influyente en la actividad y selectividad de los catalizadores.
 - Un valor por encima de 600 μm produce una disminución de la actividad y de la S_{C₅₊}, al aumentar el camino difusional en las partículas de catalizador.

- Por debajo de 600 μm , el comportamiento de los catalizadores es prácticamente el mismo cuando el tamaño de partícula de cobalto se encuentra entre 8-9 nm. Sin embargo, por encima de 10 nm, se observa influencia del diámetro de poro en la selectividad a metano e hidrocarburos de cadena larga.
- d) La estructura meso-macroporosa del catalizador Co-Re/ AC_{70} muestra una disminución de su actividad y $S_{\text{C}_{5+}}$ menos acusada que el resto al aumentar el D_p . Esta estrategia resulta más efectiva para reducir las limitaciones difusionales que el utilizar soportes con mesoporos de gran diámetro.

Las mayores diferencias en actividad y selectividad se han visto entre los catalizadores de Co-Re/Spheralite y Co-Re/ AC_{70} . Ambos poseen diferente estructura porosa y una buena resistencia de la misma a la preparación de los catalizadores mediante el método del “Todo en Uno”. Debido a esto son los catalizadores seleccionados para estudiar posteriormente su comportamiento catalítico sobre sustratos metálicos estructurados.

4.8. Referencias

1. Anderson, R.B., Seligman, B., Shultz, J.F., Kelly, R. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis. Some important variables of the synthesis on iron catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry, 1952. 44 (2): p. 391-397.
2. Post, M.F.M., van 't Hoog, A. C., Minderhoud, J. K., Sie, S. T., *Diffusion Limitations in Fischer-Tropsch Catalysts*. AIChE Journal, 1989. 35 (7): p. 1107.
3. Iglesia, E., *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1997. 161: p. 59-78.
4. Iglesia, E., Soled, S.L., Baumgartner, J.E., y Reyes, S.C., *Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis*. Journal of Catalysis, 1995. 153 (1): p. 108-122.
5. Iglesia, E., Reyes, S.C. y Madon, R.J., *Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis*. Journal of Catalysis, 1991. 129 (1): p. 238-256.
6. Khodakov, A.Y., Griboval-Constant, A., Bechara, R., y Zholobenko, V.L., *Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas*. Journal of Catalysis, 2002. 206 (2): p. 230-241.
7. Khodakov, A.Y., Bechara, R. y Griboval-Constant, A., *Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density*. Applied Catalysis A: General, 2003. 254 (2): p. 273-288.
8. Xiong, H., Zhang, Y., Liew, K., y Li, J., *Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. 295 (1-2): p. 68-76.
9. Xiong, H., Zhang, Y., Wang, S., Liew, K. y cols., *Preparation and Catalytic Activity for Fischer-Tropsch Synthesis of Ru Nanoparticles Confined in the*

- Channels of Mesoporous SBA-15*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112 (26): p. 9706-9709.
10. García Blanco, A.A., Amaya, M.G., Roca Jalil, M.E., Nazzarro, M. y cols., *Effect of the Synthesis Method on Co-catalysts Based on MCM-41 for the Fischer-Tropsch Reaction*. Topics in Catalysis, 2011. 54 (1-4): p. 190-200.
 11. Li, H., Li, J., Ni, H., y Song, D., *Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer-Tropsch synthesis*. Catalysis Letters, 2006. 110 (1): p. 71-76.
 12. Tao, C., Li, J. y Liew, K.Y., *Effect of the pore size of Co/SBA-15 isomorphically substituted with zirconium on its catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis*. Science China Chemistry, 2010. 53 (12): p. 2551-2559.
 13. Saib, A.M., Claeys, M. y van Steen, E., *Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support*. Catalysis Today, 2002. 71 (3-4): p. 395-402.
 14. Feller, A., Claeys, M. y Steen, E.v., *Cobalt Cluster Effects in Zirconium Promoted Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. 185 (1): p. 120-130.
 15. Tavasoli, A., Sadaghiani, K., Nakhaeipour, A., y Ahangari, M., *Cobalt Loading Effects on the Structure and Activity for Fischer-Tropsch and Water-Gas Shift Reactions of Co/Al₂O₃ Catalysts*. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 2007. 26 (1): p. 9-16.
 16. Reuel, R.C. y Bartholomew, C.H., *Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt*. Journal of Catalysis, 1984. 85 (1): p. 78-88.
 17. Fu, L. y Bartholomew, C.H., *Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina*. Journal of Catalysis, 1985. 92 (2): p. 376-387.
 18. Prieto, G., Martínez, A., Murciano, R., y Arribas, M.A., *Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore*

- length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General, 2009. 367 (1–2): p. 146-156.*
19. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., y Hirata, S., *Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of crystal phase and pore structure of alumina support. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014. 394: p. 22-32.*
 20. Boudart, M., *Catalysis by Supported Metals, in Advances in Catalysis*, Eley, D.D., Pines H., Paul, B. W. (Editores). 1969, Academic Press. p. 153.
 21. Lapszewicz, J.A., Loeh, H.J. y Chipperfield, J.R., *The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer-Tropsch reaction. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993 (11): p. 913-914.*
 22. Moodley, D.J., Saib, A.M., van de Loosdrecht, J., Welker-Nieuwoudt, C.A. y cols., *The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. Catalysis Today, 2011. 171 (1): p. 192-200.*
 23. Ghampson, I.T., Newman, C., Kong, L., Pier, E. y cols., *Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. Applied Catalysis A: General, 2010. 388 (1–2): p. 57-67.*
 24. van Helden, P., Ciobica, I.M. y Coetzer, R.L.J., *The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals. Catalysis Today, 2016. 261: p. 48-59.*
 25. Borg, O., Dietzel, P.D.C., Spjelkavik, A.I., Tveten, E.Z. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. Journal of Catalysis, 2008. 259 (2): p. 161-164.*
 26. Martínez, A., López, C., Márquez, F., y Díaz, I., *Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. Journal of Catalysis, 2003. 220 (2): p. 486-499.*

27. Hemmati, M.R., Kazemeini, M., Khorasheh, F., Zarkesh, J. y cols., *Cobalt supported on CNTs-covered γ - and nano-structured alumina catalysts utilized for wax selective Fischer-Tropsch synthesis*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012. 21 (6): p. 713-721.
28. Trépanier, M., Tavasoli, A., Dalai, A.K., y Abatzoglou, N., *Fischer-Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalysts in a fixed bed reactor: Influence of acid treatment*. *Fuel Processing Technology*, 2009. 90 (3): p. 367-374.
29. Tavasoli, A., Sadagiani, K., Khorasheh, F., Seifkordi, A.A. y cols., *Cobalt supported on carbon nanotubes — A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. *Fuel Processing Technology*, 2008. 89 (5): p. 491-498.
30. Xiong, H., Motchelaho, M.A.M., Moyo, M., Jewell, L.L. y cols., *Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis*. *Journal of Catalysis*, 2011. 278 (1): p. 26-40.
31. Xiong, K., Li, J., Liew, K., y Zhan, X., *Preparation and characterization of stable Ru nanoparticles embedded on the ordered mesoporous carbon material for applications in Fischer-Tropsch synthesis*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 389 (1-2): p. 173-178.
32. Fu, T. y Li, Z., *Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis*. *Chemical Engineering Science*, 2015. 135: p. 3-20.
33. Xie, W., Zhang, Y., Liew, K., y Li, J., *Effect of catalyst confinement and pore size on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported on carbon nanotubes*. *Science China Chemistry*, 2012. 55 (9): p. 1811-1818.
34. Bezemer, G.L., Bitter, J.H., Kuipers, H.P.C.E., Oosterbeek, H. y cols., *Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128 (12): p. 3956-3964.

35. Ahn, C.-I. y Bae, J.W., *Fischer–Tropsch synthesis on the Al₂O₃-modified ordered mesoporous Co₃O₄ with an enhanced catalytic activity and stability*. *Catalysis Today*, 2016. 265: p. 27-35.
36. Ma, W., Jacobs, G., Gao, P., Jermwongratanachai, T. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis: Pore size and Zr promotional effects on the activity and selectivity of 25%Co/Al₂O₃ catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 475: p. 314-324.
37. Borg, O., Hammer, N., Eri, S., Lindvag, O.A. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes*. *Catalysis Today*, 2009. 142 (1-2): p. 70-77.
38. Borg, O., Eri, S., Blekkan, E., Storsater, S. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables*. *Journal of Catalysis*, 2007. 248 (1): p. 89-100.
39. Shinoda, M., Zhang, Y., Yoneyama, Y., Hasegawa, K. y cols., *New bimodal pore catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. *Fuel Processing Technology*, 2004. 86 (1): p. 73-85.
40. Agrafiotis, C. y Tsetsekou, A., *The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. 20 (7): p. 815-824.
41. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. y cols., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19 (6–7): p. 1017-1021.
42. Cook, K.M., Poudyal, S., Miller, J.T., Bartholomew, C.H. y cols., *Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 449: p. 69-80.

43. Wischert, R., Laurent, P., Copéret, C., Delbecq, F. y cols., *γ -Alumina: The Essential and Unexpected Role of Water for the Structure, Stability, and Reactivity of "Defect" Sites*. Journal of the American Chemical Society, 2012. 134 (35): p. 14430-14449.
44. d'Espinose de la Caillerie, J.B., Bobin, C., Rebours, B., y Clause, O., *Alumina/water interfacial phenomena during impregnation*. Studies in Surface Science and Catalysis. 1995. p. 169-184.
45. Rytter, E., Eri, S., Skagseth, T.H., Schanke, D. y cols., *Catalyst Particle Size of Cobalt/Rhenium on Porous Alumina and the Effect on Fischer-Tropsch Catalytic Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46 (26): p. 9032-9036.
46. Khodakov, A.Y., *Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance*. Catalysis Today, 2009. 144 (3-4): p. 251-257.
47. Ghampson, I.T., Newman, C., Kong, L., Pier, E. y cols., *Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2010. 388 (1-2): p. 57-67.
48. Martínez, A., Prieto, G. y Rollán, J., *Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance*. Journal of Catalysis, 2009. 263 (2): p. 292-305.
49. Yang, J., Froseth, V., Chen, D., y Holmen, A., *Particle size effect for cobalt Fischer-Tropsch catalysts based on in situ CO chemisorption*. Surface Science, 2016. 648: p. 67-73.
50. Agrawal, P.K., Katzer, J.R. y Manogue, W.H., *Methanation over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1981. 69 (2): p. 327-344.
51. Wang, H., Wei, L., Ren, F., Wang, Q. y cols., *Chiral-Selective CoSO₄/SiO₂ Catalyst for (9,8) Single-Walled Carbon Nanotube Growth*. ACS Nano, 2013. 7 (1): p. 614-626.

52. Wang, H., Goh, K., Xue, R., Yu, D. y cols., *Sulfur doped Co/SiO₂ catalysts for chirally selective synthesis of single walled carbon nanotubes*. *Chemical Communications*, 2013. 49 (20): p. 2031-2033.

Capítulo 5.

Catalizadores estructurados para la SFT

Capítulo 5. Catalizadores estructurados para la SFT

Índice

5.1. Introducción	239
5.1.1. Reactores y catalizadores estructurados para la SFT	239
5.1.1.1. Sistemas estructurados para la SFT	239
5.1.1.2. Otros sistemas ultracompactos	246
5.1.2. Catalizadores estructurados	248
5.1.2.1. Preparación de los catalizadores estructurados	248
5.2. Resumen de características y nomenclatura	252
5.3. Pretratamiento del sustrato estructurado	253
5.3.1. Tratamiento térmico del Fecralloy®	253
5.3.2. Estudio del tratamiento químico del aluminio	253
5.4. Recubrimiento de sustratos estructurados	257
5.4.1. Comportamiento reológico de las suspensiones	258
5.4.2. Número de recubrimientos	260
5.4.3. Test de adherencia	259
5.5. Cálculo de propiedades de la capa catalítica	260
5.5.1. Estimación del espesor de la capa catalítica	260
5.5.2. Densidad aparente las capas catalíticas	261
5.6. Caracterización de los catalizadores estructurados	263
5.6.1. Propiedades texturales	263
5.6.2. Imágenes de los recubrimientos por microscopía óptica	266
5.6.3. Quimisorción de H ₂	268
5.7. Resultados catalíticos en la SFT	268
5.7.1. Efecto del espesor de capa	270
5.7.2. Efecto de la conductividad efectiva del monolito	273
5.7.3. Efecto de la porosidad de la capa catalítica	280
5.7.4. Efecto de la velocidad espacial	281

5.7.5. Efecto de la temperatura	283
5.7.6. Intensificación de la SFT	284
5.7.6.1. Carga superficial	284
5.7.6.2. Productividad del sistema estructurado	286
5.8. Discusión de los resultados	290
a) Estructuración y caracterización de los catalizadores	290
b) Resultados catalíticos en la SFT	294
5.9. Conclusiones	303
5.10. Referencias	304

5.1. Introducción

Este capítulo comienza con una breve revisión sobre sistemas estructurados para la SFT. Posteriormente, se presenta la información relativa al proceso de recubrimiento de los sustratos estructurados utilizados en esta tesis (monolitos metálicos) con suspensiones de los dos catalizadores seleccionados previamente (Co-Re/Spheralite y Co-Re/ AC_{70}), su caracterización y finalmente, los resultados de actividad y selectividad en la SFT. El capítulo termina con la discusión de los resultados y las principales conclusiones alcanzadas.

5.1.1. Reactores y catalizadores estructurados para la SFT

5.1.1.1. Sistemas estructurados para la SFT

La SFT reúne todas las características para ser considerado uno de los procesos más complicados a la hora del diseño eficiente de su implementación industrial. No sólo la conversión, sino especialmente la selectividad y la distribución de productos se ven afectadas por las características del catalizador, tipo de reactor, condiciones de activación y de operación, entre otros [1].

La distribución de los productos obtenida es especialmente sensible a la presencia de problemas de transferencia de masa y de calor. De hecho, el desarrollo de los diferentes reactores industriales para la SFT se hizo, principalmente, para tratar de reducir estos efectos y poder trabajar más cerca de un control cinético del proceso. Aunque la SFT es un proceso lento, en caso de que existan limitaciones en el transporte de alguno de los dos fenómenos mencionados se puede llegar a tener un proceso con control difusional o térmico, lo que siempre es indeseable porque reduce la eficacia del catalizador y por tanto, de la unidad de reacción.

Los lechos fijos presentan la desventaja de tener que operar con tamaños de partícula de catalizador de varios milímetros para reducir la pérdida de carga. Esto supone la presencia de problemas de difusión interna que favorecen la formación de hidrocarburos ligeros y reducen la conversión por paso [2, 3]. Una alternativa es utilizar partículas de mayor tamaño, pero reduciendo el camino difusional efectivo de las moléculas. La manera más habitual es mediante la preparación de catalizadores de tipo *egg-shell*

(cáscara de huevo). Estos catalizadores se preparan de manera que sólo la capa más superficial de la partícula de catalizador contiene las fases activas para el proceso, mientras que el resto del volumen de la partícula es inerte (Figura 5.1).



Figura 5.1. Configuración homogénea (izquierda) y configuración superficial *egg-shell* (derecha).

Debido a esta configuración, la actividad de los catalizadores es proporcional a la superficie externa de la partícula, lo que reduce enormemente la eficiencia del reactor ya que la superficie catalítica disponible por unidad volumétrica de reactor es muy pequeña [4]. Para aumentar la superficie externa de las partículas se ha propuesto aumentar el número de agujeros en las partículas de catalizador, buscando geometrías más complicadas, con gran fracción hueca y que no supongan mayor pérdida de carga [5]. Una alternativa interesante es la propuesta recientemente por Kolaczkowski y cols. [6] de utilizar espumas metálicas en forma de cubos o dados de pocos centímetros como relleno en los lechos fijos. De esta manera se tienen partículas grandes con mucha porosidad y que pueden recubrirse de un determinado catalizador.

Por otra parte, las altas temperaturas favorecen termodinámicamente la formación de productos ligeros, principalmente metano, facilitan la desactivación del catalizador y además, aumentan la velocidad de reacción liberando más calor, lo que finalmente puede llevar a disparos de temperatura, complicando la seguridad del proceso. Los disparos térmicos son un problema normalmente asociado a los lechos fijos [7, 8].

El calor generado dentro de las partículas de catalizador debe ser expulsado de manera inmediata ya que en su interior existe un gradiente de temperatura, que a nivel local (en los centros activos) produce que la reacción se lleve a cabo a una temperatura mayor que la que macroscópicamente se puede observar en el lecho. Estos gradientes son más importantes cuanto mayor es el tamaño de las partículas [9]. Por tanto, en un lecho fijo, al problema de la

transferencia de masa para partículas de catalizador de gran tamaño se le suma siempre el de la transferencia de calor.

La conducción radial de calor entre el centro del lecho y las paredes, queda limitada por los pocos puntos de contacto que existen entre las partículas de catalizador. De esta forma, prácticamente el único mecanismo significativo de eliminación de calor es la convección por el flujo descendente del gas de reacción. Por tanto, para reacciones muy exotérmicas como la SFT se necesitan altas superficies de contacto entre el volumen reactivo y el medio refrigerante. En este sentido, para eliminar de manera más efectiva el calor generado en el proceso se desarrollaron los reactores multitubulares, que aumentan la superficie de contacto por unidad de volumen entre la pared del lecho y el fluido refrigerante (ver Capítulo 1). Sin embargo, a pesar de reducir los perfiles radiales, se necesita igualmente el empleo de sólidos diluyentes para homogeneizar la temperatura del lecho en dirección axial. Aunque la operación de estos reactores es de las más sencillas, es muy importante tanto su correcto diseño como la adecuada carga del catalizador en su interior, ya que si todos los tubos no son igualmente cargados el reactor no funciona de manera homogénea pudiendo dar lugar a problemas de funcionamiento o a composiciones de los productos diferentes a los esperados.

Los sistemas estructurados aceleran los procesos de transferencia de materia y de calor al reducir las dimensiones del reactor, por lo que en teoría permiten trabajar cerca de un control cinético de la SFT. Los sistemas estructurados se diseñaron, en principio, para reacciones G/S rápidas, de forma que se consiga una alta capacidad de procesamiento al reducir el tamaño del reactor y trabajar con altas velocidades espaciales. El uso de estos sistemas en la SFT es más complicado, ya que se trata de un proceso lento y trifásico (G/L/S). Los primeros sistemas estructurados en los que se aplicó la SFT fueron monolitos cerámicos de cordierita [10-12]. Sin embargo, la naturaleza aislante de los materiales cerámicos junto con la presencia de amplios perfiles radiales y axiales de temperatura en el monolito, demostraron no ser adecuados para trabajar con reacciones altamente exotérmicas como la SFT. Ante esta situación se plantearon dos mejoras para aumentar la conductividad térmica del monolito: recirculación de líquidos producidos o uso de monolitos metálicos con alta conductividad radial.

En condiciones habituales de operación en la SFT (20 bar, 200 - 240 °C) los poros del catalizador se encuentran llenos de las ceras líquidas que se

producen en la propia síntesis [13, 14]. Esto reduce la velocidad global del proceso, al formarse una capa de líquido a través de la que deben difundir reactivos y productos (ver Capítulo 4). Sin embargo, la conductividad térmica de los líquidos es mayor que la de los gases de reacción, por lo que haciendo recircular un flujo de hidrocarburos líquidos a través de un monolito cerámico se consigue eliminar de manera efectiva el calor generado. Sencillamente, los hidrocarburos sirven como sumidero de calor. La velocidad relativa entre el gas y la película de hidrocarburos en el interior de los canales ha demostrado ser decisiva en los procesos de transferencia de materia entre la fase gas y los centros activos [15]. Dependiendo de esta velocidad relativa se puede conseguir un patrón de flujo u otro en el interior de los canales, siendo el más deseable el flujo de Taylor o tren burbujeante. En este régimen, las burbujas de gas ocupan prácticamente toda la sección del canal, dejando una película de mínimo espesor entre el gas y la superficie del catalizador (Figura 5.2).



Figura 5.2. Patrón obtenido en un flujo de Taylor en una tubería.

Además, en el interior de las burbujas se produce una mezcla radial que hace que desaparezcan posibles perfiles de concentración en esta dirección. El concepto anterior se aplicó en la optimización de los denominados reactores monolíticos con recirculación (MLR, *Monolithic Loop Reactor*, Figura 5.3) [13].

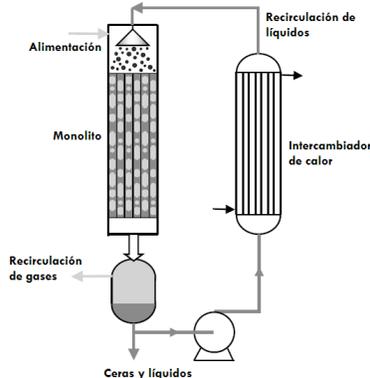


Figura 5.3. Esquema de un reactor monolítico con recirculación de líquidos, MLR (*Monolithic Loop Reactor*) [13].

A pesar de haber demostrado tener una eficiencia similar a un reactor de tipo *slurry*, su desarrollo industrial no se ha llevado a cabo, principalmente, debido al elevado flujo de recirculación de líquidos necesario y al requerimiento de unidades externas adicionales de intercambio de calor para esos líquidos [7].

La otra alternativa actual es la de utilizar monolitos metálicos altamente conductores para aumentar la conductividad efectiva radial de los mismos, evitando así la recirculación de cualquier líquido [16-18]. Normalmente, el material más empleado es el acero inoxidable. Sin embargo, las aleaciones de acero no presentan conductividades térmicas muy elevadas, por ejemplo, el Fecralloy[®] tiene una conductividad intrínseca de 15 – 25 W/m · K. Aunque presenta valores de conductividad térmica superiores a los de los materiales cerámicos (0,4 – 0,7 W/m · K) puede no ser suficiente para intensificar reacciones altamente exotérmicas como la SFT. Por el contrario, el aluminio y sus aleaciones suelen presentar conductividades del orden de los 200 W/m · K.

Unos de los primeros autores en desarrollar modelos matemáticos sobre la transferencia de calor en monolitos de Fecralloy[®] de canales sinusoidales fueron Flytzani-Stephanopoulos y cols. [19]. En este trabajo proponen un modelo de transferencia de calor que comparan con perfiles experimentales obtenidos en estado estacionario en monolitos y en un lecho fijo de partículas de alúmina. Sin embargo, el modelo no incluye ningún calor de reacción, ni tiene en cuenta el espesor de la pared del monolito. Posteriormente Cybulski y cols. [20] presentaron un modelo más complejo en el que se tiene en cuenta el espesor de la pared de Fecralloy[®]. Los autores indican que los valores de los coeficientes globales de transmisión de calor a través de las paredes del reactor son de aproximadamente un 15% mayores en los monolitos que en lechos fijos de partículas cerámicas, a pesar de que la conductividad efectiva del monolito de Fecralloy[®] no es superior al de un lecho de partículas cerámicas.

El grupo del Profesor Tronconi ha investigado ampliamente el desarrollo de monolitos altamente conductores para la intensificación de procesos endo o exotérmicos durante la última década, especialmente para la SFT [16-18, 21-29]. Los autores demuestran que el control y la intensificación de la SFT en monolitos pueden ser altamente eficaces si se aumenta la conductividad térmica radial de los monolitos. Para ello, proponen el uso de monolitos de aluminio extruidos. Han demostrado que estos sistemas pueden utilizarse para rellenar

los tubos de los actuales reactores multitubulares para la SFT bien sea recubiertos de una fina capa de catalizador [30] o incluso rellenos de partículas de catalizador en polvo, conocidos como reactores multitubulares [31]. Recientemente, han desarrollado un modelo matemático que permite estimar la conductividad térmica efectiva axial y radial para monolitos de tipo panal de abeja [32]. Éste es un modelo sencillo, basado en la analogía termoeléctrica tradicional de resistencias en paralelo y en serie, teniendo en cuenta la capa de catalizador, el material del sustrato y su espesor. Actualmente, este grupo se encuentra realizando pruebas con espumas metálicas para la SFT [23, 24]. Aunque este campo se encuentra todavía en pleno estudio, existen trabajos que proponen correlaciones de la conductividad efectiva de espumas de Al y Fecralloy® con su porosidad [27, 33]. Se ha demostrado que la conductividad efectiva depende enormemente de la conductividad intrínseca del material estructural, de la conductividad de los gases de reacción y especialmente, de la densidad relativa de la espuma (porosidad) [34]. Recientemente, también han aparecido estudios de otros grupos con espumas de Al, Ni y acero para la SFT con buenos resultados [34, 35].

El principal problema asociado a los sistemas estructurados es que para mantener una baja pérdida de carga se necesita una gran fracción hueca y para eliminar las posibles limitaciones difusionales en el interior de los poros del catalizador deben utilizarse capas de catalizador de poco espesor ($< 50 \mu\text{m}$) [11, 12, 36]. Esto lleva a la comentada baja carga volumétrica de catalizador, lo que limita en cierta medida el aprovechamiento o el rendimiento volumétrico del reactor. Al ser un proceso lento, la capacidad de procesamiento en la SFT es directamente proporcional a la masa de catalizador por unidad de volumen de reactor, por lo que interesan altas cargas volumétricas de catalizador. Una solución pasa por fabricar canales con el menor diámetro posible, consiguiendo así la mayor relación superficie/volumen y por tanto, aumentando la masa de catalizador por unidad de volumen, pudiendo aumentar la productividad. Esta quizás sea la mayor limitación actual de esos sistemas, a parte del hecho de que cuanto más pequeños son los canales, más difícil es la introducción del catalizador y más difícil y costosa su fabricación.

Aparte de los reactores monolíticos, otro sistema estructurado muy empleado para la SFT es de los reactores de microcanales. Existen numerosas publicaciones de diferentes configuraciones y diseños de reactores de microcanales para la SFT [37, 38], además de trabajos de simulación [39, 40].

Por ejemplo, en los últimos años el grupo de Holmen [41] ha desarrollado un reactor de microcanales para la SFT en colaboración con la Universidad de Karlsruhe (Figura 5.4 a). El sistema consiste en una serie de microcanales con un catalizador de Co-Re/Al₂O₃ junto con un circuito de aceite en flujo cruzado para refrigerar los microcanales.

Un mecanismo similar presentan Cao y cols. [9], que sugieren que la intensificación de la SFT en reactores de microcanales puede llegar hasta un factor de 15 respecto a los lechos fijos tradicionales (Figura 5.4 b). Los autores utilizan un catalizador de Co-Re/Al₂O₃ consiguiendo conversiones del orden del 60 % con una tasa de desactivación de 0,0055 días⁻¹ en experimentos de 500 h. Además, trabajos de simulación del mismo grupo indican que los puntos calientes en un lecho fijo equivalente trabajando a 210 °C pueden alcanzar 30 °C por encima, mientras que en los reactores de microcanales el máximo gradiente de temperatura estimado es menor de 1 °C.

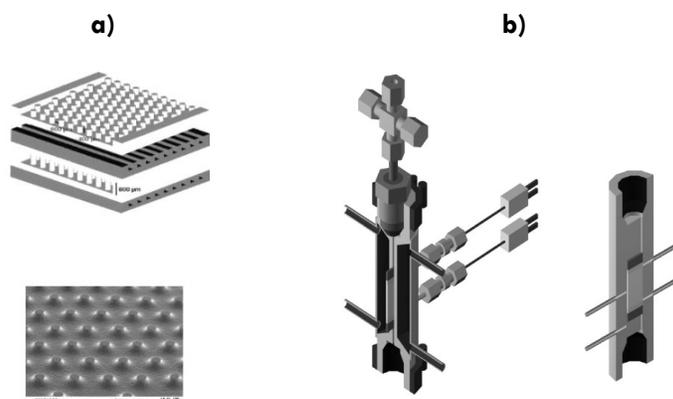


Figura 5.4. Algunos diseños de reactores de microcanales para la SFT.

Estudios previos llevados a cabo en nuestro grupo en reactores de microcanales muestran cómo la buena transferencia de calor del bloque metálico en su conjunto permite reducir los efectos difusionales de capas de espesor elevado en la SFT [42]. La mayoría de los autores coinciden en que se pueden conseguir mayores productividades, con mayor actividad y selectividad a productos pesados que en los lechos fijos tradicionales y por encima de las

alcanzadas con monolitos de placas lisas y corrugadas. Ying y cols. [43] atribuyen estos resultados al mejor control de la temperatura de reacción en estos sistemas. Se han propuesto también sistemas con alimentación por etapas a lo largo del reactor [44] o con canales de diferentes geometrías [45] con mejores conversiones que los tradicionales canales rectos, según los autores, debido a una mejor transferencia de masa en estos sistemas. A nivel práctico, los reactores de microcanales son los sistemas que se están empezando a comercializar para aplicaciones a mayor escala [46], como las unidades comerciales de Velocys (Figura 5.5).

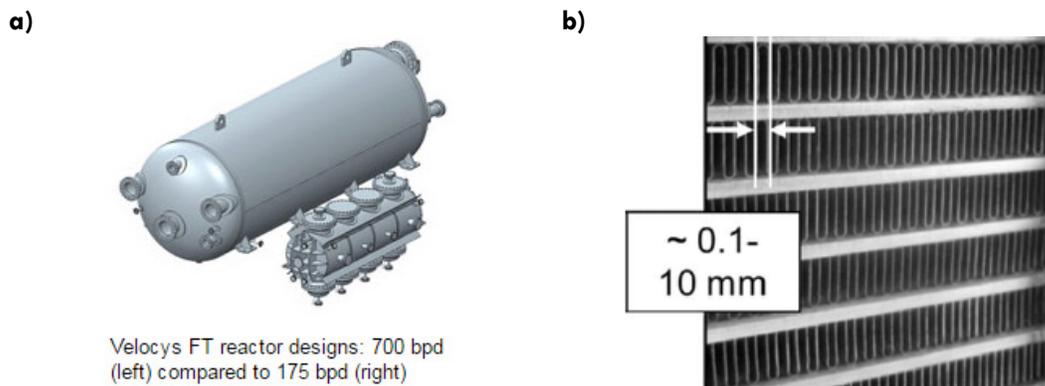


Figura 5.5. a) Unidades comerciales compactas desarrolladas por Velocys Inc., b) detalle del interior de las unidades de microcanales.

5.1.1.2. Otros sistemas ultracompactos

Recientemente, se han desarrollado sistemas muy compactos que reducen al máximo la fracción hueca en el interior del reactor sin suponer un aumento importante de la pérdida de carga. De esta manera se intenta maximizar la carga volumétrica de catalizador de los sistemas estructurados. Por ejemplo, Khassin y cols. [47] proponen un compuesto monolítico permeable, que consiste en un sistema poroso muy compacto con el que consiguen una carga volumétrica de entre $0,8 - 1,1 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{cm}^3$, con conductividades del orden de $3 - 5 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$, unas diez veces las calculadas habitualmente para los lechos fijos de materiales cerámicos. Aun así, las mayores productividades conseguidas son similares a las que se obtienen en un lecho fijo bajo las mismas condiciones de operación.

Por su parte el grupo de Holmen desarrolló un sistema híbrido de Co/CNF/CF (CF, *Carbon Felt*, fieltro de carbono). Sin embargo, la desactivación del sistema era muy rápida, según los autores debido a un sinterizado del Co durante la reacción. Los resultados son mejores cuando se añade a la estructura jerárquica una capa de SiO₂ sobre los CNF (Figura 5.6 a). De esta forma, el sistema Co/SiO₂/CNF/CF [48, 49] es estable y presenta mayor productividad volumétrica respecto a un catalizador de Co-Re/Al₂O₃ depositado sobre monolitos. Sin embargo, la mayor actividad del catalizador jerárquico se debe a la incorporación de Ni junto con el Co y a la mayor dispersión de Co conseguida en este tipo de reactor respecto a la que consiguen los autores en los monolitos (10 % frente a 4 %) con los que establece la comparación.

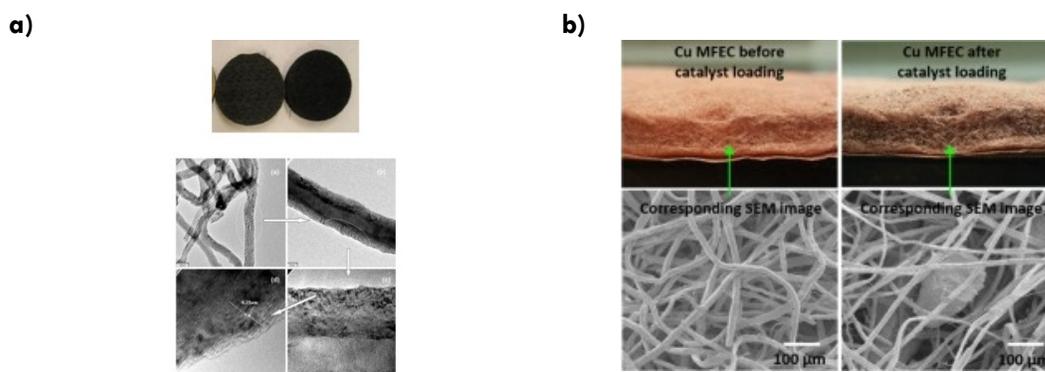


Figura 5.6. Ejemplos de sistemas estructurados ultracompactos: **a)** fieltro de nanotubos de carbono recubierto de SiO₂ [49] y **b)** tejido de fibras de cobre [50].

Otro sistema muy interesante ha sido desarrollado por el grupo de Tatarchuk [50]. Se trata de sistemas muy compactos, compuestos por entramados de fibras metálicas de acero, aluminio o cobre con las partículas del catalizador depositados sobre ellos (Figura 5.6 b). El depósito del catalizador se realiza al mismo tiempo que se fabrica el entramado, lo que evita el posterior proceso de recubrimiento. La alta interconexión a lo largo de las fibras de metal hace que las conductividades radiales efectivas sean muy altas, haciendo a estas estructuras perfectas candidatas para su uso en reacciones altamente exo o endotérmicas. Los mejores resultados se obtienen con el cobre, debido fundamentalmente a su alta conductividad intrínseca.

5.1.2. Catalizadores estructurados

Un catalizador estructurado es un sustrato rígido (estructura) con una determinada geometría que contiene en su composición o sobre su superficie un catalizador activo en un determinado proceso. Los materiales cerámicos y metálicos son los más utilizados como sustratos para la mayoría de procesos de interés industrial. Las estructuras cerámicas fueron las primeras en utilizarse y han sido muy estudiadas durante las últimas décadas, especialmente para aplicaciones medioambientales como filtros y absorbentes o para la eliminación de contaminantes en corrientes gaseosas, como en la depuración de los gases de escape de los automóviles [51, 52]. Por último, las estructuras metálicas se aplican principalmente en procesos altamente endo o exotérmicos [26].

5.1.2.1. Preparación de los catalizadores estructurados

La preparación de los catalizadores estructurados requiere dos etapas muy importantes: preparación del sustrato e incorporación del catalizador [53, 54]. En la primera etapa, el sustrato debe pretratarse para favorecer el anclaje del catalizador sobre su superficie. Los monolitos cerámicos, al ser materiales porosos, no suelen necesitar pretratamientos complicados. De esta forma, la fase activa se puede incorporar directamente por impregnación, aunque también se puede realizar mediante recubrimiento por inmersión. Los materiales cerámicos más empleados son la alúmina y la cordierita. Esta última consiste en un aluminosilicato que se obtiene a partir de caolín, talco, alúmina, NaOH y sílice y se procesa por extrusión.

Las principales propiedades de los monolitos cerámicos son: un bajo coeficiente de expansión térmica, alta temperatura de fusión, aceptable resistencia mecánica y bajo coste de fabricación, aunque su principal ventaja es la compatibilidad química con los catalizadores que habitualmente se depositan sobre ellos, al ser ambos cerámicos. Por el contrario, la principal desventaja es su baja conductividad térmica.

Por su parte, los monolitos metálicos presentan un menor espesor de pared, mayor densidad de celda y mayor resistencia mecánica y conductividad térmica que los cerámicos. La principal desventaja es la menor adherencia de los catalizadores y por tanto, la necesidad de un pretratamiento efectivo para poder incorporar las fases activas. Normalmente, las etapas de pretratamiento

consisten en la formación de una superficie rugosa que permita anclar las partículas de catalizador sobre sus paredes. Existen diferentes procesos según la aleación empleada:

- **Procesos térmicos:** como la oxidación superficial del Fecralloy® a alta temperatura. Se sabe que de esta forma se genera una capa superficial de agujas o *whiskers* de alúmina (Figura 5.7) que permite anclar las partículas de catalizador sobre el sustrato metálico [55]. Las agujas se forman al oxidarse los átomos de Al que emergen a la superficie desde capas más internas de la aleación cuando se utilizan temperaturas por encima de los 850 °C.

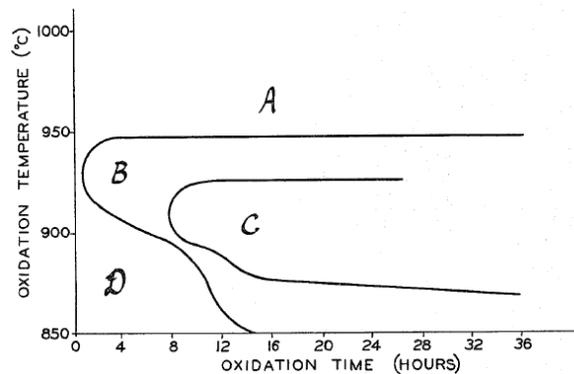


Figura 5.7. Gráfica de la temperatura de oxidación en función del tiempo de oxidación para el Fecralloy®. Las diferentes zonas representan diferentes tipos de morfología superficial obtenida. Los más adecuados para un recubrimiento catalítico son las agujas que se obtienen en las condiciones que engloba el área C. Gráfica extraída de [55].

- **Procesos químicos:** como el tratamiento ácido del aluminio. Normalmente, se utilizan los ácidos HCl y HNO₃ [21, 56]. El ácido clorhídrico es capaz de disolver la capa de alúmina superficial que protege al aluminio y corroer al aluminio. Posteriormente, al introducir el aluminio en ácido nítrico, éste es capaz de oxidar la superficie rugosa generada, formando nuevamente la capa protectora de alúmina. Por otra parte, para sustratos que contienen Si o Ti se utilizan habitualmente tratamientos alcalinos [57].
- **Oxidación anódica.** Es un proceso electroquímico y se utiliza habitualmente para el aluminio [58, 59]. En el proceso se aplica un voltaje

o una intensidad de corriente constante sobre la pieza a anodizar, sumergida en un baño electrolítico (ácido oxálico o sulfúrico). Durante el proceso, la capa protectora de alúmina se disuelve, y comienzan a formarse poros o grietas en el aluminio, cuya geometría depende de las condiciones de anodizado. Por otro lado, la electrólisis del agua genera oxígeno en el ánodo, lo que permite formar una capa de alúmina superficial. Bajo unas condiciones de anodizado adecuadas, el resultado es una superficie de alúmina rugosa y porosa. Esta superficie puede impregnarse directamente o recubrirse, obteniéndose habitualmente una gran adherencia.

La incorporación del catalizador sobre el sustrato puede realizarse de muy diferentes maneras, siendo normalmente la más habitual el recubrimiento por inmersión o *washcoating* [54]. Este tipo de recubrimiento necesita una alta adherencia entre el sustrato y el material a depositar. La incorporación del metal activo puede hacerse de dos formas. La primera sería el recubrimiento del sustrato con el material utilizado como soporte catalítico, por ejemplo, alúmina. Después, la incorporación de los metales activos se hace por impregnación del sustrato recubierto. La otra alternativa consiste en la incorporación del catalizador ya preformado, en lo que se suele conocer como recubrimiento a partir de un *slurry* o suspensión del catalizador.

La formulación de las suspensiones puede variar mucho de un catalizador y de un sustrato a otro. La suspensión normalmente contiene el catalizador, el medio de suspensión y aditivos. El medio de suspensión más utilizado es el agua, aunque también se utilizan suspensiones alcohólicas [60, 61]. Hay tres conceptos importantes que se deben controlar en los recubrimientos por inmersión, que son: la estabilidad de la suspensión, el mojado del sustrato y el secado. El correcto control de las tres etapas permite obtener recubrimientos adherentes y homogéneos.

En la estabilidad de la suspensión intervienen principalmente el tamaño de partícula de los sólidos y su potencial Z. El tamaño de partícula del sólido determina la viscosidad de la suspensión. Normalmente, cuanto mayor es el tamaño, menor es la viscosidad. Sin embargo, viscosidades bajas suponen poca estabilidad de las suspensiones. Por otro lado, el potencial Z determina la carga superficial de las partículas y el grado de repulsión de las partículas [62]. Cuanto más alejado se encuentra del punto isoeléctrico, más estable es la suspensión (ver Capítulo 2). El potencial Z viene determinado en gran parte por

el pH del medio. Al utilizar sustratos metálicos no es posible trabajar con valores de pH ni muy ácidos (<3) ni muy básicos (>9) para evitar corrosiones. Por eso, en caso de que el punto isoeléctrico del sólido se encuentre dentro de ese rango, a veces se requiere el uso de defloculantes. Estos son sustancias que se adhieren a la superficie de las partículas de sólido y evitan el agrupamiento de éstas, un ejemplo es el polivinil alcohol [63].

Además de un correcto anclaje sobre la superficie del sustrato, se necesita una excelente adherencia entre capas. Esto se facilita normalmente mediante el uso de compuestos aglomerantes o *binders* (partículas coloidales orgánicas o inorgánicas). Estas pequeñas partículas se sitúan entre partículas del catalizador una vez incorporadas al sustrato y sirven de enlace entre ellas, lo que aumenta la adherencia del recubrimiento [64].

Otros aditivos utilizados habitualmente son los plastificantes o modificadores de la tensión superficial (surfactantes) como el polivinil alcohol (PVA) o la polivinil pirrolidona (PVP). Estos aditivos permiten mejorar el recubrimiento, ayudando al mojado de los canales, al aumento de la adherencia entre capas y al secado, evitando la aparición de grietas durante el secado.

Por último, otros métodos menos comunes de incorporación del catalizador sobre los sustratos son el método sol-gel, deposición química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*), etc. [38].

5.2. Resumen de características y nomenclatura

En el Capítulo 4 se mostró cómo el catalizador de Co-Re/ Ac_{70} en polvo era efectivo a la hora de reducir los efectos de las limitaciones difusionales observados al utilizar tamaños de partícula grandes (1 – 1,25 mm). Por tanto, este catalizador junto con el de referencia de Co-Re/Spheralite se eligieron para su incorporación a sustratos estructurados para la SFT. El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento en la SFT de ambos catalizadores al estructurarse en monolitos metálicos, comprobando previamente si la estructuración del catalizador es posible y no afecta a su textura.

Por otra parte, los sustratos estructurados utilizados fueron monolitos metálicos de canales longitudinales y paralelos. La fabricación de los mismos es propia y puede verse explicada paso a paso en el Capítulo 2 (apartado 2.4.2. b). Las aleaciones metálicas utilizadas fueron un acero inoxidable de alta temperatura (Fecralloy[®]) y dos aleaciones de aluminio (1085 y 8079). Se seleccionaron monolitos con dos densidades de celda diferentes. Las características de cada tipo de monolito aparecen en la Tabla 5.1. Los monolitos tienen una longitud de 3 cm y un diámetro de 1,6 cm. Esto da lugar a un volumen aproximado de 6 cm³.

Tabla 5.1. Características de los monolitos metálicos utilizados.

Tipo de monolito	Aleación	Superficie lateral (cm ² /monolito)	Densidad de celda (cpsi)
R1	Fecralloy [®]	528	2342
	Aluminio	455	2248
R4	Fecralloy [®]	213	287
	Aluminio	142	274

La nomenclatura de los catalizadores estructurados utilizada en el capítulo sigue el siguiente esquema:

M	Fec	R1	SP	450
Monolito	Material	Tipo	Soporte	Masa de catalizador por monolito (mg)

Los materiales utilizados fueron Fecralloy[®] (Fec) y Aluminio (Al), los tipos de monolito fueron R1 y R4, los soportes fueron Spheralite (SP) y Ac_{70} , y las masas variaron entre 450 y 2000 mg por monolito.

5.3. Pretratamiento del sustrato estructurado

Para conseguir un buen recubrimiento catalítico, las partículas del catalizador deben anclarse al sustrato utilizado. Para ello se necesita una superficie rugosa que normalmente los metales pulidos no presentan. Para la creación de una rugosidad superficial en los sustratos se utilizaron dos tratamientos diferentes, según la aleación empleada.

5.3.1. Tratamiento térmico del Fecralloy®

Los monolitos de Fecralloy®, una vez montados y limpios se sometieron a un tratamiento térmico en aire de 22 h a 900 °C. En la micrografía de SEM de la Figura 5.8 se pueden ver las agujas de alúmina generadas sobre la superficie del Fecralloy® después del tratamiento térmico utilizado.

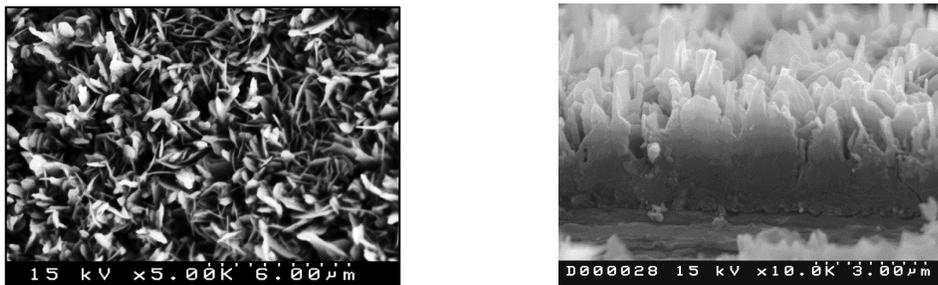


Figura 5.8. Micrografías SEM de las agujas o *whiskers* de alúmina generados durante el tratamiento térmico a 900 °C y 22 h.

5.3.2. Estudio del tratamiento químico del aluminio

La superficie del aluminio se encuentra recubierta por una fina capa protectora de alúmina que se forma al entrar en contacto el aluminio metálico con el oxígeno de la atmósfera. Esta capa protege al aluminio de una posterior oxidación. Las láminas de aluminio empleadas para la construcción de los monolitos no presentan ningún tipo de rugosidad superficial, por lo que el depósito del catalizador sobre ellas es prácticamente imposible.

El tratamiento superficial del aluminio empleado aquí se efectuó de manera diferente a la habitual. Se sabe que las bases son capaces de disolver

la capa de alúmina, produciendo un efecto similar al de los ácidos sobre el aluminio [65]. A escala industrial son más utilizadas que los ácidos, debido a su menor coste y al alto poder de limpieza y corrosión del aluminio. Es una forma de obtener superficies mates de aluminio [66]. En este sentido, los detergentes para lavavajillas son productos que en su composición incorporan bases para eliminar la grasa. En las recomendaciones de los fabricantes de lavavajillas se indica que no se deben introducir piezas de aluminio ya que pueden ser atacadas por estos productos. Pruebas iniciales con piezas de aluminio en nuestro laboratorio mostraron que al introducir el aluminio en una disolución acuosa de un detergente comercial para lavavajillas durante un tiempo se podía formar una rugosidad sobre su superficie. Para determinar bajo qué condiciones se conseguía una rugosidad adecuada para posteriormente, obtener un buen recubrimiento catalítico, se hizo un estudio de la evolución temporal del aluminio en el medio básico empleado. Los detalles del estudio aparecen descritos en la Sección Experimental (apartado 2.4.2. c).

La rugosidad superficial generada supuso una superficie específica relevante ($6 \text{ m}^2/\text{monolito}$). En la Figura 5.9 se puede ver la variación de la masa del aluminio en función del tiempo de pretratamiento.

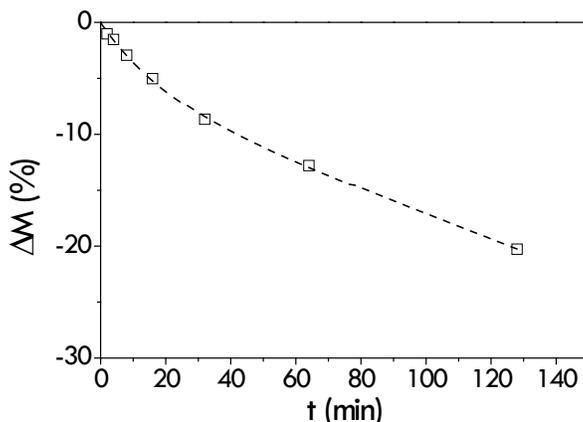


Figura 5.9. Variación de la masa de las placas de aluminio durante el pretratamiento a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ en agua destilada con un producto lavavajillas comercial (pH 10,5).

El porcentaje de variación de masa se calculó como la diferencia entre el peso inicial de la muestra y el peso final después del secado y la calcinación,

referida esta diferencia al peso inicial. La disminución de la masa es progresiva y parece ralentizarse a partir de los 30 primeros minutos. Aun así no se alcanza ninguna situación de estabilización o pasivado con el tiempo. La mayor disminución de la masa corresponde con el mayor tiempo de inmersión, aproximadamente un 20 % a los 128 minutos desde la introducción de la placa en el medio básico.

El aspecto visual de las placas también varía con el tiempo y es importante porque el aspecto más brillante o más mate de un metal está relacionado con el carácter más liso o rugoso de su superficie. En la Figura 5.10 se puede ver cómo las placas pasan de una superficie brillante inicial a un aspecto cada vez más mate y blanquecino.

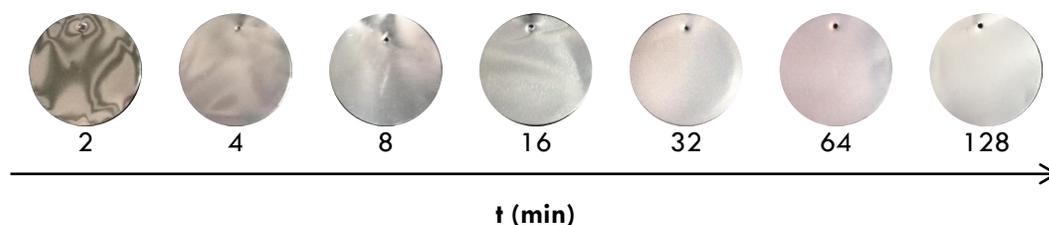


Figura 5.10. Evolución del aspecto visual de las placas de aluminio con el tiempo durante el pretratamiento a 70 °C en agua destilada con un producto lavavajillas comercial.

Por otro lado, en la Figura 5.11 se pueden observar las micrografías obtenidas por SEM de las placas de aluminio recogidas a distintos tiempos durante el pretratamiento. Se puede apreciar como a medida que transcurre el tiempo la superficie del aluminio se vuelve más porosa y rugosa. A los 128 minutos se consigue una superficie con poros interconectados, siendo los más grandes de más de 12 μm de diámetro (Figura 5.11 g).

El estudio anterior demuestra que el medio es agresivo y produce una progresiva formación de poros cuyo tamaño aumenta con la duración del pretratamiento.

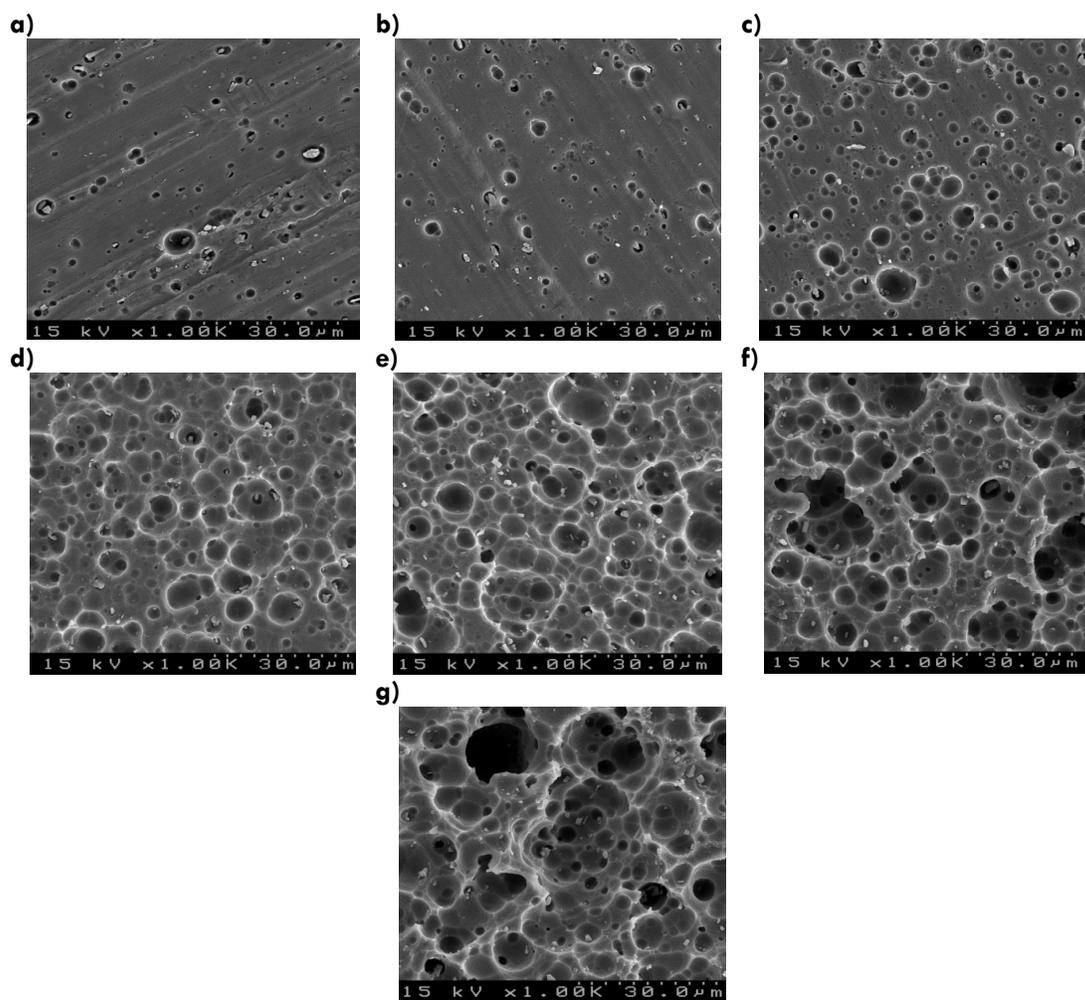


Figura 5.11. Micrografías SEM a 1000 aumentos de las placas de aluminio a distintos tiempos: a) 2 min; b) 4 min; c) 8 min; d) 16 min; e) 32 min; f) 64 min; g) 128 min.

Por otro lado, el difractograma de DRX de la Figura 5.12 muestra cierta variación en la intensidad de los picos del aluminio antes y después del tratamiento. Sin embargo, los picos visibles corresponden en ambos casos al aluminio metálico no observándose señal de la alúmina formada, posiblemente debido al pequeño espesor de dicha capa o su carácter amorfo. El cambio de intensidades relativas puede estar relacionado con un ataque preferencial sobre ciertas orientaciones de los granos de la aleación.

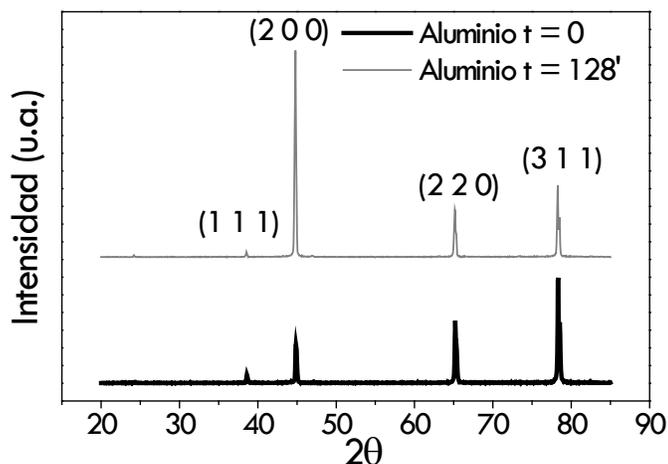


Figura 5.12. Difractogramas de la aleación de aluminio antes y después del pretratamiento.

Por otro lado, una serie de monolitos a los que se les realizó este pretratamiento fueron introducidos durante 30 minutos en una disolución de ácido fosfocrómico para disolver la posible capa de alúmina formada. En ningún caso se observó cambio ni visual ni en el peso del monolito entre antes y después de su introducción en el ácido.

Al aumentar el tamaño y número de poros generados en el proceso y por tanto disminuir continuamente la masa del material, éste se vuelve más quebradizo. Debido a esto, los monolitos de aluminio se montaron primero y se atacaron posteriormente para evitar que al enrollar las placas éstas se rompan. Con objeto de conseguir una superficie rugosa sin ser demasiado quebradiza, el tiempo óptimo de tratamiento de los monolitos se estableció en 40 minutos.

5.4. Recubrimiento de sustratos estructurados

Una vez que los sustratos metálicos fueron pretratados se recubrieron con los catalizadores seleccionados (Co-Re/Spheralite y Co-Re/ AC_{70}) a partir de suspensiones acuosas de los mismos, mediante la técnica de recubrimiento por inmersión o *washcoating*. Para garantizar un buen recubrimiento de los sustratos se necesita determinar previamente si las suspensiones preparadas presentan

una viscosidad adecuada. La experiencia de nuestro grupo en recubrimientos catalíticos indica que una viscosidad de unos 10 mPa·s es adecuada para los sistemas estructurados aquí empleados.

Otros aspectos importantes son conocer el número de recubrimientos necesarios para obtener una determinada carga y finalmente, determinar el grado de adherencia de la capa catalítica obtenida.

5.4.1. Comportamiento reológico de las suspensiones

Se estudió el comportamiento reológico de las suspensiones de catalizador mediante la curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla. El contenido en sólidos de las suspensiones, así como el tamaño promedio de sus partículas determinan principalmente su viscosidad. Para conocer el porcentaje en sólidos que se debía utilizar se partió de una suspensión inicial de Co-Re/Spheralite que se fue diluyendo hasta alcanzar un valor de viscosidad próximo a 10 mPa · s. Esta viscosidad corresponde con un 34% en sólidos. Este porcentaje se aplicó para las suspensiones de ambos catalizadores (ver Capítulo 2).

En la Figura 5.13 se muestran las curvas de viscosidad-velocidad de cizalla de las suspensiones de Co-Re/Spheralite y Co-Re/AC₇₀. Se tomó como referencia el valor de viscosidad a alta cizalla ($\sim 3600 \text{ s}^{-1}$). Los valores estables de viscosidad a alta cizalla para suspensiones con un 34 % de sólidos fueron de 11 mPa · s para el Co-Re/Spheralite y 9 mPa · s para el Co-Re/AC₇₀.

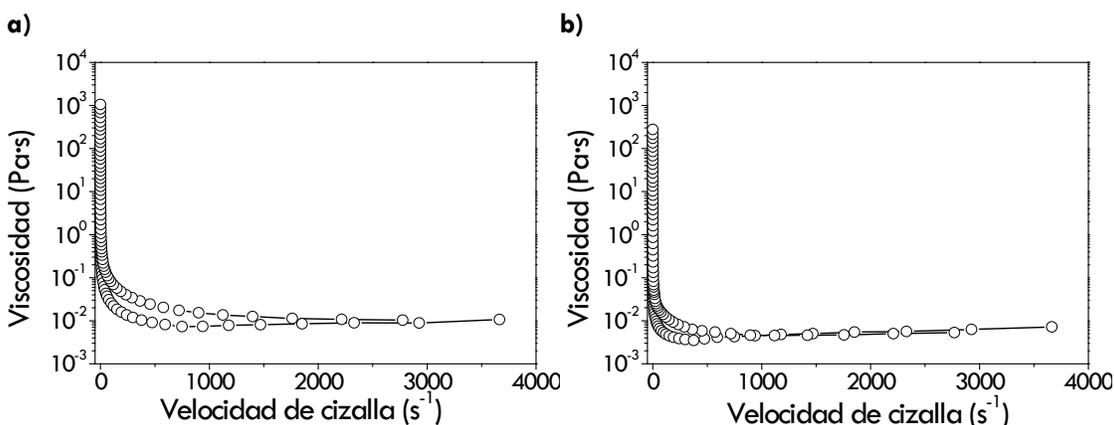


Figura 5.13. Gráficas de viscosidad frente a velocidad de cizalla para las suspensiones de a) Co-Re/Spheralite y b) Co-Re/AC₇₀.

5.4.2. Número de recubrimientos

El depósito de los catalizadores mediante el recubrimiento por inmersión supone la aplicación de numerosas capas hasta alcanzar la masa final deseada sobre los monolitos. El número de recubrimientos necesarios depende de la superficie geométrica disponible en el monolito, de la masa final deseada y de la viscosidad de la suspensión.

En la Tabla 5.2 aparece el número de recubrimientos necesarios para depositar una determinada masa en cada uno de los tipos de monolito que se utilizaron. Como se puede ver, el número de recubrimientos aumenta al aumentar la carga depositada y al disminuir la superficie del monolito (al pasar de R1 a R4). Los sucesivos depósitos son aditivos y más o menos lineales.

Tabla 5.2. Número de recubrimientos necesarios para alcanzar diferentes masas de catalizador en cada tipo de monolito, para los catalizadores y aleaciones utilizadas.

Masa aproximada depositada (mg)	N° de recubrimientos							
	Co-Re/Spheralite				Co-Re/Al ₇₀			
	R1		R4		R1		R4	
	Fec	Al	Fec	Al	Fec	Al	Fec	Al
450	5	3	8	4	4	3	7	4
1000	10	10	16	14	8	6	14	10
1500	15	13	35	25	13	10	20	15
2000	25	23	50	44	18	14	35	19

Como se puede ver en la Tabla 5.2 el número de recubrimientos necesario para depositar el Co-Re/Spheralite en todos los casos es mayor que para depositar el Co-Re/Al₇₀, especialmente para monolitos de tipo R4. Además el número de recubrimientos es menor, para una determinada masa, en los monolitos de tipo R1 que en los R4 para ambos catalizadores. El comportamiento sobre aluminio es similar. Sin embargo, el número de recubrimientos en cada caso es ligeramente inferior al necesario sobre los monolitos de Fecralloy[®], a pesar de que los monolitos de aluminio presentan menor superficie geométrica que los correspondientes de Fecralloy[®] (Tabla 5.1).

5.4.3. Test de adherencia

Una vez recubiertos los monolitos, se sometieron a un test de adherencia en un baño de ultrasonidos (ver Capítulo 2). La Tabla 5.3 muestra los porcentajes de adherencia para cada tipo de monolito con diferentes masas depositadas. Se puede ver como el porcentaje de adherencia es excelente, siendo superior al 98 % en todos los casos.

Tabla 5.3. Porcentajes de adherencia de los monolitos con diferente carga específica.

Masa (mg)	Fecralloy®				Aluminio			
	R1		R4		R1		R4	
	Spheralite	Ac70	Spheralite	Ac70	Spheralite	Ac70	Spheralite	Ac70
450	99,8	99,7	99,4	99,9	100	99,9	99,8	99,8
1000	99,7	99,6	99,2	99,7	99,9	99,9	99,7	99,9
2000	99,6	99,4	99,1	99,1	99,7	99,5	99,5	98,9

5.5. Cálculo de propiedades de la capa catalítica

5.5.1. Estimación del espesor de la capa catalítica

El espesor de la capa catalítica depende, principalmente, de la masa de catalizador depositado, de la densidad aparente del recubrimiento y de la superficie del monolito. La determinación real de la capa catalítica es complicada, especialmente para los monolitos con canales de geometría sinusoidal. La capa real que se forma durante los recubrimientos no es uniforme hasta que se rellenan los espacios de menor ángulo (Figura 5.14). Una vez recubiertos, el aumento del espesor es más uniforme y la sección tiende a adquirir forma circular.



Figura 5.14. Acumulaciones de catalizador en los ángulos más agudos de los canales sinusoidales.

La forma más sencilla de estimar un espesor de capa catalítica es calcular un espesor efectivo, equiparando un canal a una placa plana. Si se toma uno de los canales y se abre a lo largo de su perímetro, aunque haya zonas en las que se haya depositado mayor cantidad de catalizador, se puede calcular un espesor efectivo según la masa depositada (Figura 5.15).



Figura 5.15. Esquema de la equiparación entre el espesor real y el estimado.

La fórmula utilizada para estimar el espesor de capa fue la siguiente:

$$\bar{\delta} (\mu\text{m}) = \frac{m}{S_L} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{ap}}} \right) \cdot 10^{-4} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde $\bar{\delta}$ es el espesor de capa en μm , ρ_{ap} es la densidad aparente de la capa (g/cm^3), S_L es la superficie promedio de un monolito (cm^2) y m es la masa depositada por monolito (g). Como se puede observar, el espesor de la capa es mayor cuanto mayor es la masa depositada, menor es la superficie del monolito o cuanto menor es la densidad (mayor fracción hueca). La masa y la superficie del monolito se pueden medir con bastante exactitud, sin embargo, se necesita un valor de densidad de la capa que sea representativo para poder utilizarse en la ecuación anterior.

5.5.2. Densidad aparente las capas catalíticas

Puesto que la macroporosidad de los dos catalizadores no es la misma (Capítulo 4), la capa de catalizador tiene distinta fracción hueca para la misma masa depositada y por tanto, diferentes densidades. Para calcularlas, se prepararon pastillas de los dos catalizadores de dimensiones conocidas. El procedimiento aparece descrito en el Capítulo 2. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Densidad aparente y porosidad de la capa catalítica para los dos catalizadores utilizados.

Catalizador	Densidad aparente (g/cm ³)	Volumen de poros, V _i (cm ³ /g)	Porosidad o fracción hueca de la capa, ε (%)
Co-Re/Spheralite	1,47	0,22	32
Co-Re/AC70	0,79	0,54	43

Como se puede ver, la densidad aparente del catalizador de Co-Re/Spheralite es casi el doble de la del catalizador de Co-Re/AC70, lo que da lugar a capas más compactas y por tanto, de menor espesor para una determinada masa depositada.

Para determinar el volumen de poros la capa catalítica se utilizaron dos métodos. En el primero se introdujeron directamente las pastillas en el porosímetro de mercurio. El segundo se basó en el recubrimiento de monolitos de dimensiones adaptadas a la celda del porosímetro (ver Capítulo 2) con una carga de 1,9 mg_{cat}/cm², que representa una carga intermedia entre el rango de masas utilizado (450 – 2000 mg). Posteriormente, estos monolitos se introdujeron en el porosímetro de mercurio. En ambos casos, el volumen de intrusión para cada catalizador fue similar y los correspondientes valores aparecen también en la Tabla 5.4.

A partir del volumen de poro (volumen de intrusión), se calculó la porosidad o fracción hueca (%) de la capa catalítica mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{V_h}{V_h + V_a} = \frac{V_i}{V_{ap}} = \frac{V_i}{1/\rho_{ap}} = \rho_{ap} \cdot V_i \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde ε es la porosidad o fracción hueca de la capa, V_h es el volumen hueco (para el que se ha utilizado el valor de V_i) y finalmente, V_{ap} y ρ_{ap} son el volumen y la densidad aparente de la capa, respectivamente. De esta forma los valores de porosidad de las capas catalíticas fueron de 32 % para el Co-Re/Spheralite y de 43 % para el Co-Re/AC70.

5.6. Caracterización de los catalizadores estructurados

5.6.1. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores estructurados se analizaron mediante fisorción de N_2 y porosimetría de mercurio, del mismo modo que los catalizadores en polvo. En la Figura 5.16 se muestra la distribución de tamaño de poros de los dos catalizadores sobre monolitos de Fecralloy[®] de tipo R1 y R4.

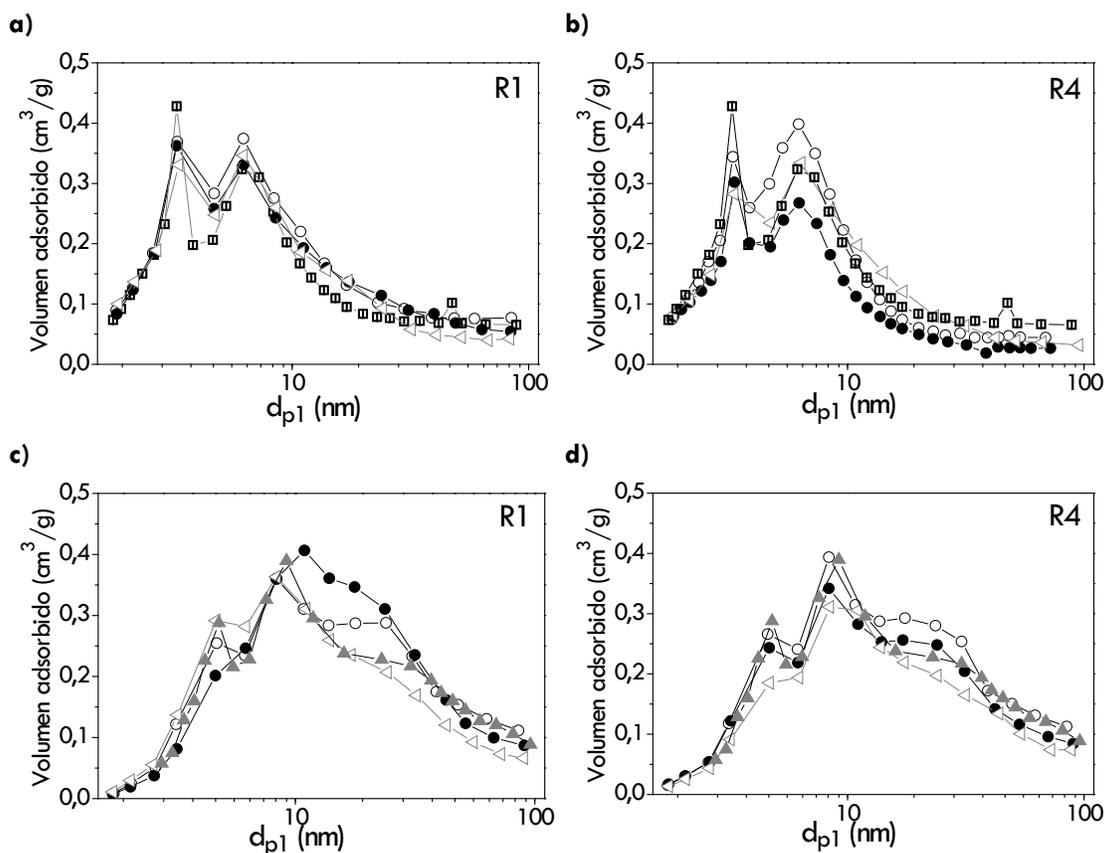


Figura 5.16. Distribución de tamaño de poros (d_{p1}) de los catalizadores depositados sobre monolitos de Fecralloy[®] obtenidas por fisorción de N_2 : **a)** y **b)** Co-Re/Spheralite; **c)** y **d)** Co-Re/AC70. Leyenda: Co-Re/Spheralite en polvo (-□-); Co-Re/AC70 en polvo (-▲-); monolitos 450 mg (-○-); monolitos 1000 mg (-●-); monolitos 2000 mg (-Δ-).

Las curvas corresponden con diferentes cargas depositadas y a su vez se ha incluido la correspondiente a cada catalizador en polvo. En estas gráficas se puede ver como los catalizadores estructurados muestran una distribución de tamaño de poros similar a la que se obtiene en los catalizadores en polvo.

En cuanto a la variación de la distribución en función de la masa depositada, se puede ver alguna ligera diferencia entre las curvas. Sin embargo, estas diferencias no son significativas. Como se puede apreciar en la Tabla 5.5, los valores de las variables texturales son similares entre sí, y entre los monolitos y el catalizador en polvo para las diferentes masas depositadas. En esta tabla se han agrupado los resultados obtenidos sobre monolitos de Fecralloy®, aunque los resultados para monolitos de aluminio son similares, por lo que no se han mostrado.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los catalizadores depositados sobre monolitos de Fecralloy® de diferente tamaño de canal y diferentes masas de catalizador depositadas.

Catalizador y tipo de monolito		Masa (mg)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	
Co-Re/Spheralite	Polvo	-	155	0,27	7	
	R1	450	166	0,28	6	
		1000	156	0,28	6	
		2000	167	0,28	6	
	R4	450	164	0,26	6	
		1000	160	0,27	7	
		2000	158	0,28	7	
	Co-Re/Ac ₇₀	Polvo	-	117	0,34	12
		R1	450	118	0,36	12
1000			111	0,36	13	
2000			122	0,32	11	
R4		450	122	0,36	12	
		1000	113	0,32	11	
		2000	108	0,30	11	

Por otro lado, en la Figura 5.17 se muestran las distribuciones de tamaño de poros de los catalizadores estructurados y en polvo obtenidas mediante porosimetría de mercurio. Las distribuciones de los catalizadores estructurados se obtuvieron para monolitos de tipo R1, recubiertos hasta una carga por superficie de monolito de 1,9 mg_{cat}/cm². Como se puede observar, el

catalizador Co-Re/AC₇₀ sigue mostrando una textura diferente y más porosa que la del Co-Re/Spheralite, especialmente entre diámetros dentro del intervalo de 100 – 1000 nm. En la curva del catalizador de Co-Re/AC₇₀ se observa que al pasar de polvo a monolito, el pico situado sobre 100 nm se desplaza hacia diámetros superiores.

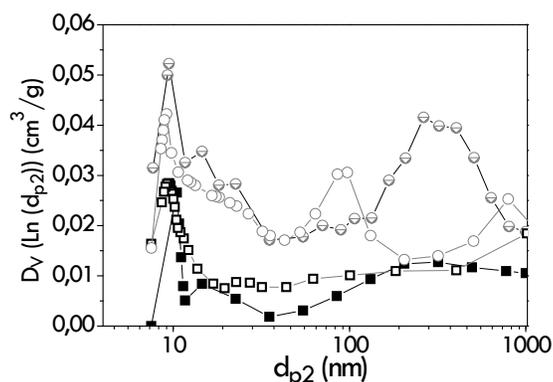


Figura 5.17. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores estructurados y en polvo, obtenida por porosimetría de mercurio. Leyenda: Co-Re/Spheralite-polvo (-□-); Co-Re/AC₇₀-polvo (-○-); Co-Re/Spheralite-monolito (-■-); Co-Re/AC₇₀-monolito (-●-).

Finalmente, en la Tabla 5.6 se muestran los valores de las principales propiedades texturales de ambos catalizadores estructurados y en polvo, obtenidas mediante porosimetría de mercurio y fisorción de N₂. Se puede ver como los resultados son muy similares entre los catalizadores estructurados y en polvo. Aun así, el Co-Re/AC₇₀ estructurado parece formar una capa de mayor porosidad que la que presenta en polvo, lo que resulta en un mayor volumen macroporoso con respecto al obtenido con el catalizador en polvo.

Tabla 5.6. Propiedades texturales de los catalizadores de Co-Re/Spheralite y Co-Re/AC₇₀ en polvo y depositados sobre sustratos metálicos de Fecralloy® de tipo R1, con 1,9 mg/cm².

Catalizador	Fisorción de N ₂			Porosimetría de mercurio		
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _{p1} (nm)	V _i (cm ³ /g)	V _m (cm ³ /g)	d _{p2} (nm)
Co-Re/Spheralite (polvo)	155	0,27	7	0,24	0,15	6
Co-Re/Spheralite (monolito)	170	0,25	6	0,22	0,15	5
Co-Re/AC ₇₀ (polvo)	117	0,34	12	0,42	0,24	14
Co-Re/AC ₇₀ (monolito)	120	0,34	11	0,54	0,33	18

5.6.2. Imágenes de los recubrimientos por microscopía óptica

En las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica de diferentes monolitos una vez recubiertos con varias cargas de catalizador. Como se puede apreciar, la fracción hueca de los monolitos se reduce al aumentar la masa depositada. La sección de paso en los canales disminuye especialmente para los monolitos de tipo R1 con masas de 2000 mg, por lo que es necesario un control muy exhaustivo del recubrimiento para evitar el taponamiento de los canales durante el proceso de recubrimiento.

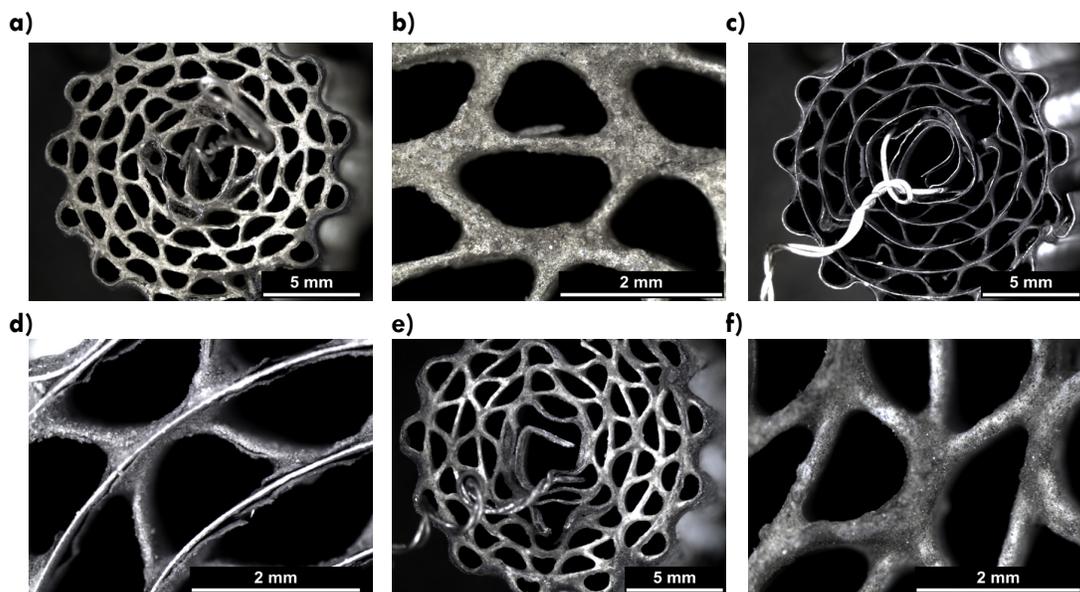


Figura 5.18. Imágenes de los monolitos con diferente carga obtenidas por microscopía óptica: **a)** y **b)** MFecR4-SP-2000; **c)** y **d)** MFecR4-SP-450; **e)** y **f)** MFecR4-AC70-2000.

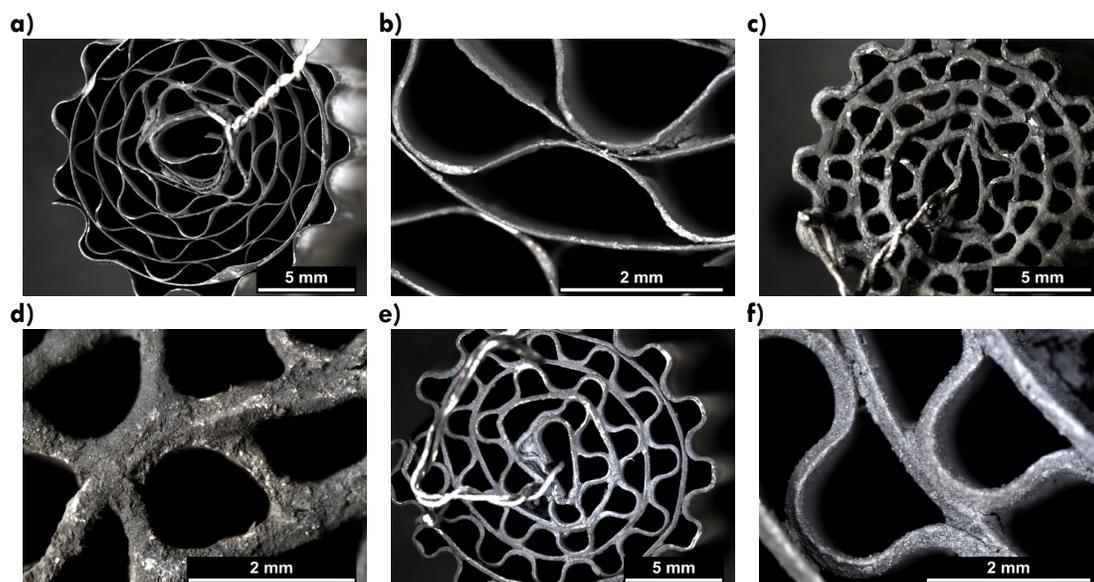


Figura 5.19. Imágenes de los monolitos con diferente carga obtenidas por microscopía óptica: **a** y **b**) MFecR4-AC₇₀-450; **c**) y **d**) MAIR4-AC₇₀-2000; **e**) y **f**) MAIR4-SP-1000.

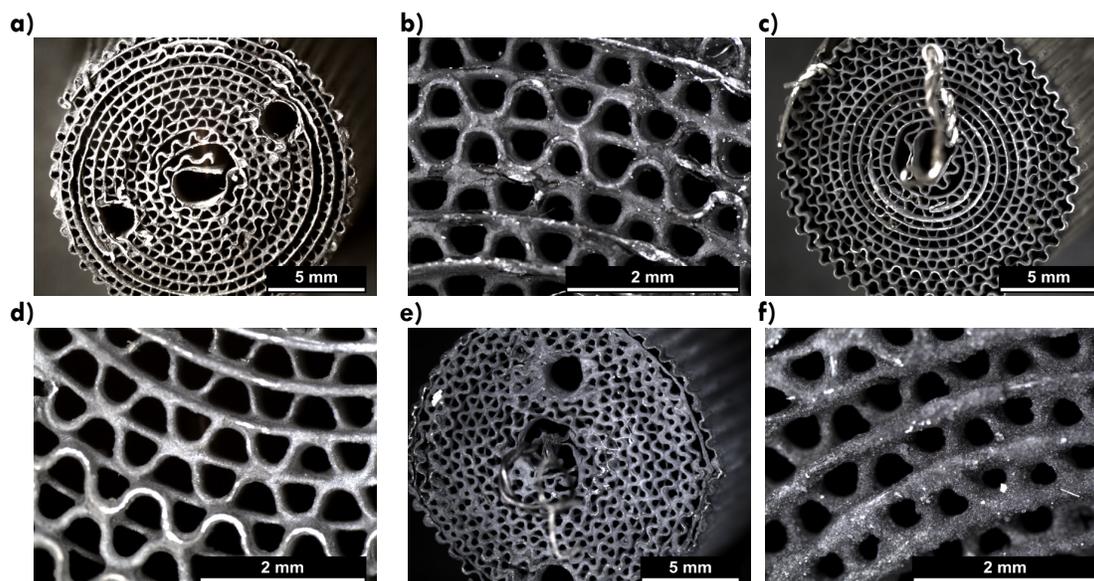


Figura 5.20. Imágenes de los monolitos con diferente carga obtenidas por microscopía óptica: **a**) y **b**) MFecR1-SP-2000; **c**) y **d**) MFecR1-AC₇₀-1500; **e**) y **f**) MAIR1-SP-2000.

5.6.3. Quimisorción de H₂

El porcentaje de reducción y la dispersión de los catalizadores estructurados se comprobaron mediante quimisorción de H₂ de monolitos de tipo R1 recubiertos con una carga de 1,9 mg/cm². Se puede ver en la Tabla 5.7 que los resultados son similares a los obtenidos en los catalizadores en polvo.

Tabla 5.7. Comparación de los resultados de quimisorción de H₂ de los catalizadores de Co-Re/Spheralite y Co-Re/AC₇₀ en polvo y sobre monolitos metálicos.

Catalizador	D (%)	D _{p(Co⁰)} (nm)	% R
Co-Re/Spheralite (polvo)	8	9	80
Co-Re/Spheralite (monolito)	7	11	82
Co-Re/AC ₇₀ (polvo)	9	9	80
Co-Re/AC ₇₀ (monolito)	8	10	80

5.7. Resultados catalíticos en la SFT

Los catalizadores estructurados fueron probados en la misma instalación experimental usada para los ensayos de catalizadores en polvo, utilizando en este caso un reactor de 17 mm de diámetro interno (Sección Experimental). Las condiciones de operación empleadas aparecen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Condiciones de operación de referencia y otras empleadas en la SFT con catalizadores estructurados.

Condiciones de operación	
T (°C)	220 - 250
P (bar)	20
V _e (LN/g _{cat} · h)	3 - 6
Masa de catalizador (mg)	450 - 2000

En cada experimento se midieron los perfiles de temperatura radial y axial del monolito y del reactor. Considerando el reactor (monolito + tubo) como un conjunto (Figura 5.21), el perfil de temperatura radial se estableció entre el punto central en el eje del monolito (punto 1) y un punto a la misma altura situado en la pared externa del tubo del reactor (punto 4). Este será el perfil al que se haga referencia al hablar del gradiente o perfil de temperatura radial en general. Por otro lado, el perfil radial del monolito se

midió a lo largo de tres puntos del radio del monolito, entre los puntos 1, 2 y 3 de la Figura 5.21. Este es el perfil interno del propio monolito y únicamente se indicará su valor cuando dicho perfil no sea plano. En cuanto al perfil axial, se midió en diferentes puntos del eje entre la entrada y la salida de los monolitos. Todos los valores se tomaron en estado pseudoestacionario, es decir, cuando las temperaturas son estables al menos durante 24 h para cada una de las diferentes condiciones de operación.

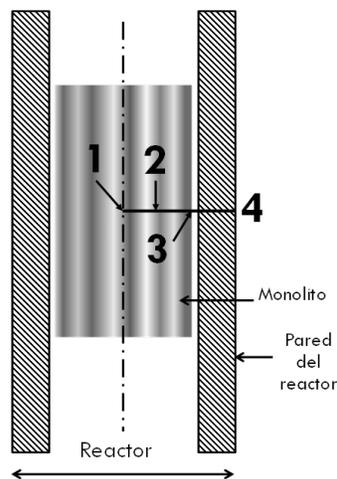


Figura 5.21. Representación del perfil de temperatura considerado para comparar los diferentes monolitos.

Con el diseño de experimentos anterior se pretendió estudiar varios efectos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores:

- Efecto del espesor de capa
- Efecto de la conductividad térmica efectiva del monolito
- Efecto de la porosidad de la capa
- Efecto de la velocidad espacial
- Efecto de la temperatura de reacción

El estudio de estos efectos está dirigido a conocer la capacidad de intensificación de la SFT con los sistemas estructurados que se utilizaron. En el Anexo 2 se pueden consultar las fichas resumen de las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores estructurados.

5.7.1. Efecto del espesor de capa

El efecto del espesor de la capa catalítica se analizó usando el catalizador de Co-Re/Spheralite depositado sobre monolitos de Fecralloy®. La masa depositada varió entre 450 y 2000 mg. Se emplearon monolitos de tipo R1 y R4. Esto da lugar a un rango de espesores de entre 7 y 70 μm .

En la Figura 5.22 se muestran las selectividades a C_{5+} (círculos) y CH_4 (cuadrados) en función del espesor de capa estimado (apartado 5.5.1). Los valores corresponden a una velocidad espacial de $6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. En la gráfica se observa cómo al aumentar el espesor de la capa catalítica, aumenta la selectividad a metano y disminuye la de C_{5+} . Por otro lado, las conversiones se situaron entre un 12 – 15 % y la selectividad a CO_2 varió entre el 0,5 y el 1 %.

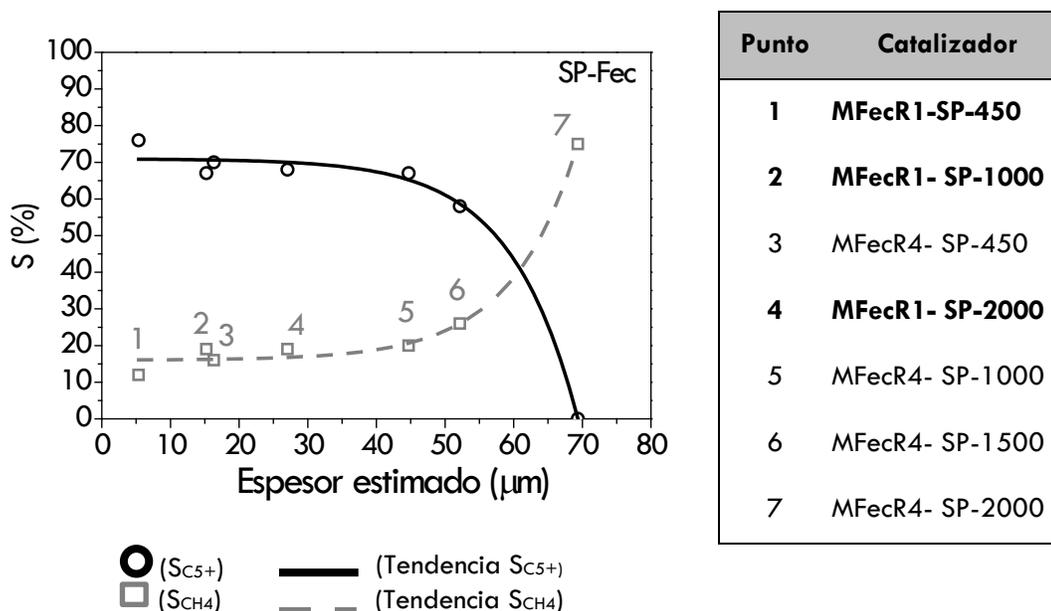


Figura 5.22. Variación de la selectividad a metano y a C_{5+} en función del espesor estimado de la capa catalítica del catalizador Co-Re/Spheralite depositado sobre monolitos de Fecralloy®. $P = 20 \text{ bar}$; $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

La masa depositada determina el espesor de capa obtenido. Sin embargo, se observa una clara tendencia de las selectividades con el espesor estimado, que depende también de la superficie geométrica del monolito. Si se

observan los puntos 1, 2 y 4, se puede ver como la selectividad a metano aumenta muy ligeramente entre el punto 1 y 4, aunque se puede decir que prácticamente los tres puntos se comportan igual. Esto implica que los monolitos de tipo R1 (2342 cpsi) se comportan de forma prácticamente similar, independientemente de la masa depositada entre 450 y 2000 mg. No es así en el caso de los monolitos de tipo R4. Los puntos 3, 5, 6 y 7 muestran como al aumentar la masa depositada hay un aumento de la selectividad a metano. Además, por encima del punto 6 se produce un aumento brusco de la selectividad a metano. Los resultados muestran que parece existir un límite de espesor de unas 50 micras, por encima del cual, la selectividad a metano supera valores permisivos e incluso puede dar lugar a problemas de seguridad en el reactor. El punto 7 corresponde con una situación de disparo térmico. Los perfiles radiales de este punto pueden verse en la Figura 5.23. La situación de partida es un flujo de gas de síntesis a través del monolito a 180 °C. A partir de ahí, el horno comienza a calentar de manera progresiva el monolito hasta alcanzar unos 210 °C. Este proceso dura aproximadamente 1 hora. Al llegar a esa temperatura el horno deja de dar potencia, pero la temperatura en el interior del monolito sigue aumentando debido al calor de reacción. Pocos minutos después se produce el disparo térmico, lo que hace aumentar también la temperatura de la pared del reactor, a pesar de que el horno está apagado.

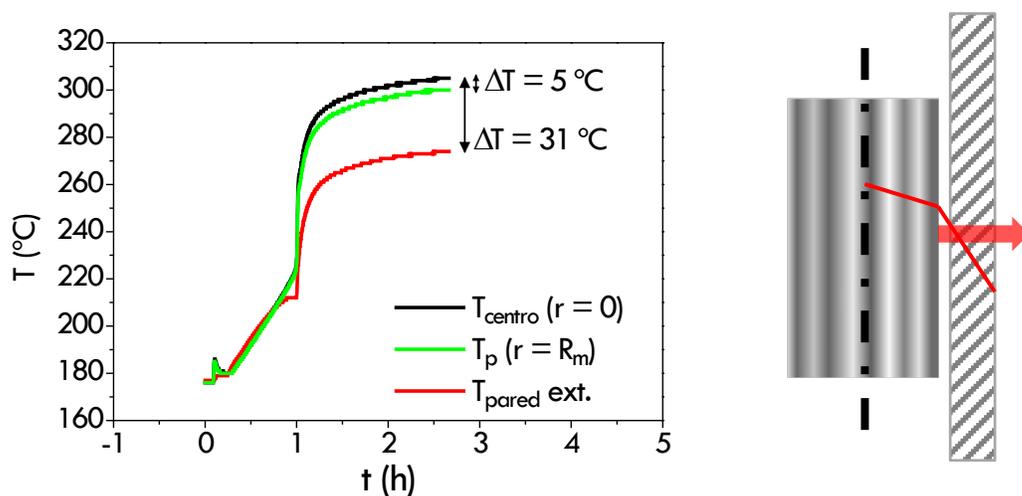


Figura 5.23. Disparo de temperatura durante el calentamiento del catalizador MFecR4-SP-2000 y representación del perfil radial de temperatura medido en distintos puntos. Leyenda: $T_{\text{centro}} (r = 0)$: temperatura en el centro del monolito; $T_p (r = R_m)$: temperatura en la pared del monolito ($R_m =$ radio del monolito); $T_{\text{pared ext.}}$: temperatura en la pared exterior del reactor.

En este último caso, la conversión alcanzó el 100 % produciéndose únicamente metano (75 %) y CO_2 (25 %), aparte de agua. La temperatura de reacción superó los 300 °C, automantenida por el calor de reacción generado a esa temperatura (Figura 5.23). La diferencia de temperatura entre el centro del monolito y la pared exterior del reactor fue de 31 °C. Mientras tanto, la diferencia de temperatura entre el centro y la pared del monolito fue de 5 °C.

Al depositar una masa menor, como en el caso del MFecR4-SP-1500 (Figura 5.22, punto 6) durante el calentamiento se produjo un pequeño disparo térmico, que se controló introduciendo un caudal de N_2 . Posteriormente, al volver a introducir el gas de síntesis se consiguió alcanzar la temperatura de 220 °C de manera controlada (Figura 5.24). En este caso, el gradiente de temperatura entre el centro del monolito y la pared exterior del reactor fue de sólo 5 °C y el gradiente interno del monolito se redujo a 3 °C.

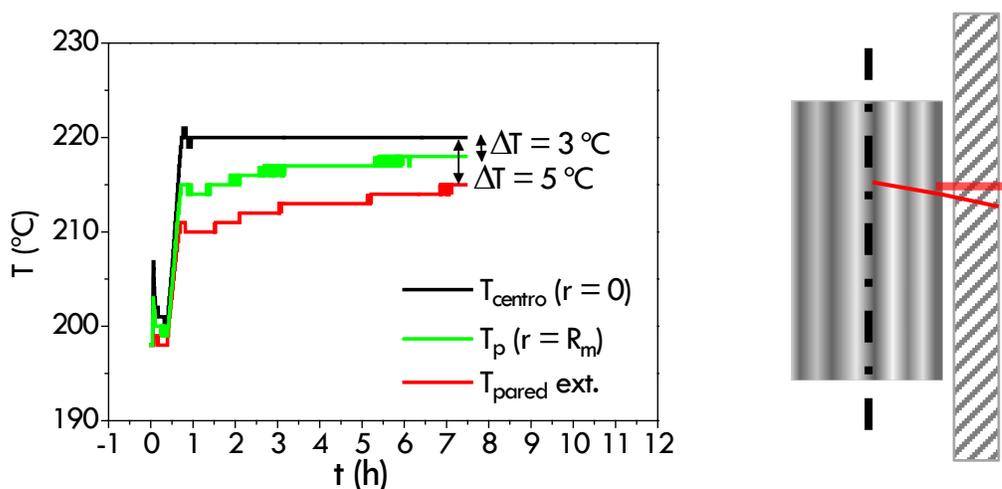


Figura 5.24. Rampa de calentamiento del catalizador MFecR4-SP-1500 y representación del perfil radial de temperatura medido en distintos puntos.

Por el contrario, cuando se utilizaron monolitos de tipo R1 los perfiles radiales en el monolito fueron planos, mientras que el gradiente entre el centro del monolito y la pared exterior del reactor, fue como máximo de 2 °C, como se puede ver en la Figura 5.25 para el catalizador de MFecR1-SP-2000. El mismo comportamiento se observó al utilizar los monolitos de tipo R1 con el catalizador de Co-Re/ AC_{70} depositado sobre ellos (no mostrado).

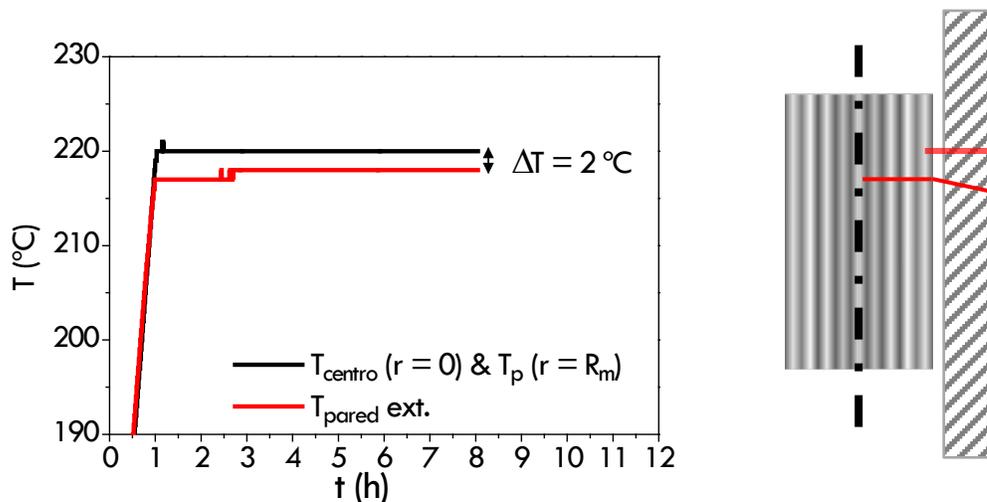


Figura 5.25. Rampa de calentamiento del catalizador MFecR1-SP-2000. Línea negra: temperatura en el centro del monolito; línea roja: temperatura en la pared exterior del reactor.

Por lo tanto, los resultados demuestran que el factor determinante es el espesor de la capa catalítica y no la masa depositada. En consecuencia, es la densidad de celda o la superficie geométrica del monolito la que fija la carga máxima de catalizador que se puede depositar para obtener un espesor por debajo del aparente límite de $50 \mu\text{m}$ y obtener así, valores aceptables de selectividad a metano.

5.7.2. Efecto de la conductividad efectiva del monolito

La conductividad del monolito recubierto de catalizador no es la misma que la conductividad intrínseca del material estructural que lo forma. Al incorporarse un material cerámico sobre su superficie, se forma un conjunto de resistencias térmicas acopladas. La conductividad resultante de ese conjunto de resistencias se conoce como conductividad efectiva del monolito (k_e). La conductividad efectiva es función de la conductividad intrínseca del soporte (alúmina en este caso), del espesor de capa catalítica, de la aleación y el espesor de las paredes del sustrato y de la densidad de celda.

Groppi y cols. [32] propusieron hace años un modelo matemático para calcular de forma precisa las conductividades efectivas radiales y axiales de

monolitos metálicos. Este modelo está diseñado para monolitos de canales con sección cuadrada y tiene en cuenta la configuración en serie y en paralelo de las paredes del monolito y la capa catalítica. Además incluye el espesor de la pared del canal, ya que anteriores modelos propuestos no la tenían en cuenta [19] y además considera también el espesor de la capa catalítica. El cálculo de la conductividad efectiva se basa en la analogía termoeléctrica tradicional para el cálculo de resistencias (conductividades) en serie y en paralelo (Figura 5.26).

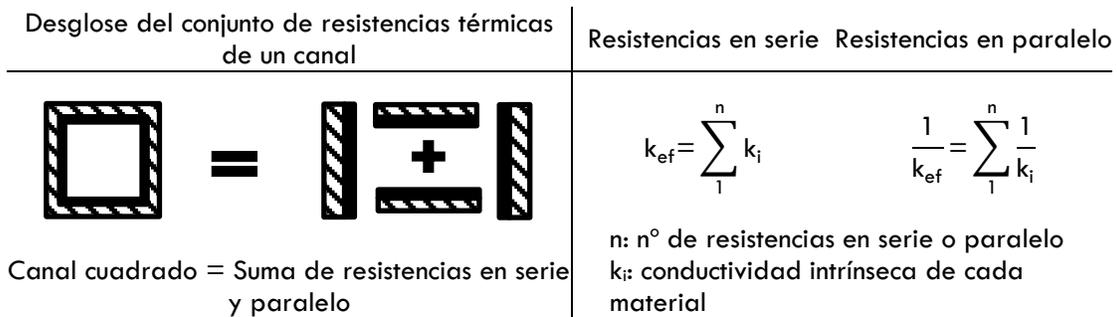


Figura 5.26. Representación esquemática de la base del modelo propuesto por Groppi y cols. [32] para el cálculo de conductividades efectivas radiales y axiales en monolitos de canales cuadrados recubiertos de catalizador.

Sin embargo, este modelo no tiene en cuenta la porosidad de la capa catalítica. Se sabe desde hace décadas que la alúmina presenta una conductividad térmica variable según su porosidad [67-70]. Para tener en cuenta este concepto se utilizó, junto con el modelo anterior, la correlación obtenida por Liu y cols. [71] para partículas de alúmina a la hora de calcular la conductividad de las capas de catalizador, usando el porcentaje de porosidad obtenido para cada una de ellas (Tabla 5.4).

Las conductividades efectivas radiales y axiales se calcularon con las expresiones [32]:

$$k_{e,a} = k_s \cdot \left(\lambda + \frac{k_w}{k_s} \cdot \xi \right) \tag{Ec. 5.3}$$

$$k_{e,r} = \frac{k_s}{\left(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi} + \frac{\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}}{\left(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi} + \frac{k_w}{k_s} \cdot \sqrt{\varepsilon + \xi} \right)} + \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\left(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi} + \frac{k_w}{k_s} \cdot (\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}) \right)} \right)} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Donde:

$k_{e,a}$: conductividad térmica efectiva axial

$k_{e,r}$: conductividad térmica efectiva radial

k_s : conductividad térmica intrínseca del sustrato

k_w : conductividad térmica del catalizador depositado

λ : fracción volumétrica del sustrato

ε : fracción hueca del monolito

ξ : fracción volumétrica ocupada por el recubrimiento

Los gradientes de temperatura radiales para los monolitos de Fecralloy® recubiertos con diferentes masas de Co-Re/Spheralite y Co-Re/AC70 aparecen en la Tabla 5.9, mientras que los correspondientes para monolitos de aluminio se recogen en la Tabla 5.10. En las tablas aparecen también la carga de catalizador depositada para cada monolito, el espesor de capa estimado y los valores de las conductividades efectivas axial y radial, calculados a partir del modelo y la correlación anteriormente citados. El perfil axial se midió en todos los casos, estando la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del monolito entre 0 y 3 °C, salvo para los casos en los que se produjo un disparo de temperatura, en los que el perfil axial fue mayor.

En las Tablas 5.9 y 5.10 se observa que los gradientes de temperatura radiales aumentan al aumentar el espesor de la capa catalítica para todos los casos. Al mismo tiempo, los gradientes son mayores para los monolitos de tipo R4 que para los de tipo R1. Para los catalizadores depositados sobre Fecralloy® la diferencia de temperaturas radial en el reactor osciló entre 1 y 40 °C. Sin embargo, para los monolitos de aluminio esta diferencia osciló entre 1 y 5 °C.

En cuanto a la conductividad efectiva radial, para los monolitos de aluminio está en torno a los 10 - 30 W/m · K, frente a los 0,7 - 2 W/m · K de los monolitos de Fecralloy®. Esto supone aumentar un orden de magnitud la

conductividad efectiva radial de los monolitos al utilizar aluminio. Las conductividades axiales también son de un orden de magnitud mayores en aluminio que en Fecralloy® para todos los casos.

Por otro lado, si se comparan las conductividades axiales y radiales para cada catalizador estructurado se puede comprobar que en todos los casos son mayores las axiales que las radiales. Del mismo modo, las conductividades radiales y axiales son mayores para los monolitos de mayor densidad de celda (R1) que para los correspondientes de menor densidad de celda (R4).

Finalmente, si se comparan un mismo tipo de monolito recubierto con Co-Re/Spheralite y con Co-Re/AC70, no se observa ningún efecto significativo de la porosidad del catalizador sobre las conductividades efectivas, obteniéndose valores similares para ambos catalizadores.

Tabla 5.9. Datos relativos a la transferencia de calor en monolitos de Fecralloy®. Leyenda: δ : espesor estimado de la capa catalítica, ΔT_R : diferencia de temperatura entre el centro del monolito y la pared exterior (gradiente radial), $k_{e,a}$ y $k_{e,r}$: conductividad térmica efectiva axial y radial, calculados a partir del modelo propuesto por Groppi y cols. [32].

Catalizador	Masa (mg)	δ (μm)	ΔT_R ($^{\circ}\text{C}$)	$k_{e,a}$ ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	$k_{e,r}$ ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
MFecR1-SP	416	5	1	3,52	2,09
	1183	16	2	3,55	2,13
	2101	27	4	3,6	2,18
MFecR4-SP	511	16	2	1,44	0,78
	1400	44	6	1,47	0,82
	2204	70	30	1,51	0,85
MFecR1-AC70	415	9	1	3,52	2,09
	916	19	2	3,53	2,11
	2061	49	3	3,57	2,15
MFecR4-AC70	466	29	3	1,43	0,77
	1096	65	5	1,45	0,79
	2219	132	40	1,48	0,83

Tabla 5.10. Datos relativos a la transferencia de calor en monolitos de aluminio. Leyenda: δ : espesor estimado de la capa catalítica, ΔT_R : diferencia de temperatura entre el centro del monolito y la pared exterior (gradiente radial), $k_{e,a}$ y $k_{e,r}$: conductividad térmica efectiva axial y radial, calculados a partir del modelo propuesto por Groppi y cols. [32].

Catalizador	Masa (mg)	δ (μm)	ΔT_R ($^{\circ}\text{C}$)	$k_{e,a}$ ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	$k_{e,r}$ ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
MAIR1-SP	1168	16	1	48,21	28,55
	1904	29	2	48,26	28,62
MAIR4-SP	1096	52	1	19,5	10,46
	1873	89	3	19,55	10,52
MAIR4-A _{C70}	991	89	2	19,48	10,44
	1873	167	5	19,52	10,48

En cuanto a los resultados catalíticos, en este estudio se recubrieron monolitos de aluminio de tipo R1 y R4 con masas de Co-Re/Spheralite de 1000 y 2000 mg, obteniéndose espesores de capa entre 15 y 90 μm . La Figura 5.27 muestra los resultados de los experimentos realizados con los catalizadores sobre aluminio, comparados con los observados para el Fecralloy[®] en el apartado anterior.

Se puede apreciar que el comportamiento es diferente según la aleación utilizada. La selectividad a metano aumenta en ambos casos al aumentar el espesor de la capa de catalizador, pero lo hace de manera más lineal en el caso del aluminio que con Fecralloy[®]. Si se utiliza como sustrato el aluminio, se consigue llegar a controlar el proceso con cargas de 2000 mg en monolitos de tipo R4 (Figura 5.27, punto 4'), lo que suponen unos 90 μm de espesor, sin que se produzcan disparos de temperatura durante el calentamiento. Sin embargo, para espesores por debajo de 50 μm , no hay diferencia entre utilizar Fecralloy[®] o aluminio, ya que los resultados de selectividad son similares.

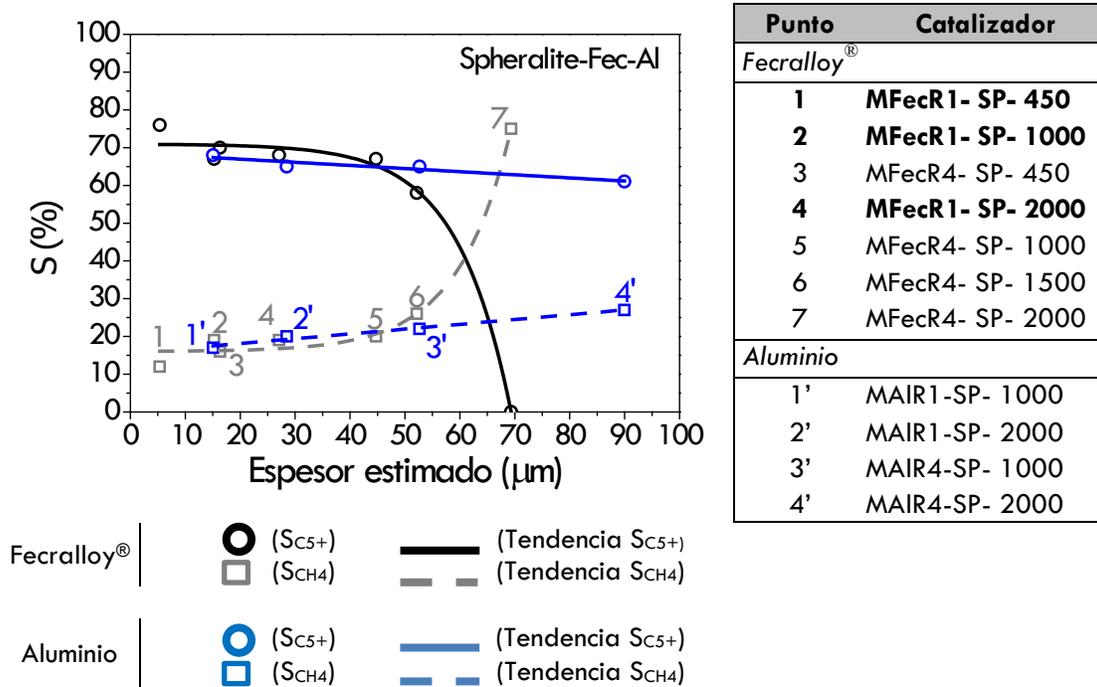


Figura 5.27. Variación de la selectividad a CH₄ y C₅₊ en función del espesor de capa estimado para el catalizador de Co-Re/Spheralite sobre monolitos de Fecralloy® y aluminio. P = 20 bar, T = 220 °C, V_e = 6 LN/g_{cat} · h.

Si se observa la curva de calentamiento para el catalizador MAIR4-SP-2000 (punto 4') se puede observar cómo al usar el sustrato de aluminio se consigue un calentamiento progresivo y controlado hasta los 220 °C (Figura 5.28 a). A diferencia de los gradientes medidos en el catalizador MFecR4-SP-2000 (Figura 5.23), con el aluminio el gradiente de temperatura máximo entre el centro y la pared exterior del reactor es de 3 °C. Además el perfil radial dentro del monolito resultó plano en todos los casos en los que se utilizó el aluminio, independientemente de la densidad de celda y de la masa depositada. Un ejemplo puede verse para el monolito MAIR1-SP-2000 en la Figura 5.28 b. En este caso, la diferencia de temperatura entre el centro del monolito y la pared exterior del reactor es de sólo 2 °C.

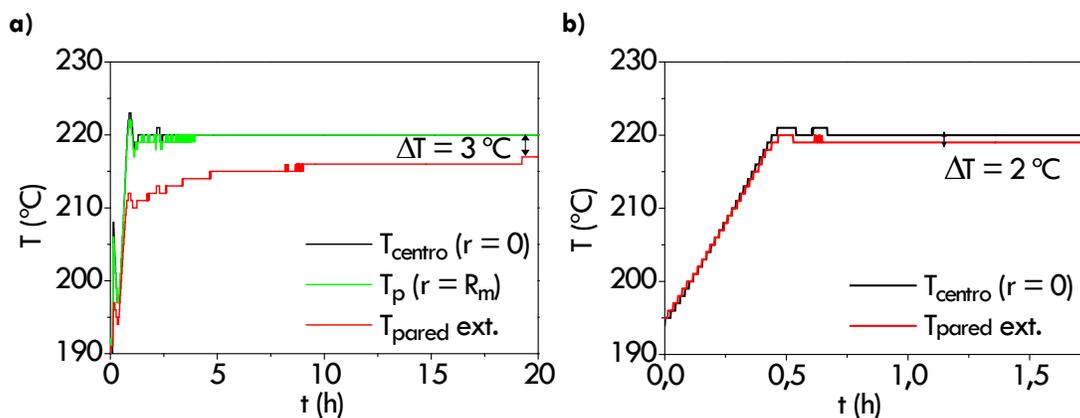


Figura 5.28. Curvas de calentamiento de los catalizadores: a) MAIR4-SP-2000 y b) MAIR1-SP-2000.

Por último, en la Figura 5.29 se representan los gradientes radiales de temperatura anteriores en función del espesor de la capa catalítica para los diferentes tipos de monolitos.

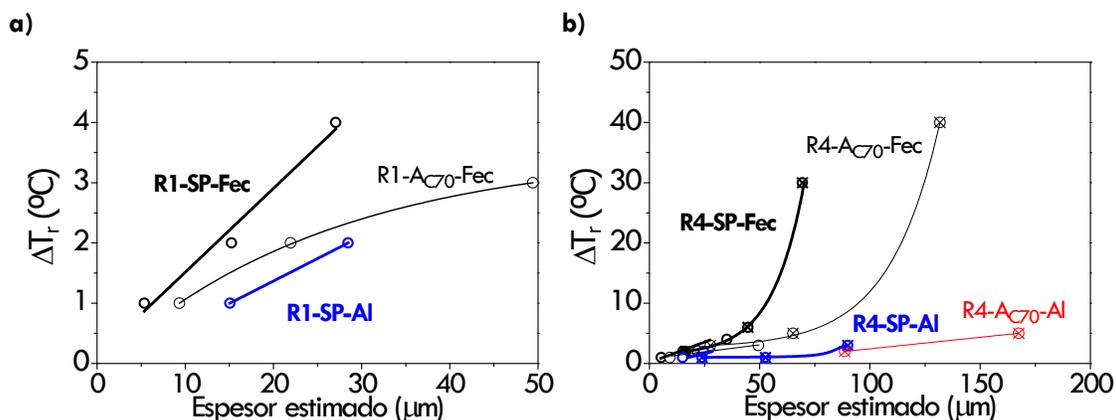


Figura 5.29. Gráfica del gradiente radial de temperatura en función del espesor de la capa catalítica para los diferentes tipos de catalizadores estructurados: a) ampliación de la tendencia para monolitos de tipo R1; b) intervalo completo de espesores y gradientes.

Se puede apreciar una tendencia más lineal en los monolitos de tipo R1 para el Co-Re/Spheralite en ambas aleaciones (Figura 5.29 a) mientras que los monolitos de tipo R1 con Co-Re/ $\text{A}_{\text{C}70}$ muestran una tendencia menos lineal. En el

caso de los monolitos tipo R4 de aluminio, para ambos catalizadores (Figura 5.29 b) se observa una tendencia más o menos lineal. Por otro lado, los monolitos tipo R4 de Fecralloy® aumentan de manera exponencial el gradiente radial una vez que se alcanza un determinado espesor, mayor en el caso del catalizador de Co-Re/A_{C70} que con el Co-Re/Spheralite (Figura 5.29 b).

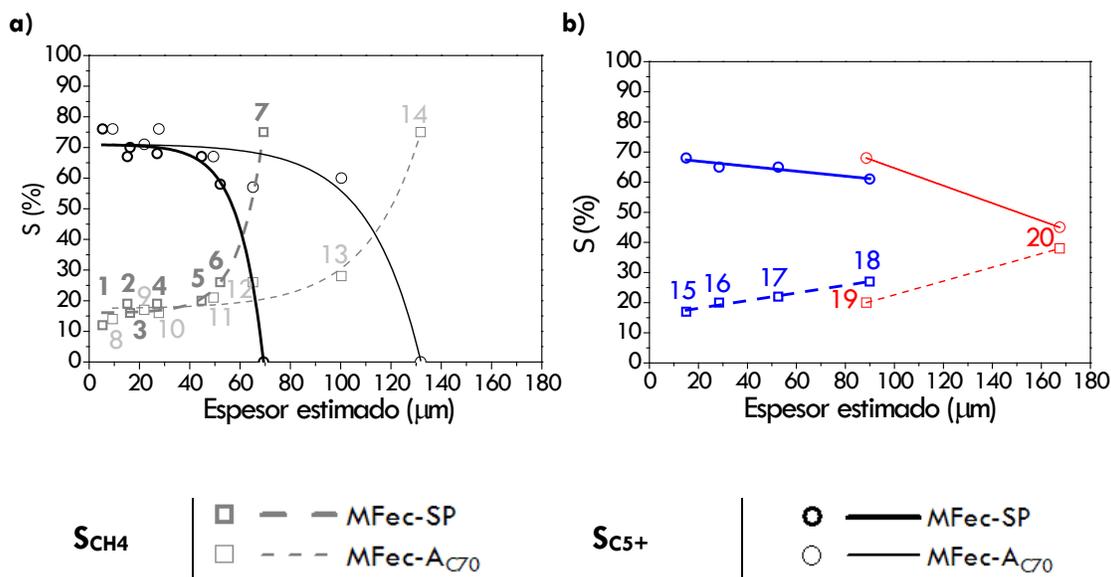
Estos resultados indican claramente que los resultados catalíticos dependen no sólo del espesor de capa, sino también de la correcta eliminación del calor en el catalizador estructurado, determinada en gran parte por las conductividades efectivas del monolito.

5.7.3. Efecto de la porosidad de la capa catalítica

El efecto de la porosidad de la capa catalítica se analizó comparando los catalizadores estructurados de Co-Re/Spheralite y Co-Re/A_{C70} sobre monolitos de Fecralloy® y aluminio para diferentes espesores de capa. En la Figura 5.30 se pueden ver las selectividades a CH₄ y C₅₊ de los dos catalizadores para los dos tipos de sustratos utilizados.

Como se puede observar, hasta un espesor de capa de unos 50 µm el comportamiento es el mismo para todos los catalizadores, independientemente del sustrato, catalizador o densidad de celda. A partir de ese espesor, la selectividad a metano se dispara en caso de usar el catalizador de Co-Re/Spheralite sobre monolitos de Fecralloy® (Figura 5.30 a, punto 7). Sin embargo, al utilizar una capa catalítica con una mayor porosidad (Co-Re/A_{C70}) se consigue mantener los niveles de selectividad hasta espesores de 90 µm (punto 13). A partir de este espesor el metano para el catalizador de Co-Re/A_{C70} sobre Fecralloy® también se dispara (punto 14).

Por otro lado, en el caso de utilizar como sustrato una aleación de aluminio (Figura 5.30 b) el comportamiento es más lineal y progresivo, a diferencia de los disparos vistos en Fecralloy®. Es difícil comparar los dos catalizadores sobre aluminio porque en el caso del Co-Re/A_{C70} únicamente se tienen dos puntos. En cualquier caso, se puede decir que también una capa más porosa permite obtener menores valores de metano para un mismo espesor en monolitos de aluminio (Figura 5.30 b, espesor de 90 µm). Para este espesor, el catalizador de Co-Re/A_{C70} sobre aluminio muestra la menor S_{CH₄} de todos los catalizadores estructurados probados en la SFT.



Fecralloy®				Aluminio	
1	MFecR1-SP-450	8	MFecR1- Al_{2O_3} -450	15	MFecR1-SP-1000
2	MFecR1-SP-1000	9	MFecR1- Al_{2O_3} -1000	16	MFecR4-SP-1000
3	MFecR4-SP-450	10	MFecR4- Al_{2O_3} -450	17	MFecR1-SP-2000
4	MFecR1-SP-2000	11	MFecR1- Al_{2O_3} -2000	18	MFecR4-SP-2000
5	MFecR4-SP-1000	12	MFecR4- Al_{2O_3} -1000	19	MFecR4- Al_{2O_3} -1000
6	MFecR4-SP-1500	13	MFecR4- Al_{2O_3} -1500	20	MFecR4- Al_{2O_3} -2000
7	MFecR4-SP-2000	14	MFecR4- Al_{2O_3} -2000		

Figura 5.30. Selectividades a CH_4 y C_{5+} en función del espesor de capa estimado para los catalizadores de Co-Re/Spheralite y Co-Re/ Al_{2O_3} sobre: **a)** monolitos de Fecralloy® y **b)** monolitos de aluminio.

5.7.4. Efecto de la velocidad espacial

En la Figura 5.31 aparecen representados los resultados de selectividad para los diferentes catalizadores, para velocidades espaciales de 3 y 6 $LN/g_{cat} \cdot h$. Como se puede ver, la tendencia de todos los catalizadores es la misma, la selectividad a metano disminuye y la selectividad a C_{5+} aumenta al disminuir la velocidad espacial. La mayor variación en la selectividad a metano se observa para el catalizador MAIR4- Al_{2O_3} -2000 (punto 1), reduciéndose desde un 40 % hasta un 20 % al pasar de una velocidad espacial de 6 LN/g_{cat}

· h a una de $3 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. La selectividad a C_{5+} para este catalizador también alcanza valores cercanos al 70 % al disminuir la velocidad espacial. También las conversiones obtenidas para una velocidad espacial de $3 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ son aproximadamente el doble de las observadas para $6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ($\sim 20 \%$).

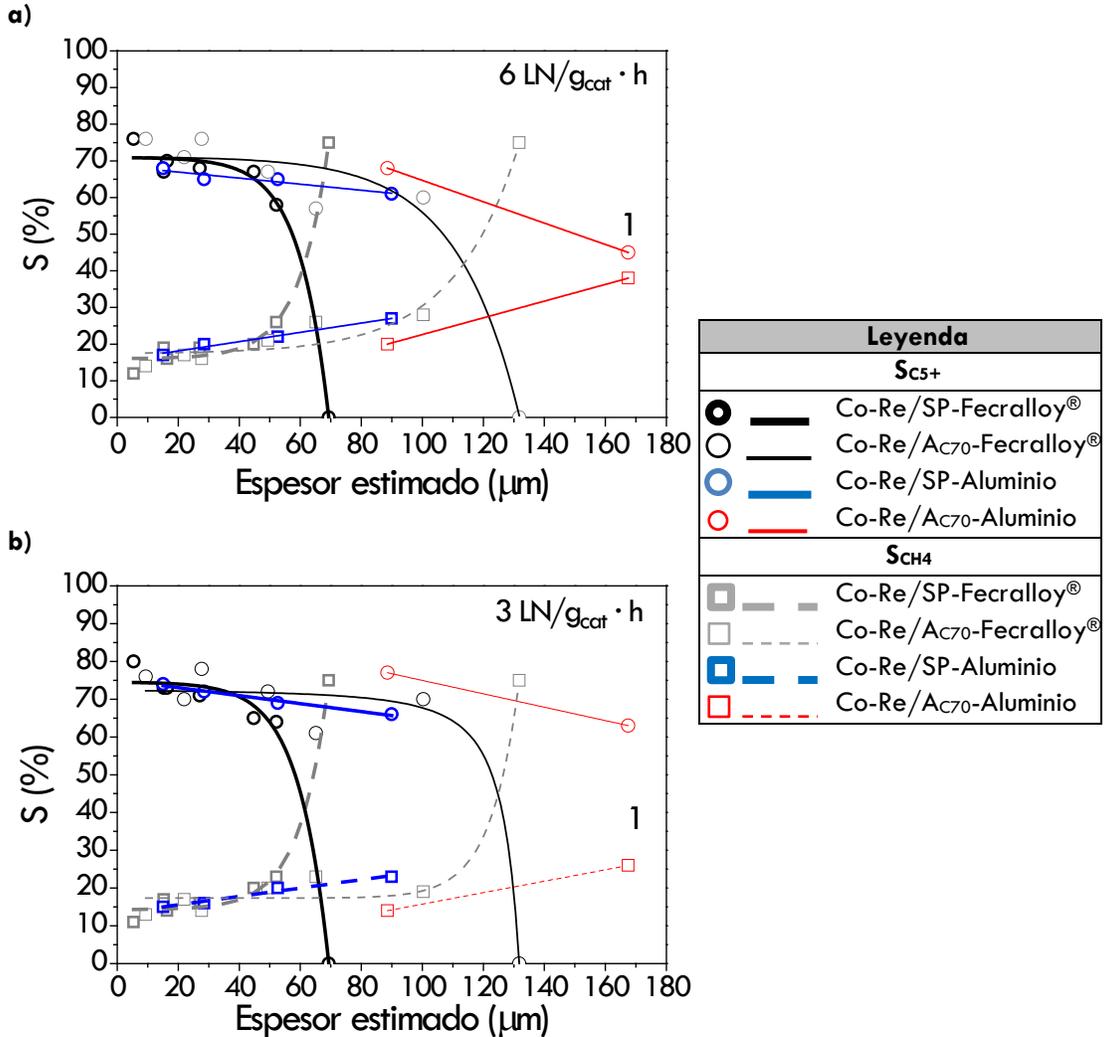


Figura 5.31. Selectividad a metano y a C_{5+} en función del espesor de capa catalítica estimado para los diferentes catalizadores estructurados probados en la SFT: $\chi_{\text{CO}} = 20 - 27 \%$, $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$ y **a)** $V_e = 6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$; **b)** $V_e = 3 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$; Punto 1: MAIR4-AC70-2000.

Por otro lado, se observa que a partir de un espesor de 50 μm los catalizadores de Co-Re/Spheralite soportados sobre Fecralloy[®] disparan su S_{CH_4} , para ambas velocidades espaciales. Sin embargo, al reducir la velocidad espacial a la mitad, el Co-Re/ $A_{\text{C}70}$ alcanza espesores de 100 μm (frente a los 90 μm a 6 $\text{LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$) manteniendo la selectividad a metano que presenta para espesores menores ($< 20\%$).

5.7.5. Efecto de la temperatura

Por último, se han seleccionado algunos catalizadores estructurados para comparar la variación de la conversión y la selectividad en función de la temperatura. En la Figura 5.32 se ve como la conversión aumenta y la $S_{\text{C}_5^+}$ disminuye al aumentar la temperatura de reacción para monolitos de tipo R4 (a – c).

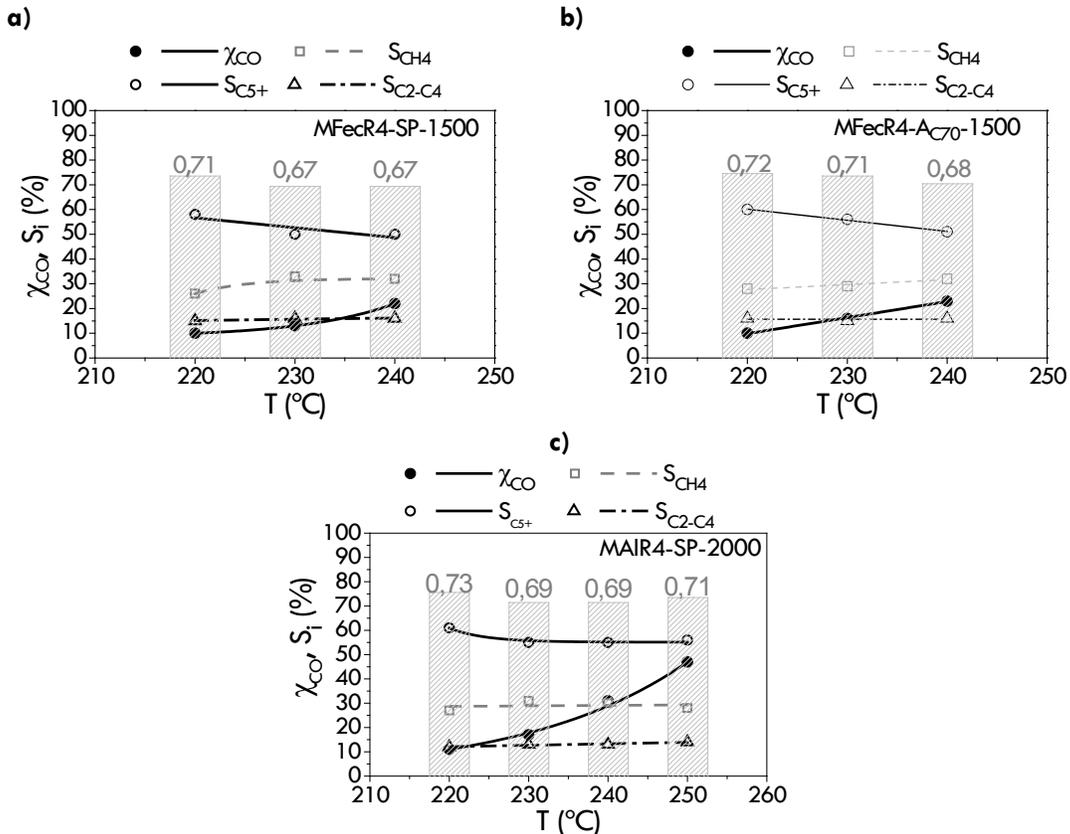


Figura 5.32. Variación de la selectividad y la conversión en función de la temperatura para algunos catalizadores estructurados: **a)** MFecR4-SP-1500; **b)** MFecR4-AC70-1500; **c)** MAIR4-SP-2000. Los números colocados sobre las columnas corresponden con el valor de α .

El mayor aumento de conversión dentro del intervalo de temperaturas probado se observa para el catalizador MAIR4-SP-2000. En cuanto a la selectividad a metano, aumenta también al aumentar la temperatura. Sin embargo, el cambio es más acentuado para monolitos de Fecralloy[®] que para el de aluminio. Lo mismo se puede decir de la selectividad a C₅₊. Por otro lado, la selectividad a C₂-C₄ no muestra una gran variación en el intervalo de temperaturas probado.

Por otro lado, en el caso del catalizador MAIR4-SP-2000 de la Figura 5.32 c, se ve que se puede trabajar hasta temperaturas de 250 °C aumentando considerablemente la conversión sin modificar de manera significativa los valores de selectividades a metano y C₅₊ obtenidos a 220 °C.

5.7.6. Intensificación de la SFT

5.7.6.1. Carga superficial

Hasta ahora se han visto los efectos del espesor de capa, la conductividad térmica del monolito y la porosidad de la capa catalítica. Sin embargo, de cara a la intensificación del proceso, interesa maximizar la carga catalítica superficial, es decir, la carga de catalizador por unidad de superficie. Para un volumen de reacción fijo, es lo mismo que maximizar la carga de catalizador por unidad de volumen de monolito. Debido a la menor densidad del catalizador de Co-Re/AC₇₀, los espesores conseguidos para una misma masa depositada no son los mismos que para el Co-Re/Spheralite. De esta forma, si se comparan los catalizadores estructurados en función de la carga por unidad de superficie de monolito, se obtiene la Figura 5.33. En esta figura se han representado los resultados para las velocidades espaciales de 6 (a) y 3 LN/g_{cat} · h (b). Se puede ver que el efecto de la conductividad efectiva del monolito es incluso más significativo a la hora de mantener valores de selectividad a metano bajos, que el uso de una capa catalítica más porosa. Es más, el comportamiento de los monolitos de Fecralloy[®] es similar en todo el rango de cargas superficiales. Muy similar es también el comportamiento de los monolitos de aluminio para ambos catalizadores, más aún cuando se utiliza una velocidad espacial menor.

Se puede observar cómo hasta una carga superficial de unos 7 mg_{cat}/cm² todos los catalizadores estructurados se comportan de manera similar. Con

monolitos de Fecralloy® el valor límite es precisamente $7 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$, por encima de esta carga, la selectividad a metano se dispara. Sin embargo, al utilizar monolitos de aluminio se consigue llegar hasta cargas cercanas a los $14 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$. Para este valor de carga se observa que el catalizador de Co-Re/Spheralite muestra una menor selectividad a metano que el Co-Re/ AC_{70} .

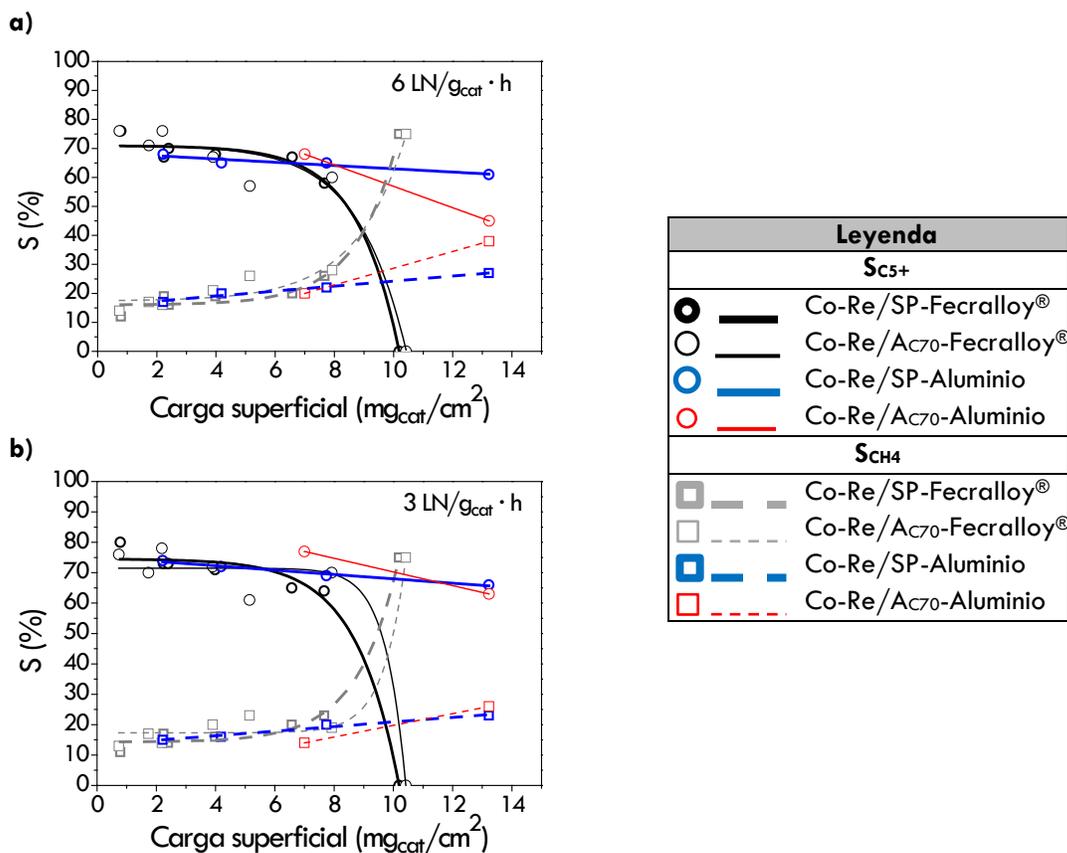


Figura 5.33. Variación de las selectividades a CH_4 y C_{5+} de los diferentes catalizadores en función de la carga catalítica por unidad de superficie para los diferentes catalizadores estructurados probados con una velocidad espacial de **a)** $6 \text{ LN}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ y **b)** $3 \text{ LN}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

Por otro lado, en la Figura 5.34 se representa la $S_{\text{C}_{5+}}$ en función del parámetro de Iglesia (χ) para los diferentes catalizadores estructurados. Puesto que la fórmula está ideada para catalizadores en polvo no puede utilizarse el radio de la partícula (R_p). Sin embargo, al ser éste proporcional al camino difusional en partículas esféricas, se ha calculado el R_p equivalente de una

esfera que tuviera el mismo camino difusional que una capa de espesor $\bar{\delta}$, es decir, $R_p = 3 \cdot \bar{\delta}$.

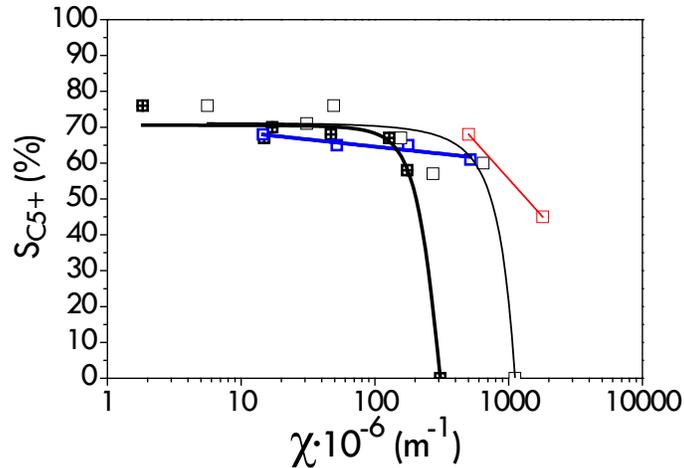


Figura 5.34. Variación de la selectividad a C_{5+} en función del parámetro de Iglesia (χ) para los diferentes sistemas estructurados probados en la SFT: $\chi_{CO} < 15\%$, $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $V_e = 6\text{ LN/g}_{cat} \cdot h$.

Como se puede ver en la gráfica, por encima de valores de aproximadamente $200 \cdot 10^{-16}\text{ m}^{-1}$ la $S_{C_{5+}}$ cae rápidamente a cero, salvo para los catalizadores depositados en monolitos de aluminio, que presentan una bajada de selectividad menos acusada, permitiendo alcanzar valores cercanos a los $1000 \cdot 10^{-16}\text{ m}^{-1}$ sin una gran disminución de la $S_{C_{5+}}$ respecto al máximo observado para valores por debajo de $100 \cdot 10^{-16}\text{ m}^{-1}$.

5.7.6.2. Productividad del sistema estructurado

Una forma de cuantificar la capacidad de intensificación de un sistema es calcular la cantidad de productos deseados que se puede obtener por unidad de tiempo y volumen (productividad). La productividad, en este caso, se ha calculado según la ecuación:

$$\text{Prod.} \left(\frac{\text{kg}_{\text{HC}}}{\text{h} \cdot \text{m}^3} \right) = V_e \left(\frac{\text{LN}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right) \cdot C_v \left(\frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{cm}^3} \right) \cdot \left(\frac{10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{kmol}}{22,4 \text{ m}^3 \cdot \text{LN}} \right) \cdot \gamma_{\text{CO}} \cdot X_{\text{CO}} \cdot S_{C_{5+}} \cdot 14 \left(\frac{\text{kg}_{\text{HC}}}{\text{kmol}} \right) \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Donde:

V_e : velocidad espacial

C_v : carga catalítica por unidad de volumen de monolito

X_{CO} : conversión de CO

S_{C5+} : selectividad a C_{5+}

y_{CO} : fracción volumétrica de CO en la composición de alimentación (0,3)

Para los cálculos se entiende como HC a los hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono (C_{5+}). Se ha supuesto una masa molecular promedio de 14 g/mol para los hidrocarburos de C_{5+} .

Los valores de productividad calculados con algunos de los catalizadores estructurados utilizados en esta tesis aparecen en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Productividades obtenidas con algunos catalizadores estructurados de esta tesis. **M**: masa depositada; **V_e** : velocidad espacial; **δ** : espesor de capa catalítica; **P**: presión; **T**: temperatura; **X_{CO}** : conversión de CO; **S_{CH_4}** : selectividad a metano; **S_{C5+}** : selectividad a C_{5+} ; **VR**: volumen del reactor; **Prod.**: productividad. El volumen de reacción en todos los monolitos es $VR = 6,03 \text{ cm}^3$.

Monolito	M (g)	V_e (LN/g _{cat} · h)	δ (μm)	P (bar)	T (°C)	X_{CO} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{C5+} (%)	Prod. (kg _{HC} /m ³ h)
MFecR4-SP	1	6	45		220	12	20	66	23
MFecR4-SP	1	3	45		220	27	20	65	25
MFecR4-AC70	1,5	6	100		220	10	20	60	21
MFecR4-AC70	1,5	3	100		220	25	19	70	30
MAIR4-SP	2	6	90		220	11	27	61	26
MAIR4-SP	2	3	90	20	220	22	23	66	28
MAIR4-SP	2	6	90		230	17	31	55	36
MAIR4-SP	2	6	90		240	31	30	55	66
MAIR4-SP	2	6	90		250	47	28	56	101
MAIR4-AC70	1	3	89		220	26	14	77	20
MAIR4-AC70	1	6	89		250	52	19	65	69
MAIR4-AC70	2	3	168		220	19	26	63	23

Se puede apreciar que las productividades, bajo condiciones habituales (20 bar, 220 °C y 3 – 6 LN/g_{cat} · h) se encuentran entre 20 – 30 kg_{HC}/m³ · h. Como ejemplo de la posibilidad de intensificación se seleccionó el catalizador MAIR4-SP-2000, probándose a temperaturas mayores de 220 °C. Como se puede observar, puede alcanzarse una productividad del orden de 100

$\text{kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ trabajando a $250\text{ }^\circ\text{C}$. A pesar de que la $S_{\text{C}_{5+}}$ desciende hasta un 56 %, el valor de α se mantiene para ese catalizador en un valor de 0,7 (Figura 5.32).

A modo de comparación, se han seleccionado algunos ejemplos de trabajos presentes en bibliografía donde se pueden encontrar o calcular los valores de productividad (Tabla 5.12). En algunos casos, los datos indicados por los autores no permiten calcular la productividad de hidrocarburos de C_{5+} , por lo que se ha calculado la productividad de C_{2+} considerando que la selectividad a C_{2+} es $100 - S_{\text{CH}_4}$, a partir de los datos que presentan. De esta forma se puede estimar la productividad de esos sistemas.

En la primera columna de la Tabla 5.12 se describe el sistema catalítico empleado. En ella se indica si se trata de un sustrato recubierto de catalizador o si los canales están rellenos de catalizador en polvo (micro o mili-lechos fijos), los cuales, obviamente alcanzan productividades volumétricas mayores. Cabe reseñar en esta tabla las altas productividades alcanzadas por el sistema de Cao y cols. [9] que superan en uno o dos órdenes de magnitud el resto de productividades observadas en los otros trabajos. Sin embargo, hay numerosos detalles experimentales que hay que tener en cuenta en esta comparación. En primer lugar, se trata de un microrreactor experimental de un solo microcanal relleno de catalizador en polvo, siendo difícil calcular un tamaño adecuado para el reactor. Por otro lado, el catalizador empleado tiene un contenido en fases activas inusualmente alto (30 %Co y 4,5% Re) y la presión de trabajo llega, en algún caso, hasta los 35 bares, también por encima de los 20 bares habituales. Por último, los autores presentan un resultado de conversión de CO de 90 % y selectividad a metano de 3 %, completamente fuera de los rangos que se suelen alcanzar en la SFT.

En cuanto a los valores de productividad que aparecen en la Tabla 5.12 para monolitos recubiertos por inmersión, se puede observar que son del mismo orden que los obtenidos en esta tesis ($20 - 30 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$). La diferencia es que trabajan a conversiones mayores (50 %), pero también utilizan masas de catalizador y volúmenes de reactores mayores que los utilizados aquí. Por esta razón, las productividades son similares para condiciones de operación parecidas.

Tabla 5.12. Productividades de algunos sistemas estructurados para la SFT. **Cat:** catalizador; **M:** masa de catalizador; **D_p/δ:** diámetro de partícula de catalizador o espesor de capa catalítica; **P:** presión; **T:** temperatura; **X_{CO}:** conversión de CO; **S_{CH4}:** selectividad a CH₄; **S_{C2+}:** selectividad a C₂₊; **S_{C5+}:** selectividad a C₅₊; **VR:** volumen del reactor; **Prod.:** productividad; **Ref.:** autores y referencias. En algunos casos, parte de los datos no están disponibles.

Sistema	Cat.	M (g)	D _p /δ (μm)	P (bar)	T (°C)	X _{CO} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2+} (%)	S _{C5+} (%)	VR (cm ³)	Prod. (kg _{HC} /m ³ h)	Ref.
Monolito de cordierita recubierto	17%Co 0,1%Re /Al ₂ O ₃	1,77	20	15	210	50	11	89	-		27*	Kapteijn y cols. [72]
		6,76	110					84			79*	
Monolito de cordierita recubierto	20%Co 1%Re /Al ₂ O ₃	10	120	21	190 200	36 65	15 15	-	85 85	10,	17* 31*	Guettel y cols. [12]
Monolito de aluminio extruido recubierto	Co /Al ₂ O ₃	-	50	20	235	-	-	-	-	-	35	lovane y cols. [31]
Espuma metálica de Ni recubierto	8%Co	10,9	200	20	223	46	19	-	67	43	27	Park y cols. [35]
					231	24 60	30 16		70 57		15 30	
Compuesto monolítico permeable		1	210	21	210	12 64	7 14	86	-	1	82 132	Khassin y cols. [47]
Monolito de aluminio extruido relleno	Co /Al ₂ O ₃	-	500	20	228	-	-	-	-	-	264	lovane y cols. [31]
Microcanales rellenos de partículas	30%Co 4,5%Re /Al ₂ O ₃	0,2	150 45	10 35	224	49 90	23 3	67 96	-	112	1637 3808	Cao y cols. [9]x

*Datos de productividad estimados a partir de la S_{C2+}, como S_{C2+} = 100 - S_{CH4}. No se tienen datos de S_{C5+}.

En particular, el valor obtenido con el monolito MAIR4-SP-2000 es similar, a 230 °C, al obtenido por lovane y cols. [31]. El reactor de lovane consiste en un monolito de aluminio extruido de 4 celdas por centímetro cuadrado (~ 26 cps) recubierto con una capa de catalizador de 50 μm y operado con una velocidad espacial de 5 LN/g_{cat} · h a una temperatura de 235 °C. La productividad en ambos sistemas es de ~35 kg_{HC}/m³ · h.

Por otro lado, para conseguir productividades mayores, hay que recurrir a otros sistemas con mayor empaquetamiento, como los compuestos monolíticos permeables ($\sim 50 - 80 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) [47], al llenado de los canales de los monolitos con partículas de catalizador en polvo ($\sim 200 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) [31] o al uso de reactores de microcanales rellenos de catalizador en polvo ($\sim 1600 - 3800 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) [9]. En nuestro caso, subiendo la temperatura hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$, que sería el límite superior de temperatura en la LTFTS, se consiguen productividades de cerca de $100 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, un valor bastante alto en relación a los observados para monolitos metálicos recubiertos por inmersión.

5.8. Discusión de los resultados

a) Estructuración y caracterización de los catalizadores

— Pretratamiento de los sustratos metálicos

La adherencia de la capa catalítica se produce gracias a una buena interacción entre la superficie del sustrato y las partículas catalíticas. Para ello, es necesario pretratar los sustratos metálicos. El depósito de los catalizadores sobre los monolitos de Fecralloy[®] es sencillo gracias a la formación de agujas de alúmina durante la calcinación de los monolitos (Figura 5.8). Esto permite el anclaje de las partículas de catalizador sobre su superficie. En el caso del aluminio, el estudio preliminar que se realizó en esta tesis está encaminado a diseñar un procedimiento rápido con el que generar una superficie rugosa y adherente sobre el aluminio, como alternativa al tratamiento con ácidos o al anodizado. Como se puede ver en las imágenes de la Figura 5.11, un producto lavavajillas comercial puede actuar sobre la superficie del aluminio, disolver la capa de alúmina protectora y generar una rugosidad superficial en el aluminio muy adecuada para su posterior recubrimiento. Este fenómeno se produce principalmente debido al carácter básico del medio (pH 10,5) y a la presencia de sales (NaOH , CaCO_3) que atacan su superficie. Sin embargo, largos tiempos de pretratamiento disminuyen mucho el peso de las placas de aluminio, lo que aumenta su fragilidad y disminuye su espesor (Figura 5.9). Esto hace que no sean estructuralmente adecuadas para formar monolitos. Por eso el proceso debe realizarse sobre los monolitos una vez montados por completo. La temperatura de tratamiento ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) se eligió en función de las máximas

temperaturas que se utilizan normalmente en programas de lavado doméstico. Ensayos previos de adherencia determinaron que la rugosidad formada durante 40 min a 70 °C era el punto óptimo entre rugosidad superficial y rigidez estructural, dando como resultado valores de adherencia muy elevados. De hecho, se observó una adherencia excelente para monolitos de ambas aleaciones y diferentes cargas depositadas (Tabla 5.3), situándose siempre por encima del 98 %.

Por tanto, este método establece el inicio de lo que puede ser una alternativa rápida para otros procesos más complicados de creación de rugosidad en el aluminio, al menos, para utilizarse posteriormente en recubrimientos catalíticos.

— **Recubrimiento de los sustratos metálicos**

La formulación de las suspensiones está basada en trabajos anteriores de nuestro grupo sobre la preparación de suspensiones de catalizadores para diferentes procesos [34, 73]. En las gráficas sobre la reología de las suspensiones (Figura 5.13) se ve cómo los valores de viscosidad a alta velocidad de cizalla ($\sim 3600 \text{ s}^{-1}$) son del orden de $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. En concreto, la suspensión de Co-Re/Spheralite presentó un valor de viscosidad de $11 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y la de Co-Re/ AC_{70} , de $9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Estos valores entran dentro del rango de viscosidades adecuados para el recubrimiento de los sistemas estructurados empleados, según experiencia previa del grupo y que suele ser inferior a $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ [61]. La pequeña diferencia de viscosidad entre los dos catalizadores, puede proceder del diferente tamaño promedio de las partículas de cada uno de los dos soportes (Capítulo 4, Tabla 4.2.). En el caso de la alúmina Spheralite, son partículas de unos $9 \mu\text{m}$ de diámetro promedio, mientras que para el AC_{70} son de unos $12 \mu\text{m}$. Se sabe que el tamaño de las partículas del sólido en suspensión determina en gran medida la viscosidad y la estabilidad de la suspensión [64, 74]. Cuanto mayores son las partículas en suspensión, menores son la viscosidad y la estabilidad de la suspensión, debido a que hay menos interacciones entre las partículas y se favorece así la precipitación de las mismas. En cualquier caso, los valores de viscosidad y los tamaños de partículas utilizados entran dentro del intervalo de estabilidad recomendado para su uso en recubrimientos adherentes [34, 73, 75].

Otro aspecto observado en la Figura 5.2 es la mayor carga por recubrimiento para los monolitos de aluminio que para los de Fecralloy®. Esto

hace que el número de recubrimientos para alcanzar una determinada masa sea menor en aluminio que en Fecralloy®. Los análisis por fisorción de los sustratos sin recubrir muestran superficies de unos 6 m²/monolito de aluminio, mientras que para el Fecralloy® son menores de 1 m²/monolito. Esto puede justificar la mayor carga por recubrimiento observada en los monolitos de aluminio.

— Caracterización de los catalizadores estructurados

La estructuración en capas superpuestas podría dar lugar a algún cambio en la textura del catalizador, por lo que es necesario comprobarlo una vez depositado sobre los monolitos. Como se puede ver en las Tablas 5.5 y 5.6 la textura de los catalizadores es esencialmente la misma para todas las densidades de celda y masas depositadas sobre monolitos de Fecralloy®. Se pueden observar pequeñas diferencias en los valores obtenidos en fisorción de N₂. Sin embargo estas diferencias no son significativas, por lo que se puede decir que el catalizador estructurado mantiene la textura al aumentar el espesor de capa. Por otra parte, los valores texturales que se obtienen al recubrir los monolitos de aluminio (no mostrados) son similares a los que se obtienen con Fecralloy® por lo que también se puede decir que los sustratos metálicos utilizados no influyen en la textura de los catalizadores soportados.

Por otra parte, tanto los valores de sus propiedades texturales como la forma de las distribuciones de tamaño de poros son similares entre cada catalizador estructurado y su correspondiente catalizador en polvo (Figuras 5.16 y 5.17). En el caso del Co-Re/Spheralite los valores del polvo y el estructurado son prácticamente idénticos tanto por fisorción de N₂ como por porosimetría de mercurio. Sin embargo, para el Co-Re/AC₇₀ estructurado se observa por porosimetría de mercurio un pico entre 100 y 1000 nm que no está presente en el catalizador en polvo (Figura 5.17). Esto puede ser la causa de que se obtenga un volumen de intrusión y macroporoso mayor para este catalizador estructurado que en polvo (Tabla 5.6). La justificación puede estar relacionada con la formación de las capas del recubrimiento. Al analizar en el porosímetro los catalizadores en polvo, puesto que están tamizados a un diámetro por debajo de 63 μm, el espacio entre partículas del lecho es similar para ambos, y aparece a diámetros por encima de los 1000 nm. Por lo tanto, sale del rango tenido en cuenta para el volumen de intrusión de los catalizadores en polvo (5 – 1000 nm, ver Capítulo 3). Por el contrario, en los

catalizadores estructurados, al formarse las capas a partir de agregados en suspensión del orden de las 10 μm , el espacio entre ellas puede ser inferior a 1000 nm y por tanto, queda en este caso dentro del contabilizado como volumen de intrusión o macroporoso. Por otra parte, el catalizador de Co-Re/Spheralite en polvo no presenta gran volumen macroporoso. Debido a un menor tamaño promedio de sus partículas en suspensión con respecto a las del Co-Re/ AC_{70} , las capas formadas por el primero son muy compactas y el espacio interparticular en ellas es menor, por lo que puede justificar que no se observe un gran aumento del volumen macroporoso, ni de intrusión, con respecto al observado en el catalizador en polvo (Tabla 5.6), al contrario que con el Co-Re/ AC_{70} .

Relacionado con lo anterior, es necesario determinar la porosidad y la densidad de la capa catalítica para poder estimar su espesor en función de la masa depositada. Cuando se utilizan partículas con una importante meso-macroporosidad, la densidad aparente y el espesor van a depender enormemente de la fracción hueca formada en la capa.

La densidad aparente de la capa catalítica se determinó mediante la preparación de pastillas a partir de las suspensiones de ambos catalizadores (ver Capítulo 2). Por otro lado, el análisis de las pastillas en el porosímetro dio lugar a los mismos resultados que al introducir monolitos recubiertos con cada uno de los catalizadores. Estos resultados son los que aparecen en la Tabla 5.4. La presencia de una mayor macroporosidad en el catalizador de Co-Re/ AC_{70} , respecto a la del Co-Re/Spheralite, hace que la densidad aparente de la primera sea menor que la de la segunda (apartado 5.5.1). Como se ha visto, la densidad aparente del catalizador de Co-Re/Spheralite es de 1,47 g/cm^3 y la del Co-Re/ AC_{70} es de 0,49 g/cm^3 . Recientemente Becker y cols. [76] prepararon catalizadores de Co-Re/ Al_2O_3 con y sin macroporos de transporte para estudiar su comportamiento en la SFT. Estos autores utilizan un recubrimiento con difusor (*spray*) lo que requiere tamaños de partícula muy pequeños (5 μm). De esta manera consiguen densidades aparentes de 1,5 g/cm^3 para catalizadores sin macroporos y de 1 g/cm^3 para las que contienen macroporos de transporte. La densidad aparente del Co-Re/ AC_{70} es menor que la conseguida por Becker y cols., lo que indica la formación de una porosidad muy abierta en este catalizador.

Finalmente, los resultados de quimisorción de H_2 (Tabla 5.7) indican que los catalizadores estructurados conservan la misma dispersión y porcentaje de

reducción que el catalizador en polvo. Por tanto, las posibles diferencias observadas en reacción no pueden deberse ni a cambios en la superficie activa del catalizador, ni a un diferente grado de reducción con respecto al catalizador en polvo.

b) Resultados catalíticos en la SFT

— Efecto del espesor de capa

Es necesario conocer el espesor de la capa de recubrimiento para poder comparar los resultados a igualdad de longitud o camino difusional, al igual que se hizo utilizando el mismo tamaño de partícula en los catalizadores en polvo.

De las ecuaciones A2.16 y A2.17 del Anexo 1 se deduce a igualdad de camino difusional entre una partícula esférica y una capa plana de recubrimiento, el $R_p = 3 \cdot \delta$. Si se supone que las limitaciones difusionales comienzan a ser importantes en catalizadores en polvo a partir de diámetros entre 100 – 300 μm [3], eso supone espesores de capa de entre 17 – 50 μm .

Aunque en el apartado 5.7.1 se ha analizado el efecto del espesor de capa sobre la selectividad de los catalizadores con el catalizador de Co-Re/Spheralite, este efecto es visible también para el Co-Re/ AC_{70} , tanto si se deposita sobre Fecralloy[®] como si se hace sobre aluminio. La diferencia entre ellos se debe a otras variables (porosidad y conductividad efectiva) pero la tendencia general es la misma en todos los casos: la selectividad a CH_4 aumenta y la $S_{\text{C}_{5+}}$ disminuye al aumentar el espesor de capa. Esto concuerda con los resultados obtenidos por la mayoría de autores [12, 72, 77]. Concuerda también con lo visto en el catalizador en polvo cuando aumenta el tamaño de partícula de catalizador y se debe al aumento del camino difusional.

Los resultados obtenidos con catalizadores estructurados muestran que usando monolitos de Fecralloy[®] existe un límite de operabilidad (espesor de capa) para cada uno de los catalizadores (50 μm para el Co-Re/Spheralite y 90 μm para el Co-Re/ AC_{70}) para una velocidad espacial de 6 $\text{LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ (Figura 5.30 a). Por encima de ese espesor, la selectividad a metano asciende rápidamente e incluso hace imposible operar con masas mayores de 1500 mg (Figura 5.23). En estos casos en los que se producen disparos térmicos con

espesores de capa elevados, la temperatura de reacción supera los 300 °C y únicamente se producen CH₄ (75 %) y CO₂ (25%) junto con agua, debido a que se favorece la reacción de metanación frente al resto de reacciones.

— Efecto de la conductividad efectiva del monolito

El principal problema de operación de la SFT es la dificultad para eliminar la gran cantidad de calor generado durante el proceso, debido a su elevada exotermicidad. Los sistemas monolíticos proporcionan una mayor superficie de contacto (y por tanto, de transmisión de calor) entre el catalizador y las paredes del reactor, a través del sustrato utilizado. Uno de los problemas que presentaban los monolitos de cordierita al utilizarse en la SFT eran los grandes perfiles de temperatura que se obtenían en su interior, debido a su baja conductividad térmica [22]. Los trabajos del grupo de Tronconi [18, 22, 26] demostraron que la eficacia de transmisión de calor radial podía aumentarse en gran medida al utilizar sustratos altamente conductores, como los monolitos de aluminio, para reacciones con gran intercambio de calor. Además también indican que la conductividad térmica del monolito aumenta al disminuir la fracción hueca del sustrato, es decir, al aumentar la densidad de celda.

Como se ha visto en el apartado 5.7.2 y posteriores, el efecto del sustrato es marcadamente notable sobre los valores de selectividad obtenidos. Al utilizar aluminio, los perfiles radiales y longitudinales en el interior del monolito son prácticamente planos en todos los casos, independientemente del catalizador, la densidad de celda, la masa depositada o las condiciones de operación. El único perfil radial medible se debe a la resistencia a la transmisión de calor que supone la pared del reactor (Hastelloy[®]), que tiene una conductividad intrínseca igual o menor (11 - 14 W/m · K) que los monolitos de aluminio (Tablas 5.9 y 5.10). Esto fue observado también por Visconti y cols. [22] al utilizar monolitos de aluminio con canales de sección cuadrada para la SFT.

Al usar un sustrato más conductor, como el aluminio ($k_s = 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), el límite de operabilidad que se observa en Fecralloy[®] ($k_s = 12 - 14 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) desaparece. Todas las reacciones se controlaron perfectamente y sin ningún disparo térmico. Sin embargo, a pesar de que el aluminio permite trabajar prácticamente a cualquier espesor de capa, el efecto de las limitaciones difusionales no se elimina, ya que la selectividad a metano aumenta linealmente

conforme aumenta el espesor de capa (Figura 5.30). Además, los gradientes de temperatura radiales también aumentan al aumentar la capa de catalizador depositada (Figura 5.29). En el caso del catalizador MFecR4-SP-2000 se observa un gradiente radial de 30 °C, que en caso de utilizar aluminio se reduce a 3 °C. Por otro lado, en el caso del MFecR4-AC₇₀-2000, el gradiente radial es de 40 °C y para el MAIR4-AC₇₀-2000 es de 5 °C. Esta diferencia posiblemente se deba a que en los monolitos de Co-Re/AC₇₀ con 2000 mg el espesor de capa es mayor que en los de Co-Re/Spheralite con la misma masa depositada, lo que da lugar a un mayor gradiente de temperatura radial.

De los resultados obtenidos con monolitos de tipo R4 de Fecralloy® se entiende que a partir del momento en que se supera el espesor de capa límite, los valores de selectividad son resultado conjunto de las limitaciones en la transferencia de materia y de calor. Eliminando de manera efectiva el calor de reacción, como con los monolitos de aluminio, se consigue que la selectividad únicamente dependa del espesor de capa y de las condiciones de operación (Figuras 5.31 a y b).

Lo anterior está de acuerdo con las conductividades efectivas calculadas a partir del modelo de Groppi y cols. [32]. Las conductividades efectivas axiales y radiales para monolitos de aluminio son de un orden de magnitud superiores a las de los monolitos de Fecralloy® (Tablas 5.9 y 5.10). Esto permite una mejor evacuación del calor de reacción por conducción y por tanto, un control muy preciso de la temperatura de reacción en todos los puntos del monolito. A su vez, permite trabajar con mayores masas depositadas sin que se disparen los valores de selectividad, lo que facilita la intensificación del proceso. Se observa que las conductividades efectivas axiales son siempre mayores que las radiales, hecho que se puede deberse a la eliminación axial de calor por el flujo convectivo de los gases de reacción y por el calor evacuado en los líquidos producidos [11]. Por otro lado, también se observa que la conductividad efectiva es mayor en los monolitos de mayor densidad de celda (R1) que en los de tipo R4. Esto hace que para los catalizadores depositados en monolitos de tipo R1 no se observen diferencias significativas en su comportamiento catalítico, independientemente del catalizador depositado o la aleación utilizada. También se ha podido observar que, a pesar de que se introdujo la correlación de Liu y cols. [71] para estimar la conductividad de la capa de catalizador en función de su porosidad, no se observan diferencias significativas de conductividad entre ambos catalizadores.

Por otro lado, los valores de conductividad efectiva obtenidos son inferiores que los presentados por Visconti y cols. [22] para monolitos de aluminio extruido de 27 y 100 cpsi (48 – 58 W/m · K) utilizados para la SFT. La diferencia se debe principalmente a que la conexión entre las paredes de los monolitos extruidos es mejor, al formar un único bloque compacto. En el caso de los monolitos formados por placas lisas y onduladas el contacto entre celdas se limita al contacto entre la arista superior de las placas onduladas y las placas lisas, que supone una peor interconexión global entre celdas. No obstante, hay que decir que los valores de conductividad efectiva dependen enormemente de las condiciones de operación, por lo que las comparaciones deberían hacerse siempre en las mismas condiciones.

Todo esto deja ver la importancia del sustrato, ya que un monolito altamente conductor permite trabajar prácticamente en condiciones isoterma y por tanto, puede predecirse mejor su comportamiento u obtenerse datos más precisos para elaborar modelos de comportamiento en reactores estructurados.

— Efecto de la porosidad de la capa catalítica

Además del espesor de la capa de catalizador, la porosidad de la misma también parece influir en la selectividad obtenida en la SFT y en el valor de lo que se ha denominado el espesor límite. Al observar la evolución de las selectividades de ambos catalizadores en Fecralloy[®] se aprecia que la porosidad tiene un efecto inmediato si se comparan recubrimientos del mismo espesor (Figura 5.30 a). Como se puede ver en la Figura 5.30, a partir de 50 μm el metano se dispara para el Co-Re/Spheralite. Sin embargo, con el Co-Re/AC70 se puede llegar hasta 90 μm manteniendo el mismo nivel de selectividad a metano. Por lo tanto, la introducción de poros de transporte y la formación, como consecuencia, de una capa catalítica más porosa reduce los efectos de las limitaciones difusionales. Sin embargo, esta mejora sólo se observa para capas por encima de 50 μm de espesor, mientras que por debajo no se observa diferencia entre los catalizadores, independientemente de la porosidad de la capa, de la aleación utilizada y de la densidad de celda. Los trabajos de Hilmen y cols. [77], Kapteijn y cols. [72] y Guettel y cols. [12] muestran que las limitaciones difusionales en sistemas estructurados aparecen a partir de espesores de 50 μm. Sin embargo, aquí se ha visto que esto sólo se cumple para capas compactas, como la del Co-Re/Spheralite, que es de textura similar a la utilizada por estos autores. Cuando la capa de catalizador

presenta una mayor porosidad, el espesor límite depende del porcentaje de macroporos (fracción hueca) y de las condiciones de operación. Esta idea fue sugerida también por el grupo de Turek [78]. Estos autores indican que para cada fracción hueca, la capa porosa muestra un máximo de eficiencia, determinada por la capacidad de mantener altos niveles de conversión y selectividad a C_{5+} conforme aumenta su espesor. Según los autores, pasado el máximo de eficiencia, el espesor de la capa predomina y la porosidad no es capaz de reducir las limitaciones difusionales, por lo que la eficiencia de la capa disminuye. Este efecto únicamente se aprecia entre capas de 50 – 150 μm , por encima de 150 μm los resultados son similares con o sin poros de transporte [76].

En el caso de los monolitos de tipo R4 de aluminio (Figura 5.30 b) no se puede establecer una estricta comparación entre los dos catalizadores ya que sólo coinciden en un espesor de capa (90 μm). Para este espesor, se puede ver que el catalizador de Co-Re/ A_{C70} muestra menor valor de selectividad a metano que el Co-Re/Spheralite.

— Efecto de la velocidad espacial

Las condiciones de operación influyen también en los resultados de conversión y selectividad en la SFT. Se sabe que, al igual que en otros procesos, velocidades espaciales menores permiten alcanzar conversiones más elevadas debido a que se aumenta el tiempo de contacto de los gases alimentados y el catalizador sólido. En todos los casos, al disminuir la velocidad espacial la conversión aumentó aproximadamente desde valores de un 10 % hasta aproximadamente un 20 %.

Por otro lado, en la Figura 5.31 se puede ver el efecto general de una menor velocidad espacial en la selectividad de los catalizadores estructurados. Los valores de $S_{C_{5+}}$ aumentan y la S_{CH_4} disminuye al reducir la velocidad espacial de 6 a 3 $\text{LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. Lo más interesante es que se observa, por un lado, un aumento del espesor límite en los monolitos de Fecralloy® y Co-Re/ A_{C70} y por otro, una gran disminución de la selectividad a metano en el catalizador MAIR4- A_{C70} -2000. Esto parece indicar que cuando se reduce la velocidad lineal del gas se consigue una mayor eficiencia de la capa más porosa, mientras que apenas se observan cambios si la capa es compacta. Además, cuando se utilizan monolitos de Fecralloy® con el catalizador de Co-Re/ A_{C70} y una

velocidad espacial de $3 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ se puede trabajar hasta espesores de $100 \mu\text{m}$ sin un aumento significativo de la selectividad a metano, a diferencia de los $90 \mu\text{m}$ como límite para $6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ con el mismo catalizador. En cuanto a la selectividad a metano del catalizador MAIR4-AC70-2000, pasa de un 35 % a un 25 % al reducir a la mitad la velocidad espacial.

La dependencia de la selectividad con la velocidad espacial ha sido observada por muchos otros autores. Normalmente, se relaciona el nivel de conversión (proporcional al tiempo de contacto) con la selectividad a metano. La mayoría de autores coincide en que la reducción de la velocidad espacial produce un aumento de la conversión y disminuye la selectividad a metano, incluso para diferentes tipos de reactores [79-84]. Este hecho parece ser aún más marcado cuanto mayor es la temperatura de reacción [85]. Los estudios realizados durante las últimas décadas parecen indicar que la presencia de agua en el reactor y la posibilidad de una doble vía (metanación directa o hidrogenación de intermedios $-\text{CH}_2-$) para la formación del metano, pueden ser los causantes de este efecto. Iglesia ya hablaba de un efecto catalítico del agua hasta ciertos valores de conversión [3]. Según Yang y cols. [86] estudios cinéticos llevados a cabo con isótopos (SSITKA, *Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*) demuestran el efecto inhibitor del O^* procedente del H_2O presente en los centros activos de Co, impidiendo la adsorción del H_2 . Esto supone una menor relación H_2/CO en dichos centros, inhibiendo la formación de metano vía síntesis directa, reduciéndose por tanto la formación global del mismo. Este efecto parece ser mayor cuanto mayor es la presión parcial del agua formada, es decir, al aumentar la conversión. Según estos autores, este comportamiento se produce hasta un nivel de conversión cercano al 70 - 80 %, por encima, no se observa cambio en la selectividad. Sin embargo, se sabe que las altas temperaturas favorecen la formación de metano, como se ha visto al producirse disparos térmicos. Otros autores argumentan que con una alta presión parcial de agua se inhiben las reacciones secundarias de las α -olefinas ligeras (hidrogenación), pero su readsorción da lugar a cadenas más largas, disminuyendo la selectividad a metano [87].

— Efecto de la temperatura de reacción

En la Figura 5.32 se puede ver como todos los catalizadores aumentan su conversión al aumentar la temperatura de reacción. Eso se debe a un aumento de la velocidad de reacción con la temperatura. Por otro lado, al aumentar la

temperatura, la selectividad a metano aumenta ligeramente y la selectividad a productos más pesados disminuye. Esto ha sido observado por Dry y cols. [88].

Por otro lado, se puede ver (Figura 5.32) que los valores de α para el MFecR4-AC70-1500 son mayores para todas las temperaturas que para el MFecR4-SP-1500. Si se tiene en cuenta que el primero tiene mayor espesor de capa (100 μm) que el segundo (67 μm), esto justifica de nuevo, que la presencia de una capa más porosa permite conseguir mejores resultados de selectividad.

Por último, utilizando el mayor espesor de capa conseguido con el catalizador de Co-Re/Spheralite (90 μm) y un monolito altamente conductor, como en el caso del MAIR4-SP-2000, se observa que se puede trabajar en un rango de temperaturas entre 220 °C y 250 °C prácticamente sin cambio en el valor de las selectividades. La relativamente baja dependencia de las selectividades con la temperatura ha sido observada por Visconti y cols. [22] en monolitos extruidos de aluminio y es muy interesante de cara a la intensificación del proceso.

— Intensificación del proceso

La aplicación de los sistemas estructurados en la SFT partió de la idea de mejorar el comportamiento de los lechos fijos. Está demostrado que los sistemas monolíticos y de microcanales permiten una mejor transferencia de materia y de calor y además, reducen considerablemente la pérdida de carga a su través al mostrar una elevada fracción hueca en sus canales. En el caso de reacciones altamente exotérmicas es esencial un exhaustivo control de la temperatura y la correcta eliminación del calor generado, para así evitar puntos calientes y problemas de seguridad. En el caso de los reactores de microcanales este aspecto puede ser menos crítico ya que se puede controlar la temperatura del bloque mediante el flujo de refrigerante. Sin embargo, para los monolitos se necesitan materiales de construcción con una alta conductividad térmica, como se ha demostrado en los apartados anteriores. El problema es que, si para evitar problemas de difusionales, las capas de catalizador deben ser de menos de 50 μm , esto en cierta medida limita la carga volumétrica del reactor, uno de los problemas que normalmente se asocia a los sistemas estructurados.

Por otro lado, los resultados catalíticos aquí mostrados indican que la presencia de macroporos de transporte permite reducir las limitaciones difusionales y mantener valores aceptables de selectividad a metano utilizando espesores de capa mayores que las conseguidas con Co-Re/Spheralite. Sin embargo, debido a la menor densidad aparente del Co-Re/AC₇₀, la carga volumétrica depositada para un mismo espesor de capa es menor en éste que para el Co-Re/Spheralite. Si se comparan los resultados catalíticos por unidad de carga superficial (Figura 5.33) se puede ver que no hay prácticamente diferencia entre usar Co-Re/Spheralite o Co-Re/AC₇₀ sobre monolitos de Fecralloy®. La máxima carga superficial sobre monolitos de Fecralloy® parece estar en torno a los 7 mg_{cat}/cm² de monolito, mientras que usando un sustrato más conductor como el aluminio, se puede llegar a incorporar al sustrato unos 13 mg_{cat}/cm² sin un aumento muy acusado de la selectividad a metano ni disparos térmicos. De hecho, el comportamiento de ambos catalizadores es muy similar en aluminio para una velocidad espacial de 3 LN/g_{cat} · h, por lo que no se justificaría el uso de un soporte con macroporos de transporte porque el comportamiento no es mejor que el conseguido con una capa más compacta de un catalizador sin estos macroporos. Sin embargo, sí que es indiscutible el efecto beneficioso del uso de un sustrato más conductor como es el aluminio. Estos resultados están de acuerdo con la propuesta del grupo de Tronconi [22, 26].

Además se ha visto que al disminuir la velocidad espacial (Figura 5.31) se puede reducir la selectividad a metano a la vez que se aumenta la conversión, debido a un mayor tiempo de contacto entre el gas y el catalizador. Esto hace que se obtengan producciones mayores con una menor velocidad espacial (Tabla 5.11). Sin embargo, al reducir la velocidad espacial disminuyendo el caudal de alimentación, el aumento de productividad no es lineal, ya que se convierten menos moles de CO por unidad de tiempo. En cualquier caso, se puede ver que el catalizador que permite una mayor producción por unidad de tiempo y volumen es el MAIR4-SP-2000, obteniéndose unos 35 kg_{HC}/ m³ · h de monolito. Este valor está dentro del rango habitualmente observado para sistemas equivalentes (Tabla 5.12).

Por otro lado, en la Figura 5.32 se ha visto que con el catalizador MAIR4-SP-2000 se puede llegar a trabajar con temperaturas de hasta 250 °C sin un aumento significativo de la selectividad a metano. Esto se debe a que la alta conductividad efectiva conseguida con aluminio permite reducir los perfiles de temperatura internos del monolito y el conjunto trabaja a una temperatura uniforme, eliminando de forma efectiva el calor generado. Esto implica dos

aspectos. El primero es que demuestra que para el control de la selectividad en los reactores monolíticos es casi más importante la correcta transmisión de calor que la difusión a través de la capa catalítica. El segundo es que se puede alcanzar una productividad de unos $100 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ en estos monolitos si se trabaja a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 5.11). Este valor es de los más altos observados en sistemas monolíticos para la SFT en condiciones similares (Tabla 5.12).

A pesar de que los sistemas monolíticos o de microcanales permiten reducir los problemas de transporte en la SFT, generalmente las productividades por unidad de volumen de reactor obtenidas no son muy altas. Esto se debe a la baja carga volumétrica que suelen mostrar, al menos, cuando están formados por capas finas de catalizador de menos de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, aquí se ha demostrado que con un sustrato altamente conductor, como el aluminio, se pueden conseguir productividades superiores a las habituales utilizando espesores de capa del orden de $90 \text{ }\mu\text{m}$, sin que por ello disminuya el valor de α observado. Esto deja todavía camino para un futuro estudio, en el que se analice cuál es la máxima capacidad de los sistemas monolíticos con elevada conductividad térmica.

Por último, actualmente se observa una tendencia a rellenar los sistemas estructurados altamente conductores (monolitos de aluminio o reactores de microcanales) con catalizador en polvo (Tabla 5.12). De esta forma se aprovecha la buena transmisión de calor de estos sistemas y se consigue una mayor productividad ($\sim 1600 - 3800 \text{ kg}_{\text{HC}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$), al conseguir aumentar la carga volumétrica de catalizador. Estos sistemas, junto con los altamente compactos son los que mayores productividades volumétricas consiguen dentro de los sistemas estructurados.

5.9. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados mostrados en el presente capítulo son las siguientes:

- La estructuración de los catalizadores mediante recubrimientos por inmersión permite mantener la textura de los catalizadores en polvo. La masa depositada y la densidad de celda no afectan a la textura del catalizador estructurado. Sin embargo, la relación sección del canal/espesor de capa, determina la fracción hueca del monolito recubierto y puede afectar considerablemente tanto al proceso de recubrimiento como a su comportamiento en reacción.
- La selectividad a metano aumenta y la conversión de CO disminuye al aumentar el espesor de capa en todos los casos. En caso de utilizar un sustrato altamente conductor, el aumento es lineal. Si se utiliza un sustrato menos conductor, se alcanza un espesor límite para operar con seguridad con el catalizador estructurado. Por encima de ese límite se producen disparos térmicos. Por otro lado, al disminuir la velocidad espacial aumenta significativamente la conversión y disminuye la selectividad a metano.
- Por debajo de un espesor de capa 50 μm , no se observa ninguna diferencia al usar un catalizador con o sin macroporos de transporte. Por encima de 50 μm , la selectividad a metano del catalizador sin poros de transporte se dispara, mientras que con la presencia de éstos se permite mantener el nivel de selectividad a metano hasta valores de 90 -100 μm de espesor, según la velocidad espacial utilizada.
- Para una misma carga volumétrica no hay diferencias significativas entre la capa compacta y la más porosa usadas. Sin embargo, el uso de un sustrato altamente conductor permite trabajar con mayores espesores de capa, cargas superficiales y volumétricas sin problemas de operación y con valores aceptables de selectividad a metano. Además permite obtener mayores valores de producción por unidad de volumen de reactor y trabajar a temperaturas mayores, intensificando el proceso. Por lo que se puede decir que en un catalizador estructurado para la SFT es más importante el fenómeno de la transmisión de calor que los propios efectos difusionales a través de la capa de catalizador.

5.10. Referencias

1. Rytter, E., Tsakoumis, N.E. y Holmen, A., *On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis*. *Catalysis Today*, 2016. 261: p. 3-16.
2. Post, M.F.M., van 't Hoog, A. C., Minderhoud, J. K., Sie, S. T., *Diffusion Limitations in Fischer-Tropsch Catalysts*. *AIChE Journal*, 1989. 35 (7): p. 1107.
3. Iglesia, E., *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 161: p. 59-78.
4. Steynberg A., Dry .M., *Fischer-Tropsch Technology*. *Studies in surface science and catalysis*, 2004. 152.
5. Nijemeisland, M., Dixon, A.G. y Hugh Stitt, E., *Catalyst design by CFD for heat transfer and reaction in steam reforming*. *Chemical Engineering Science*, 2004. 59 (22–23): p. 5185-5191.
6. Kolaczowski, S.T., Awdry, S., Smith, T., Thomas, D. y cols., *Potential for metal foams to act as structured catalyst supports in fixed-bed reactors*. *Catalysis Today*, 2016. 273: p. 221-233.
7. Guettel, R. y Turek, T., *Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study*. *Chemical Engineering Science*, 2009. 64 (5): p. 955-964.
8. Kunii, D. y Furusawa, T., *Prediction of hot-spot location in catalytic fixed-bed reactors*. *The Chemical Engineering Journal*, 1972. 4 (3): p. 268-281.
9. Cao, C., Hu, J., Li, S., Wilcox, W. y cols., *Intensified Fischer–Tropsch synthesis process with microchannel catalytic reactors*. *Catalysis Today*, 2009. 140 (3–4): p. 149-156.

10. Hilmen, A.M., Bergene, E., Lindvag, O.A., Schanke, D. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts with oil circulation*. *Catalysis Today*, 2005. 105 (3-4): p. 357-361.
11. de Deugd, R.M., Kapteijn, F. y Moulijn, J.A., *Using monolithic catalysts for highly selective Fischer–Tropsch synthesis*. *Catalysis Today*, 2003. 79-80: p. 495-501.
12. Guettel, R., Knochen, J., Kunz, U., Kassing, M. y cols., *Preparation and Catalytic Evaluation of Cobalt-Based Monolithic and Powder Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. 47 (17): p. 6589-6597.
13. de Deugd, R.M., Chougule, R.B., Kreutzer, M.T., Meeuse, F.M. y cols., *Is a monolithic loop reactor a viable option for Fischer–Tropsch synthesis?* *Chemical Engineering Science*, 2003. 58 (3–6): p. 583-591.
14. de Deugd, R.M., Kapteijn, F. y Moulijn, J.A., *Trends in Fischer–Tropsch Reactor Technology—Opportunities for Structured Reactors*. *Topics in Catalysis*, 2003. 26 (1): p. 29-39.
15. Kreutzer, M.T., Du, P., Heiszwolf, J.J., Kapteijn, F. y cols., *Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors*. *Chemical Engineering Science*, 2001. 56 (21–22): p. 6015-6023.
16. Groppi, G. y Tronconi, E., *Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes*. *Catalysis Today*, 2005. 105 (3–4): p. 297-304.
17. Groppi, G., Tronconi, E., Cortelli, C., y Leanza, R., *Conductive Monolithic Catalysts: Development and Industrial Pilot Tests for the Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51 (22): p. 7590-7596.
18. Visconti, C.G., Groppi, G. y Tronconi, E., *Accurate prediction of the effective radial conductivity of highly conductive honeycomb monoliths with square channels*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 223: p. 224-230.

19. Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G.E. y Charng, T., *Modelling of heat transfer in non-adiabatic monolith reactors and experimental comparisons of metal monoliths with packed beds*. Chemical Engineering Science, 1986. 41 (5): p. 1203-1212.
20. Cybulski, A. y Moulijn, J.A., *Modelling of heat transfer in metallic monoliths consisting of sinusoidal cells*. Chemical Engineering Science, 1994. 49 (1): p. 19-27.
21. Visconti, C.G., Tronconi, E., Lietti, L., Groppi, G. y cols., *An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports*. Applied Catalysis A: General, 2009. 370 (1–2): p. 93-101.
22. Visconti, C.G., Tronconi, E., Groppi, G., Lietti, L. y cols., *Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors*. Chemical Engineering Journal, 2011. 171 (3): p. 1294-1307.
23. Visconti, C.G., Groppi, G. y Tronconi, E., *Highly conductive “packed foams”: A new concept for the intensification of strongly endo- and exothermic catalytic processes in compact tubular reactors*. Catalysis Today, 2016. 273: p. 178-186.
24. Razza, S., Heidig, T., Bianchi, E., Groppi, G. y cols., *Heat transfer performance of structured catalytic reactors packed with metal foam supports: Influence of wall coupling*. Catalysis Today, 2016. 273: p. 187-195.
25. Montebelli, A., Visconti, C.G., Groppi, G., Tronconi, E. y cols., *Optimization of compact multitubular fixed-bed reactors for the methanol synthesis loaded with highly conductive structured catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2014. 255: p. 257-265.
26. Tronconi, E., Groppi, G. y Visconti, C.G., *Structured catalysts for non-adiabatic applications*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2014. 5: p. 55-67.
27. Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C.G., Groppi, G. y cols., *An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-*

- /endo-thermic catalytic processes in tubular reactors*. Chemical Engineering Journal, 2012. 198–199: p. 512-528.
28. Giani, L., Groppi, G. y Tronconi, E., *Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44 (14): p. 4993-5002.
 29. Giani, L., Groppi, G. y Tronconi, E., *Heat Transfer Characterization of Metallic Foams*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44 (24): p. 9078-9085.
 30. Carmello, D., Marsella, A., Forzatti, P., Tronconi, E. y cols., *Patente. Metallic monolith catalyst support for selective gas phase reactions in tubular fixed bed reactors*. 2010.
 31. Iovane, M., Zennaro, R., Forzatti, P., Groppi, G. y cols., *Patente. Reactor for exothermic or endothermic catalytic reactions*. 2012.
 32. Groppi, G. y Tronconi, E., *Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange*. Chemical Engineering Science, 2000. 55 (12): p. 2161-2171.
 33. Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C.G., Groppi, G. y cols., *Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient*. Catalysis Today, 2013. 216: p. 121-134.
 34. Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis in microchannels*. Chemical Engineering Journal, 2011. 167 (2-3): p. 536-544.
 35. Park, J.C., Roh, N.S., Chun, D.H., Jung, H. y cols., *Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer–Tropsch synthesis*. Fuel Processing Technology, 2014. 119: p. 60-66.
 36. Hilmen, A.M., Bergene, E., Lindvg, O.A., Schanke, D. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts*. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000, Elsevier. p. 1163-1168.

37. Delparish, A. y Avci, A.K., *Intensified catalytic reactors for Fischer-Tropsch synthesis and for reforming of renewable fuels to hydrogen and synthesis gas*. Fuel Processing Technology, 2016. 151: p. 72-100.
38. Montebelli, A., Visconti, C.G., Groppi, G., Tronconi, E. y cols., *Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates*. Catalysis Science & Technology, 2014. 4 (9): p. 2846-2870.
39. Waewsak, J., O-Thong, S., Sungkharak, K., Jermkwan, N. y cols., *2015 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies Design Equations for Catalytic Microchannel Reactors: Fischer-Tropsch Synthesis*. Energy Procedia, 2015. 79: p. 772-777.
40. Park, S., Jung, I., Lee, U., Na, J. y cols., *Design and modeling of large-scale cross-current multichannel Fischer-Tropsch reactor using channel decomposition and cell-coupling method*. Chemical Engineering Science, 2015. 134: p. 448-456.
41. Myrstad, R., Eri, S., Pfeifer, P., Rytter, E. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor*. Catalysis Today, 2009. 147, Supplement: p. S301-S304.
42. Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis in microchannels*. Chemical Engineering Journal, 2011. 167 (2-3): p. 536-544.
43. Yan, J., Lee, D.J., Chou, S.K., Desideri, U. y cols., *International Conference on Applied Energy, ICAE2014 An Experimental Study on a Microchannel Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis*. Energy Procedia, 2014. 61: p. 1394-1397.
44. Guillou, L., Paul, S. y Le Courtois, V., *Investigation of H₂ staging effects on CO conversion and product distribution for Fischer-Tropsch synthesis in a structured microchannel reactor*. Chemical Engineering Journal, 2008. 136 (1): p. 66-76.
45. Yu, L., Nassar, R., Fang, J., Kuila, D. y cols., *Investigation of a novel microreactor for enhancing mixing and conversion*. Chemical Engineering Communications, 2008. 195 (7): p. 745-757.

46. Robota, H.J., Richard, L.A., Deshmukh, S., LeViness, S. y cols., *High Activity and Selective Fischer–Tropsch Catalysts for Use in a Microchannel Reactor*. *Catalysis Surveys from Asia*, 2014. 18 (4): p. 177-182.
47. Khassin, A.A., Yurieva, T.M., Sipatrov, A.G., Kirillov, V.A. y cols., *Fischer–Tropsch synthesis using a porous catalyst packing: experimental evidence of an efficient use of permeable composite monoliths as a novel type of the Fischer–Tropsch synthesis catalyst*. *Catalysis Today*, 2003. 79–80: p. 465-470.
48. Zarubova, S., Rane, S., Yang, J., Yu, Y. y cols., *Fischer–Tropsch Synthesis on Hierarchically Structured Cobalt Nanoparticle/Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composites*. *ChemSusChem*, 2011. 4 (7): p. 935-942.
49. Holmen, A., Venvik, H.J., Myrstad, R., Zhu, J. y cols., *Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis*. *Catalysis Today*, 2013. 216: p. 150-157.
50. Cheng, X., Yang, H. y Tatarchuk, B.J., *Microfibrous entrapped hybrid iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. *Catalysis Today*, 2016. 273: p. 62-71.
51. Lu, H., Zhou, Y., Huang, H., Zhang, B. y cols., *In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion*. *Journal of Rare Earths*, 2011. 29 (9): p. 855-860.
52. Colman-Lerner, E., Peluso, M.A., Sambeth, J., y Thomas, H., *Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal*. *Journal of Rare Earths*, 2016. 34 (7): p. 675-682.
53. Avila, P., Montes, M. y Miró, E.E., *Monolithic reactors for environmental applications*. *Chemical Engineering Journal*, 2005. 109 (1-3): p. 11-36.
54. Meille, V., *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 315: p. 1-17.

55. Chapman, L.R., Patente norteamericana. US 4318828 A. *Enhanced oxide whisker growth on cold-rolled aluminum-containing stainless steel foil*. 1982.
56. Valentini, M., Groppi, G., Cristiani, C., Levi, M. y cols., *The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts*. *Catalysis Today*, 2001. 69 (1-4): p. 307-314.
57. Cui, T., Fang, J., Zheng, A., Jones, F. y cols., *Fabrication of microreactors for dehydrogenation of cyclohexane to benzene*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. 71 (3): p. 228-231.
58. Sanz, O., Javier Echave, F., Sánchez, M., Monzón, A. y cols., *Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. 340 (1): p. 125-132.
59. Sanz, O., Echave, F.J., Odriozola, J.A., y Montes, M., *Aluminum Anodization in Oxalic Acid: Controlling the Texture of Al₂O₃/Al Monoliths for Catalytic Applications*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. 50 (4): p. 2117-2125.
60. Zamaro, J.M., Ulla, M.A. y Miró, E.E., *The effect of different slurry compositions and solvents upon the properties of ZSM5-washcoated cordierite honeycombs for the SCR of NO_x with methane*. *Catalysis Today*, 2005. 107-108: p. 86-93.
61. Echave, F.J., Sanz, O. y Montes, M., *Washcoating of microchannel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming*. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 474: p. 159-167.
62. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. y cols., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19 (6-7): p. 1017-1021.

63. Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A. y cols., *Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors*. Studies in surface science and catalysis. 2010, Elsevier. p. 25-33.
64. Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. y Ekonomakou, A., *The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs*. Journal of Materials Science Letters, 1999. 18 (17): p. 1421-1424.
65. Kiyokazu, Y. y Ryo, S., *Effect of surface roughening of aluminum plates on the strength of bonds formed between aluminum and polyphenylene sulfide by thermosonic bonding*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014. 61 (1): p. 012007.
66. Hufnagel W., C.P., *Manual del aluminio Vol. II (2ª Edición)*. Editorial Reverté, 1992.
67. Rhee, S.K., *Porosity—Thermal conductivity correlations for ceramic materials*. Materials Science and Engineering, 1975. 20: p. 89-93.
68. Zivcová, Z., Gregorová, E., Pabst, W., Smith, D.S. y cols., *Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29 (3): p. 347-353.
69. Smith, D.S., Alzina, A., Bourret, J., Nait-Ali, B. y cols., *Thermal conductivity of porous materials*. Journal of Materials Research, 2013. 28 (17): p. 2260-2272.
70. Loeb, A.L., *Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1954. 37 (2): p. 96-99.
71. Liu, J., Li, Y., Li, Y., Sang, S. y cols., *Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent*. Ceramics International, 2016. 42 (7): p. 8221-8228.
72. Kapteijn, F., de Deugd, R.M. y Moulijn, J.A., *Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts*. Catalysis Today, 2005. 105 (3-4): p. 350-356.

73. Almeida, L.C., Echave, F.J., Sanz, O., Centeno, M.A. y cols., *Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors*. 2010. 175: p. 25-33.
74. Agrafiotis, C. y Tsetsekou, A., *The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20 (7): p. 815-824.
75. González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Marc, J.L., Botas, J.A. y cols., *Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ Washcoated Monoliths for Automotive Emission Control*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. 42 (2): p. 311-317.
76. Becker, H., Güttel, R. y Turek, T., *Experimental evaluation of catalyst layers with bimodal pore structure for Fischer-Tropsch synthesis*. Catalysis Today, 2015.
77. Hilmen, A.M., Bergene, E., Lindvåg, O.A., Schanke, D. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials*. Catalysis Today, 2001. 69 (1-4): p. 227-232.
78. Becker, H., Güttel, R. y Turek, T., *Optimization of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis by introduction of transport pores*. Chemie-Ingenieur-Technik, 2014. 86 (4): p. 544-549.
79. Liu, W., Hu, J. y Wang, Y., *Fischer-Tropsch synthesis on ceramic monolith-structured catalysts*. Catalysis Today, 2009. 140 (3-4): p. 142-148.
80. Zhu, J., Yang, J., Lillebo, A.H., Zhu, Y. y cols., *Compact reactor for Fischer-Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability*. Catalysis Today, 2013. 215: p. 121-130.
81. Iglesia, E., Reyes, S.C. y Madon, R.J., *Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis*. Journal of Catalysis, 1991. 129 (1): p. 238-256.
82. Todic, B., Ma, W., Jacobs, G., Davis, B.H. y cols., *Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over a*

Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor. Journal of Catalysis, 2014. 311: p. 325-338.

83. Wang, Y. y Liu, W., Patente. *Structured catalyst bed and method for conversion of feed materials to chemical products and liquid fuels.* 2009.
84. Visconti, C.G., Ballova, Z., Tronconi, E., Lietti, L. y cols., *Detailed Kinetic Study and Modeling of the Fischer-Tropsch Synthesis over a State-of-the-Art Cobalt Based Catalyst.* Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis, 2009: p. 293 - 315.
85. Forzatti, P., Tronconi, E., Zennaro, R., Ballova, Z. y cols., *Detailed Kinetic Study and Modeling of the Fischer-Tropsch Synthesis over a State-of-the-Art Cobalt-Based Catalyst.* Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis. 2009, CRC Press.
86. Yang, J., Ma, W., Chen, D., Holmen, A. y cols., *Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity.* Applied Catalysis A: General, 2014. 470: p. 250-260.
87. Ma, W., Jacobs, G., Das, T.K., Masuku, C.M. y cols., *Fischer-Tropsch Synthesis: Kinetics and Water Effect on Methane Formation over 25%Co/ γ -Al₂O₃ Catalyst.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53 (6): p. 2157-2166.
88. Dry, M.E., *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000.* Catalysis Today, 2002. 71 (3-4): p. 227-241.

Capítulo 6.

Conclusiones generales

6.1. Conclusiones generales

Los principales objetivos de esta Tesis son analizar los efectos difusionales y térmicos que se producen en la SFT sobre sistemas estructurados, tratando de desarrollar propuestas para reducir los problemas de transporte que aparecen bajo condiciones habituales de operación. Las conclusiones generales se resumen a continuación.

- Preparación de los soportes

La primera parte de la Tesis se centró en la síntesis de alúminas con diferentes porosidades. Se utilizaron tres métodos de síntesis o preparación de alúminas con porosidad controlada:

- a) Síntesis con un agente plantilla: se ha observado que se puede controlar la porosidad variando la cantidad de agente plantilla usada.
- b) Método a partir de alcóxidos con defecto de disolvente: permite obtener volúmenes de poro y superficies específicas mayores que con el método del agente plantilla y permite centrar la porosidad en poros de diferente diámetro según el alcóxido utilizado.
- c) Método de preparación de alúminas modificadas mediante AGP: permite obtener alúminas con la mesoporosidad que presentan inicialmente y la macroporosidad generada en el proceso. Las alúminas preparadas por este método presentan los mayores volúmenes macroporosos de todas las alúminas no comerciales utilizadas. La macroporosidad se puede controlar variando la cantidad relativa de agente aglomerante o de AGP.

Estos métodos empleados permiten obtener porosidades a medida y controlables, centrándolas en diferentes tamaños de poro dentro del rango meso-macroporoso. Por lo tanto, según el intervalo buscado, es más útil emplear un método u otro.

- **SFT con catalizadores en polvo**

Una vez preparados los soportes, se estudió el efecto del método de preparación de catalizadores “Todo en Uno” sobre las propiedades texturales de los catalizadores. Los resultados muestran que durante el proceso de preparación de los catalizadores la meso y la macroporosidad de todos ellos se reduce debido a dos aspectos: la incorporación de las fases activas y la formulación de la suspensión (aditivos y medio de dispersión).

Los catalizadores preparados con los soportes Spheralite y AC_{70} muestran la mejor resistencia de su meso-macroporosidad a los efectos de los dos aspectos anteriores. Por el contrario, los soportes sintetizados muestran una importante reducción de su porosidad durante la preparación de los catalizadores.

Los catalizadores en polvo se ensayaron en la SFT en un lecho fijo. Los resultados obtenidos permiten concluir que de todos los parámetros estudiados el D_p es el que más influye en la actividad y selectividad de los catalizadores. La estructura meso-macroporosa del catalizador Co-Re/ AC_{70} resulta más efectiva para reducir las limitaciones difusionales que el utilizar soportes con mesoporos de gran diámetro (10 – 50 nm).

- **SFT con catalizadores estructurados**

Se estudiaron diferentes variables en la preparación de catalizadores estructurados y se comprobaron sus efectos en la SFT:

- a) Espesor de capa catalítica: se observa siempre un aumento de la selectividad a metano con el espesor de la capa catalítica para todos los casos.
- b) Efecto de la conductividad térmica efectiva: el uso de un sustrato altamente conductor permite trabajar a cualquier espesor de capa catalítica, mientras que con un sustrato con baja conductividad térmica existe un valor límite de trabajo. Por encima de este límite, la

selectividad a metano aumenta significativamente e incluso se producen disparos térmicos.

- c) Efecto de la porosidad de la capa catalítica: en situaciones de alta conductividad térmica efectiva no existe diferencias significativas entre una capa más o menos porosa. Con un sustrato poco conductor, la presencia de macroporos permite desplazar el límite de operabilidad a espesores de capa mayores.

Por último, se puede decir que la estrategia de incorporar macroporos de transporte sobre las partículas de catalizador es efectiva para reducir las limitaciones difusionales tanto en catalizadores en polvo como en estructurados. Sin embargo, debido a su mayor fracción hueca con respecto a partículas de catalizador menos porosas, esto conlleva el poder trabajar con cargas volumétricas de catalizador menores. Además, se ha visto que la transmisión de calor puede ser incluso más importante de cara a controlar los porcentajes de metano producidos. Por tanto, desde el punto de vista de la intensificación de la SFT, resulta más eficiente el uso de una capa de catalizador más compacta junto con el uso prácticamente indispensable de un sustrato altamente conductor.

Anexos

A1.1. Composición botella de calibración 11 de componentes

Tabla A1.1. Composición volumétrica de la botella de calibración utilizada.

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. Cálculo de los factores de respuesta para el TCD

Definición de factor de respuesta para un componente i:

$$F_{R_i} = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}}}{\frac{C_i}{C_{N_2}}} \quad (\text{Ec. A1.1})$$

donde:

A_i: Área de la señal del componente i en el TCD

A_{N₂}: Área de la señal del N₂ en el TCD

C_i: Concentración del componente i en la corriente de alimentación

C_{N₂}: Concentración de N₂ en la corriente de alimentación.

Para el cálculo de los factores de respuesta se utilizó el método del patrón interno, que consiste en referir la respuesta variable de los diferentes componentes de la corriente a la señal de uno de ellos que permanece invariable, en este caso el N₂. De este modo, los factores de respuesta utilizados aparecen en la siguiente tabla.

Tabla A1.2. Factores de respuesta del TCD para los diferentes compuestos de la botella de calibración.

Compuesto	Composición molar (%)	Área TCD	A_i/A_{N_2}	C_i/C_{N_2}	F_{Ri}
CO ₂	2,02	520,2323	0,0725	0,0674	1,0760
Etileno	1	223,5693	0,0311	0,0333	0,9341
Etano	5	1901,1938	0,2649	0,1667	1,5886
H ₂	15	128,1170	0,0178	0,5002	0,0357
N ₂	32,01	7178,1246	1,0000	1,0000	1,0000
CH ₄	4,97	872,3587	0,1215	0,1657	0,7333
CO	34,04	8202,3825	1,1427	1,1350	1,0067
Propeno	0,98	286,8316	0,0400	0,0327	1,2228
Propano	5	1874,7626	0,2612	0,1667	1,5665
Buteno	1	629,9009	0,0878	0,0333	2,6317
n-Butano	1	689,6165	0,0961	0,0333	2,8812

Los factores de respuesta del TCD fueron aplicados para determinar los moles de los productos que contenía la botella de 11 componentes, es decir, gases permanentes y las parafinas C₁-C₄. Para el resto, se utilizó la señal de los hidrocarburos que se obtiene en el FID. El siguiente apartado muestra la calibración de esta línea de análisis.

A1.3. Cálculo de los factores de respuesta para el FID

En el caso del FID se calculó un factor de respuesta para el CH₄ a partir de la señal de los compuestos de la botella de calibración y se corrigió para la serie homóloga mediante el número de carbonos:

$$F_{Ri} = n_i \cdot F_{RCH_4} \quad (\text{Ec. A1.2})$$

Tabla A1.3. Factores respuesta para los hidrocarburos (parafinas) de la corriente gaseosa analizados en el FID

Compuesto	Factor de respuesta
C1	0,375
C2	0,751
C3	1,126
C4	1,502
C5	1,877
C6	2,252
C7	2,628
C8	3,003
C9	3,379
C10	3,754
C11	4,129
C12	4,505
C13	4,880

El análisis se hizo de manera que los gramos totales de cada grupo de compuestos con el mismo número de carbonos se sumaron. En cada grupo se consideraron las parafinas, olefinas y alcoholes con mayores señales en los cromatogramas. El análisis da como resultado un balance de carbono entre el 98 – 99 %, dependiendo del caso concreto.

A.1.4. Expresiones y parámetros cinéticos

— Cálculo de la conversión de CO

La conversión de CO se define como:

$$X_{CO} = \frac{\text{moles de CO convertidos}}{\text{moles de CO alimentados}} = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0} \quad (\text{Ec. A1.3})$$

Donde:

n_{CO}^0 son los moles iniciales de CO, y n_{CO} los moles de CO en un determinado momento. De la definición de factor de respuesta:

$$FR_{CO} = \frac{\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}}{\frac{C_{CO}}{C_{N_2}}} \quad (\text{Ec. A1.4})$$

La concentración de CO se define como:

$$C_{CO} = \frac{n_{CO}}{V_T} \quad (\text{Ec. A1.5})$$

Donde V_T es el volumen de reacción, que permanece constante.

Reordenando, queda:

$$FR_{CO} = \frac{\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}}{\frac{\frac{n_{CO}}{V_T}}{\frac{n_{N_2}}{V_T}}} = \frac{\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}}{\frac{n_{CO}}{n_{N_2}}} \rightarrow n_{CO} = \frac{A_{CO} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}} \quad (\text{Ec. A1.6})$$

$$X_{CO} = \frac{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot n_{N_2}^0 - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}}}{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot n_{N_2}^0}{FR_{CO}}} \quad (\text{Ec. A1.7})$$

Como los moles de N_2 se mantienen constantes durante toda la reacción, $n_{N_2}^0 = n_{N_2}$ y la ecuación queda:

$$X_{CO} = \frac{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot n_{N_2}^0 - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}}}{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot n_{N_2}^0}{FR_{CO}}} \quad (\text{Ec. A1.8})$$

$$X_{CO} = \frac{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}}}{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}}} = \frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}}}{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}}} \quad (\text{Ec. A1.9})$$

— **Cálculo de la selectividad de un componente**

Se define selectividad de un componente i como:

$$S_i = \frac{\text{moles de } i \text{ producidos}}{\text{moles de CO reaccionados}} \cdot F \quad (\text{Ec. A1.10})$$

Donde F es el número de moles de i producidos por mol de CO reaccionado. De esta forma la suma de selectividades de todos los productos debe sumar 100 %.

Si definimos n_i como los moles de producto i:

$$S_i = \frac{n_i}{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}}}} \cdot F \quad (\text{Ec. A1.11})$$

teniendo en cuenta el factor de respuesta para el compuesto i:

$$FR_i = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}}}{\frac{C_i}{C_{N_2}}} = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}}}{\frac{n_i}{n_{N_2}}} \quad (\text{Ec. A1.12})$$

La selectividad del componente i queda:

$$S_i = \frac{\frac{\frac{A_i}{A_{N_2}} \cdot n_{N_2}}{FR_i}}{\frac{\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} - \frac{A_{CO}}{A_{N_2}} \cdot n_{N_2}}{FR_{CO}}} \cdot F = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}} \cdot \frac{1}{FR_i}}{X_{CO} \cdot \frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \cdot \frac{1}{FR_{CO}}} \cdot F = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}}}{X_{CO} \cdot \frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0}} \cdot \frac{F \cdot FR_{CO}}{FR_i} \quad (\text{Ec. A1.13})$$

— Cálculo de la probabilidad de crecimiento de la cadena

Para el cálculo del factor α o probabilidad de crecimiento de la cadena, se utilizaron un método teórico y otro experimental. El método teórico consistió en utilizar la expresión [1]:

$$\alpha = 0,75 - 0,373 \cdot \sqrt{-\text{Log}(S_{C5+}(\%))} + 0,25 \cdot S_{C5+}(\%) \quad (\text{Ec. A1.14})$$

El cálculo experimental consistió en utilizar los resultados obtenidos mediante la cuantificación de los productos mediante cromatografía de gases y utilizando la expresión matemática de la distribución de ASF en su forma linealizada:

$$\text{Ln}\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \text{Ln}(\alpha) + c \quad (\text{Ec. A1.15})$$

Las fracciones en peso de cada componente se obtuvieron a partir del peso total de líquidos y ceras obtenidos y de los cromatogramas completos de los productos gaseosos, líquidos y sólidos. El valor de α calculado por el método experimental y por el teórico fue similar. Un ejemplo de la curva experimental de ASF obtenida aparece en la Figura A1.1

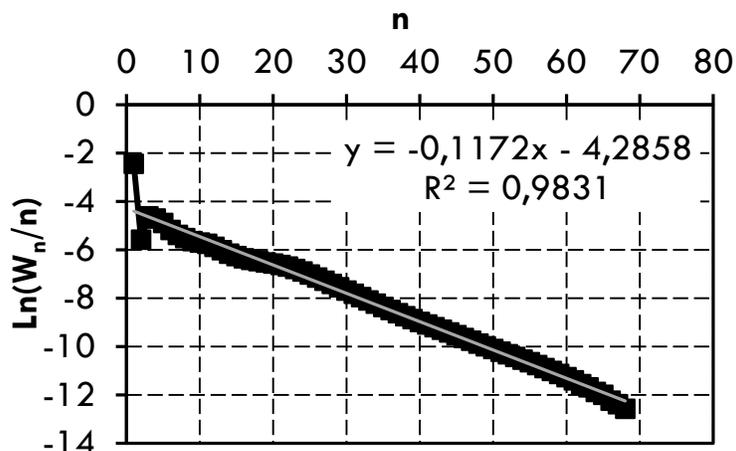
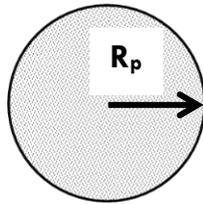


Figura A1.1. Ejemplo de curva ASF obtenida experimentalmente y su ajuste lineal.

A1.2. Camino difusional para diferentes geometrías

La presencia de limitaciones difusionales viene determinada principalmente por la longitud o camino difusional. Para sólidos porosos ésta se define como el volumen dividido entre la superficie del sólido. De este modo, para una esfera y una película de recubrimiento o sobre una placa plana, el camino difusional sería:

Partícula de catalizador esférica:



$$L_{\text{dif}} = \frac{V}{S} = \frac{4/3 \cdot \pi \cdot R_p^3}{4 \cdot \pi \cdot R_p^2} = \frac{R_p}{3} \quad (\text{Ec. A2.16})$$

Película plana de catalizador:



$$L_{\text{dif}} = \frac{V}{S} = \frac{S_p \cdot \delta}{S_p} = \delta \quad (\text{Ec. A2.17})$$

$S_p =$ Superficie de la película

De lo anterior se deduce que para igualdad de longitud difusional entre partículas esféricas y una película plana de catalizador:

$$\delta = R_p/3 \quad (\text{Ec. A2.18})$$

A1.3. Referencias

1. Hamelinck, C.N., Faaij, A.P.C., den Uil, H., y Boerrigter, H., Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy*, 2004. 29 (11): p. 1743-1771.

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-450 (19-09-2015)	
Fecha inicio experimento: (19-09-2015)	
Fecha fin experimento: (23-09-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 - 225 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,415 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																									
Conversión vs tiempo 	Selectividad vs tiempo 																																								
Perfiles T^a (fragmento) 	Resultados de reacción <table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>220</td> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,57</td> <td>11</td> <td>10</td> <td>77</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>220</td> <td>6</td> <td>11</td> <td>0,44</td> <td>11</td> <td>11</td> <td>77</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>220</td> <td>3</td> <td>22</td> <td>0,56</td> <td>10</td> <td>9</td> <td>80</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>225</td> <td>3</td> <td>26</td> <td>0,7</td> <td>12</td> <td>10</td> <td>76</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	12	7	0,57	11	10	77	0,8	220	6	11	0,44	11	11	77	0,8	220	3	22	0,56	10	9	80	0,8	225	3	26	0,7	12	10	76	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																																		
220	12	7	0,57	11	10	77	0,8																																		
220	6	11	0,44	11	11	77	0,8																																		
220	3	22	0,56	10	9	80	0,8																																		
225	3	26	0,7	12	10	76	0,7																																		

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-1000 (07-11-2015)	
Fecha inicio experimento: (07-11-2015)	
Fecha fin experimento: (11-11-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 0,6 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 1,1825 g Tiempo de reacción, $t_R = 70 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																																				
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																			
<p>Perfiles Tª (calentamiento)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>Xco (%)</th> <th>Sco2 (%)</th> <th>SCH4 (%)</th> <th>Sc2-c4 (%)</th> <th>Scs+ (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>6</td> <td>0,66</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>71</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>9</td> <td>0,60</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>71</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>19</td> <td>0,65</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>71</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>0,6</td> <td>60</td> <td>2</td> <td>12</td> <td>10</td> <td>77</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	Xco (%)	Sco2 (%)	SCH4 (%)	Sc2-c4 (%)	Scs+ (%)	α	12	6	0,66	17	12	71	0,8	6	9	0,60	17	12	71	0,8	3	19	0,65	17	12	71	0,8	0,6	60	2	12	10	77	0,8
V_e (LN/gcat·h)	Xco (%)	Sco2 (%)	SCH4 (%)	Sc2-c4 (%)	Scs+ (%)	α																														
12	6	0,66	17	12	71	0,8																														
6	9	0,60	17	12	71	0,8																														
3	19	0,65	17	12	71	0,8																														
0,6	60	2	12	10	77	0,8																														

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-1000 bis (16-11-2015)	
Fecha inicio experimento: (16-11-2015)	
Fecha fin experimento: (21-11-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,0260 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
<p align="center">Conversión vs tiempo</p>	<p align="center">Selectividad vs tiempo</p>																												
<p align="center">Perfiles T^a (fragmento)</p>	<p align="center">Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3</td> <td>17</td> <td>0,7</td> <td>14</td> <td>9</td> <td>77</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,68</td> <td>17</td> <td>10</td> <td>72</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>4</td> <td>0,87</td> <td>18</td> <td>13</td> <td>68</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	3	17	0,7	14	9	77	0,8	6	12	0,68	17	10	72	0,8	12	4	0,87	18	13	68	0,7
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
3	17	0,7	14	9	77	0,8																							
6	12	0,68	17	10	72	0,8																							
12	4	0,87	18	13	68	0,7																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-2000* (09-02-2016)																																																							
Fecha inicio experimento: (09-02-2016)	<i>*problemas de taponamiento y puntos calientes observados</i>																																																						
Fecha fin experimento: (15-02-2016)																																																							
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®																																																							
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:																																																						
<p>P = 20 bar T = 220 - 250 °C $V_e = 1,5 - 6 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 2,1783 g Tiempo de reacción, $t_R = 50 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial Temperatura</p>																																																						
Resultados catalíticos																																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																																						
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>Ve (LN/gcat·h)</th> <th>Xco (%)</th> <th>ScO2 (%)</th> <th>SCH4 (%)</th> <th>Sc2-c4 (%)</th> <th>Sc5+ (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">220</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>0,88</td> <td>47</td> <td>20</td> <td>31</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>17</td> <td>0,87</td> <td>33</td> <td>13</td> <td>53</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,5</td> <td>31</td> <td>1,02</td> <td>29</td> <td>12</td> <td>58</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>230</td> <td>6</td> <td>11</td> <td>1,03</td> <td>49</td> <td>19</td> <td>31</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>20</td> <td>1,58</td> <td>55</td> <td>20</td> <td>24</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>250</td> <td>6</td> <td>100</td> <td>25</td> <td>75</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	Ve (LN/gcat·h)	Xco (%)	ScO2 (%)	SCH4 (%)	Sc2-c4 (%)	Sc5+ (%)	α	220	6	7	0,88	47	20	31	0,7	3	17	0,87	33	13	53	0,7	1,5	31	1,02	29	12	58	0,6	230	6	11	1,03	49	19	31	0,6	240	6	20	1,58	55	20	24	0,5	250	6	100	25	75	0	0	-
T (°C)	Ve (LN/gcat·h)	Xco (%)	ScO2 (%)	SCH4 (%)	Sc2-c4 (%)	Sc5+ (%)	α																																																
220	6	7	0,88	47	20	31	0,7																																																
	3	17	0,87	33	13	53	0,7																																																
	1,5	31	1,02	29	12	58	0,6																																																
230	6	11	1,03	49	19	31	0,6																																																
240	6	20	1,58	55	20	24	0,5																																																
250	6	100	25	75	0	0	-																																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-2000* bis (25-05-2015)	
Fecha inicio experimento: (25-05-2015) Fecha fin experimento: (30-05-2015)	<i>*Se observa cierta acumulación de calor a 3 LN/g_{cat}·h que hace subir la S_{CH4} por encima de lo esperado</i>
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción: P = 20 bar T = 220 °C V _e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 2,1013 g Tiempo de reacción, t _R = 60 h	Variables modificadas: Velocidad espacial

Resultados catalíticos																								
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																							
<p>Perfiles T^a (fragmento)</p>	<p>Resultados de reacción</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>0,65</td> <td>15</td> <td>11</td> <td>74</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>17</td> <td>0,39</td> <td>10</td> <td>7</td> <td>83</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	6	7	0,65	15	11	74	0,8	3	17	0,39	10	7	83	0,8
T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																	
220	6	7	0,65	15	11	74	0,8																	
	3	17	0,39	10	7	83	0,8																	

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-SP-2000 tris (02-06-2015)	
Fecha inicio experimento: (02-06-2015) Fecha fin experimento: (10-06-2015)	<i>El recubrimiento está mejorado, no se observa mucha variación de la S_{CH_4} con la velocidad espacial. No hay puntos calientes.</i>
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción: P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 3 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 2,036 g Tiempo de reacción, $t_R = 70 \text{ h}$	Variables modificadas: Velocidad espacial

Resultados catalíticos																						
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																					
Perfiles Tª (calentamiento)	Resultados de reacción (220 °C)																					
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO_2} (%)</th> <th>S_{CH_4} (%)</th> <th>$S_{C_2-C_4}$ (%)</th> <th>S_{C_5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>6</td> <td>7</td> <td>0,65</td> <td>15</td> <td>11</td> <td>74</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>17</td> <td>0,39</td> <td>10</td> <td>7</td> <td>83</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{C_2-C_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α	6	7	0,65	15	11	74	0,8	3	17	0,39	10	7	83	0,8
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{C_2-C_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α																
6	7	0,65	15	11	74	0,8																
3	17	0,39	10	7	83	0,8																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP- 450* (16-02-2015)	
Fecha inicio experimento: (16-02-2015)	<i>*Acumulación de calor, problemas de operación</i>
Fecha fin experimento: (23-02-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C V_e = 12 LN/g_{cat} · h Masa catalizador = 0,520 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos															
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo														
Perfiles T^a	Resultados de reacción (220 °C)														
No disponible	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,52</td> <td>18</td> <td>5</td> <td>76</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	7	0,52	18	5	76	0,8
	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α								
12	7	0,52	18	5	76	0,8									

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP-450 bis* (08-04-2015)	
Fecha inicio experimento: (08-04-2015) Fecha fin experimento: (15-04-2015)	<i>*Ligero descontrol de la temperatura de reducción (termopar), aumento de la conversión</i>
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción: P = 20 bar T = 220 °C V _e = 3 - 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,5540 g Tiempo de reacción, t _R = 60 h	Variables modificadas: Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																												
Perfiles T^a (calentamiento)	Resultados de reacción (220 °C)																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>19</td> <td>0,44</td> <td>19</td> <td>16</td> <td>64</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>17</td> <td>0,67</td> <td>20</td> <td>18</td> <td>61</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>45</td> <td>0,97</td> <td>20</td> <td>17</td> <td>62</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	19	0,44	19	16	64	0,7	6	17	0,67	20	18	61	0,7	3	45	0,97	20	17	62	0,7
V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
12	19	0,44	19	16	64	0,7																							
6	17	0,67	20	18	61	0,7																							
3	45	0,97	20	17	62	0,7																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP- 450 tris (15-10-2015)	
Fecha inicio experimento: (15-10-2015)	
Fecha fin experimento: (23-10-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C V_e = 1,3 - 12 LN/g_{cat} · h Masa catalizador = 0,511 g Tiempo de reacción, t_R = 70 h</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																																				
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																			
<p>Perfiles Tª (fragmento)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,54</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>71</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,5</td> <td>16</td> <td>13</td> <td>70</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>25</td> <td>0,69</td> <td>14</td> <td>12</td> <td>73</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>49</td> <td>1,4</td> <td>11</td> <td>11</td> <td>77</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	7	0,54	17	12	71	0,7	6	12	0,5	16	13	70	0,7	3	25	0,69	14	12	73	0,7	1,3	49	1,4	11	11	77	0,7
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																														
12	7	0,54	17	12	71	0,7																														
6	12	0,5	16	13	70	0,7																														
3	25	0,69	14	12	73	0,7																														
1,3	49	1,4	11	11	77	0,7																														

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP-1000 (26-03-2015)	
Fecha inicio experimento: (26-03-2015)	
Fecha fin experimento: (30-03-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,400 g Tiempo de reacción, t_R = 60 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																												
Perfiles Tª (calentamiento)	Resultados de reacción (220 °C)																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>8</td> <td>0,70</td> <td>20</td> <td>12</td> <td>67</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,77</td> <td>20</td> <td>14</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>27</td> <td>0,94</td> <td>20</td> <td>13</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	8	0,70	20	12	67	0,7	6	12	0,77	20	14	65	0,7	3	27	0,94	20	13	65	0,7
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
12	8	0,70	20	12	67	0,7																							
6	12	0,77	20	14	65	0,7																							
3	27	0,94	20	13	65	0,7																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP-1500* (15-01-2016)	
Fecha inicio experimento: (15-01-2016)	*Descontrol a la mayor velocidad espacial
Fecha fin experimento: (22-01-2016)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 – 240 °C V_e = 1,5 - 12 LN/g_{cat} · h Masa catalizador = 1,6332 g Tiempo de reacción, t_R = 70 h</p>	<p>Velocidad espacial Temperatura</p>

Resultados catalíticos																																															
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																														
<p>Perfiles T^a (completo)</p>	<p>Resultados de reacción</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{co2} (%)</th> <th>S_{sch4} (%)</th> <th>S_{c2-c4} (%)</th> <th>S_{c5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>6</td> <td>10</td> <td>0,53</td> <td>27</td> <td>14</td> <td>58</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>19</td> <td>0,78</td> <td>23</td> <td>12</td> <td>64</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>1,5</td> <td>37</td> <td>1,15</td> <td>18</td> <td>11</td> <td>70</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>13</td> <td>0,98</td> <td>33</td> <td>16</td> <td>50</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>22</td> <td>1,19</td> <td>32</td> <td>16</td> <td>51</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{sch4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α	220	6	10	0,53	27	14	58	0,7	3	19	0,78	23	12	64	0,8	230	1,5	37	1,15	18	11	70	0,8	6	13	0,98	33	16	50	0,7	240	6	22	1,19	32	16	51	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{sch4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α																																								
220	6	10	0,53	27	14	58	0,7																																								
	3	19	0,78	23	12	64	0,8																																								
230	1,5	37	1,15	18	11	70	0,8																																								
	6	13	0,98	33	16	50	0,7																																								
240	6	22	1,19	32	16	51	0,7																																								

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP-2000 (24-04-2015)	
Fecha inicio experimento: (24-04-2015)	
Fecha fin experimento: (28-04-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 - 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 2,7983 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos															
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo														
Perfiles T^a (calentamiento)	Resultados de reacción														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>100</td> <td>25</td> <td>75</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	-	100	25	75	0	0	-
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α									
-	100	25	75	0	0	-									

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-SP-2000 bis (14-05-2015)	
Fecha inicio experimento: (14-05-2015)	
Fecha fin experimento: (15-05-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 - 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 2,2037 g Tiempo de reacción, t_R = 40 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																			
<h3>Conversión vs tiempo</h3> <table border="1"> <caption>Data for Conversion vs tiempo</caption> <thead> <tr> <th>t_R (h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	t _R (h)	X _{CO} (%)	2	100	4	100	<h3>Selectividad vs tiempo</h3> <table border="1"> <caption>Data for Selectividad vs tiempo</caption> <thead> <tr> <th>t_R (h)</th> <th>%SCH4</th> <th>% S C5+</th> <th>%SCO2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>75</td> <td>5</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>75</td> <td>5</td> <td>25</td> </tr> </tbody> </table>	t _R (h)	%SCH4	% S C5+	%SCO2	2	75	5	25	4	75	5	25
t _R (h)	X _{CO} (%)																		
2	100																		
4	100																		
t _R (h)	%SCH4	% S C5+	%SCO2																
2	75	5	25																
4	75	5	25																
<h3>Perfiles T^a (calentamiento)</h3>	<h3>Resultados de reacción</h3> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{SCH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{CS+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>100</td> <td>25</td> <td>75</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{SCH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{CS+} (%)	α	-	100	25	75	-	-	-				
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{SCH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{CS+} (%)	α													
-	100	25	75	-	-	-													

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-AC70-450* (21-07-2015)	
Fecha inicio experimento: (21-07-2015)	<i>*problema CG, faltan datos.</i>
Fecha fin experimento: (24-07-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 - 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,415 g Tiempo de reacción, t_R = 60 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																						
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																					
Perfiles T^a (calentamiento)	Resultados de reacción (220 °C)																					
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>10</td> <td>0,43</td> <td>13</td> <td>10</td> <td>77</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>14</td> <td>0,25</td> <td>12</td> <td>8</td> <td>80</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	10	0,43	13	10	77	0,7	6	14	0,25	12	8	80	0,8
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																
12	10	0,43	13	10	77	0,7																
6	14	0,25	12	8	80	0,8																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-Ac70-450 bis (04-08-2015)	
Fecha inicio experimento: (04-08-2015)	
Fecha fin experimento: (10-08-2015)	
Catalizador: Co-Re/Ac70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 -12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,389 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																												
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción (220 °C)																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,50</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>70</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>16</td> <td>0,46</td> <td>13</td> <td>10</td> <td>76</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>28</td> <td>0,56</td> <td>13</td> <td>10</td> <td>76</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	7	0,50	17	12	70	0,8	6	16	0,46	13	10	76	0,8	3	28	0,56	13	10	76	0,8
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
12	7	0,50	17	12	70	0,8																							
6	16	0,46	13	10	76	0,8																							
3	28	0,56	13	10	76	0,8																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-AC70-1000 (28-07-2015)	
Fecha inicio experimento: (28-07-2015)	
Fecha fin experimento: (03-08-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 - 15 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,9195 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
<p align="center">Conversión vs tiempo</p>	<p align="center">Selectividad vs tiempo</p>																												
<p align="center">Perfiles T^a (fragmento)</p>	<p align="center">Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,47</td> <td>19</td> <td>10</td> <td>71</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>11</td> <td>0,37</td> <td>17</td> <td>11</td> <td>74</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>17</td> <td>0,54</td> <td>17</td> <td>10</td> <td>71</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	12	7	0,47	19	10	71	0,7	6	11	0,37	17	11	74	0,7	3	17	0,54	17	10	71	0,7
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
12	7	0,47	19	10	71	0,7																							
6	11	0,37	17	11	74	0,7																							
3	17	0,54	17	10	71	0,7																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-AC70-2000* (17-06-2015)	
Fecha inicio experimento: (17-06-2015)	<i>*se observa cierta desactivación</i>
Fecha fin experimento: (24-06-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 3 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 2,0610 g Tiempo de reacción, $t_R = 60 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																													
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																												
Perfiles Tª (fragmento)	Resultados de reacción (220 °C)																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,76</td> <td>21</td> <td>9</td> <td>69</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>9</td> <td>0,37</td> <td>17</td> <td>7</td> <td>76</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>16</td> <td>0,52</td> <td>18</td> <td>8</td> <td>72</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α	12	7	0,76	21	9	69	0,7	6	9	0,37	17	7	76	0,7	3	16	0,52	18	8	72	0,7
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α																							
12	7	0,76	21	9	69	0,7																							
6	9	0,37	17	7	76	0,7																							
3	16	0,52	18	8	72	0,7																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR1-AC70-2000 bis (06-07-2015)	
Fecha inicio experimento: (06-07-2015)	
Fecha fin experimento: (11-07-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 3 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 2,1013 g Tiempo de reacción, $t_R = 60 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																													
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																												
<p>Perfiles Tª (fragmento)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>6</td> <td>1,21</td> <td>38</td> <td>6</td> <td>55</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,5</td> <td>21</td> <td>3</td> <td>75</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>25</td> <td>0,6</td> <td>21</td> <td>3</td> <td>74</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α	12	6	1,21	38	6	55	0,6	6	12	0,5	21	3	75	0,8	3	25	0,6	21	3	74	0,8
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α																							
12	6	1,21	38	6	55	0,6																							
6	12	0,5	21	3	75	0,8																							
3	25	0,6	21	3	74	0,8																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-AC70-450 (24-09-2015)	
Fecha inicio experimento: (24-09-2015)	
Fecha fin experimento: (28-09-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 – 225 °C V_e = 3 - 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 0,4860 g Tiempo de reacción, t_R = 60 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																						
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/g_{cat}-h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2=C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">220</td> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,52</td> <td>19</td> <td>10</td> <td>70</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,5</td> <td>19</td> <td>10</td> <td>70</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>25</td> <td>0,62</td> <td>18</td> <td>11</td> <td>70</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>225</td> <td>12</td> <td>8</td> <td>0,60</td> <td>23</td> <td>11</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/g _{cat} -h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2=C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	12	7	0,52	19	10	70	0,7	6	12	0,5	19	10	70	0,7	3	25	0,62	18	11	70	0,7	225	12	8	0,60	23	11	65	0,7
T (°C)	V _e (LN/g _{cat} -h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2=C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																																
220	12	7	0,52	19	10	70	0,7																																
	6	12	0,5	19	10	70	0,7																																
	3	25	0,62	18	11	70	0,7																																
225	12	8	0,60	23	11	65	0,7																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-AC70-450 bis (10-10-2015)	
Fecha inicio experimento: (10-10-2015)	
Fecha fin experimento: (15-10-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 1,3 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 0,4663 g Tiempo de reacción, $t_R = 70 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																																				
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																			
<p>Perfiles T^a (fragmento)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,43</td> <td>18</td> <td>7</td> <td>74</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>14</td> <td>0,51</td> <td>15</td> <td>8</td> <td>76</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>28</td> <td>0,71</td> <td>14</td> <td>8</td> <td>78</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>47</td> <td>1,36</td> <td>11</td> <td>8</td> <td>80</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/g _{cat} ·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α	12	7	0,43	18	7	74	0,7	6	14	0,51	15	8	76	0,7	3	28	0,71	14	8	78	0,7	1,3	47	1,36	11	8	80	0,7
V_e (LN/g _{cat} ·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α																														
12	7	0,43	18	7	74	0,7																														
6	14	0,51	15	8	76	0,7																														
3	28	0,71	14	8	78	0,7																														
1,3	47	1,36	11	8	80	0,7																														

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-Ac70-1000 (23-10-2015)	
Fecha inicio experimento: (23-10-2015)	*La reacción se dispara con una $V_e = 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.
Fecha fin experimento: (28-10-2015)	
Catalizador: Co-Re/Ac70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 0,6 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 1,0962 g Tiempo de reacción, $t_R = 60 \text{ h}$</p>	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																																				
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																			
<p>Perfiles Tª(completo)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO_2} (%)</th> <th>S_{CH_4} (%)</th> <th>$S_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ (%)</th> <th>S_{C_5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>90</td> <td>24</td> <td>66</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>0,83</td> <td>26</td> <td>19</td> <td>54</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>24</td> <td>0,86</td> <td>23</td> <td>15</td> <td>61</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>0,6</td> <td>82</td> <td>5,07</td> <td>11</td> <td>9</td> <td>75</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α	12	90	24	66	7	3	0,3	6	12	0,83	26	19	54	0,7	3	24	0,86	23	15	61	0,7	0,6	82	5,07	11	9	75	0,8
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	α																														
12	90	24	66	7	3	0,3																														
6	12	0,83	26	19	54	0,7																														
3	24	0,86	23	15	61	0,7																														
0,6	82	5,07	11	9	75	0,8																														

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-AC70-1500 (22-01-2016)	
Fecha inicio experimento: (22-01-2016)	*La reacción se descontrola con la $V_e = 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$
Fecha fin experimento: (28-01-2016)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 – 240 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,6877 g Tiempo de reacción, t_R = 80 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																																						
Perfiles T^a (completo)	Resultados de reacción																																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>12</td> <td>100</td> <td>27</td> <td>72</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>10</td> <td>0,61</td> <td>27</td> <td>14</td> <td>58</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>3</td> <td>25</td> <td>0,63</td> <td>18</td> <td>11</td> <td>69</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,5</td> <td>49</td> <td>1,10</td> <td>14</td> <td>9</td> <td>77</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>230</td> <td>6</td> <td>16</td> <td>0,8</td> <td>30</td> <td>15</td> <td>54</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>23</td> <td>1,12</td> <td>32</td> <td>15</td> <td>51</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	12	100	27	72	0	0	0,6	6	10	0,61	27	14	58	0,7	230	3	25	0,63	18	11	69	0,7	1,5	49	1,10	14	9	77	0,8	230	6	16	0,8	30	15	54	0,7	240	6	23	1,12	32	15	51	0,7
T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																																																
220	12	100	27	72	0	0	0,6																																																
	6	10	0,61	27	14	58	0,7																																																
230	3	25	0,63	18	11	69	0,7																																																
	1,5	49	1,10	14	9	77	0,8																																																
230	6	16	0,8	30	15	54	0,7																																																
240	6	23	1,12	32	15	51	0,7																																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MFecR4-AC70-2000 (25-06-2015)	
Fecha inicio experimento: (25-06-2015)	
Fecha fin experimento: (29-06-2015)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Fecralloy®	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 2,2186 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos															
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo														
Perfiles T^a (calentamiento)	Resultados de reacción														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>100</td> <td>25</td> <td>75</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α	-	100	25	75	0	0	-
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α									
-	100	25	75	0	0	-									

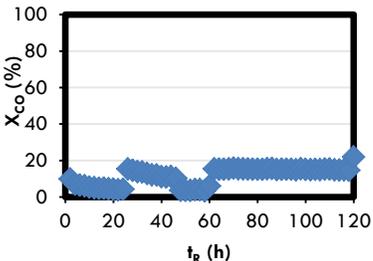
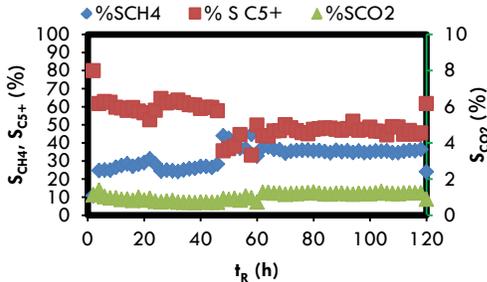
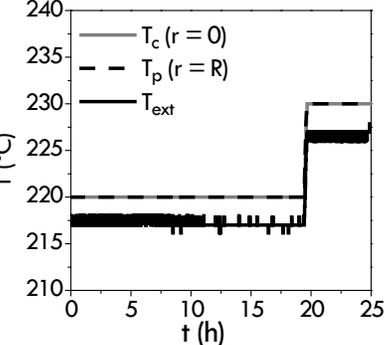
Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR1-SP-1000 (03-11-2016)	
Fecha inicio experimento: (03-11-2016)	
Fecha fin experimento: (06-11-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 °C V_e = 0,6 – 6 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,1682 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial

Resultados catalíticos																													
Conversión vs tiempo 	Selectividad vs tiempo 																												
Perfiles T^a (calentamiento) 	Resultados de reacción (220 °C) <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2=C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>6</td> <td>7</td> <td>0,73</td> <td>15</td> <td>12</td> <td>72</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>12</td> <td>0,74</td> <td>15</td> <td>12</td> <td>72</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>0,6</td> <td>43</td> <td>1,41</td> <td>12</td> <td>11</td> <td>75</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2=C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	6	7	0,73	15	12	72	0,8	3	12	0,74	15	12	72	0,8	0,6	43	1,41	12	11	75	0,8
V _e (LN/gcat·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2=C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																							
6	7	0,73	15	12	72	0,8																							
3	12	0,74	15	12	72	0,8																							
0,6	43	1,41	12	11	75	0,8																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR1-SP-2000 (12-12-2015)	
Fecha inicio experimento: (12-12-2015)	*conversiones bajas, se observa desactivación. Mayor estabilidad a 230 °C.
Fecha fin experimento: (21-12-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 – 230 °C V_e = 1,5 – 6 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,9631 g Tiempo de reacción, t_R = 120 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																														
Conversión vs tiempo 	Selectividad vs tiempo 																																													
Perfiles T^a (fragmento) 	Resultados de reacción <table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{co2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{c2-c4} (%)</th> <th>S_{c5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">220</td> <td>12</td> <td>4</td> <td>0,76</td> <td>28</td> <td>13</td> <td>58</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>4</td> <td>0,95</td> <td>32</td> <td>17</td> <td>50</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>11</td> <td>0,7</td> <td>26</td> <td>13</td> <td>60</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,5</td> <td>19</td> <td>0,85</td> <td>26</td> <td>14</td> <td>59</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>230</td> <td>3</td> <td>15</td> <td>1,23</td> <td>36</td> <td>17</td> <td>45</td> <td>0,6</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α	220	12	4	0,76	28	13	58	0,7	6	4	0,95	32	17	50	0,6	3	11	0,7	26	13	60	0,7	1,5	19	0,85	26	14	59	0,7	230	3	15	1,23	36	17	45	0,6
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α																																							
220	12	4	0,76	28	13	58	0,7																																							
	6	4	0,95	32	17	50	0,6																																							
	3	11	0,7	26	13	60	0,7																																							
	1,5	19	0,85	26	14	59	0,7																																							
230	3	15	1,23	36	17	45	0,6																																							

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR1-SP-2000 bis (22-12-2015)	
Fecha inicio experimento: (22-12-2015)	*Conversiones muy bajas y selectividades a metano altas
Fecha fin experimento: (28-12-2015)	
Catalizador: Co-Re/SP/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 – 230 °C V_e = 3 – 12 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 2,1179 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																						
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{co2} (%)</th> <th>S_{sch4} (%)</th> <th>S_{c2-c4} (%)</th> <th>S_{c5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>12</td> <td>4</td> <td>0,89</td> <td>32</td> <td>14</td> <td>53</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>5</td> <td>0,80</td> <td>31</td> <td>14</td> <td>54</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>3</td> <td>12</td> <td>0,78</td> <td>28</td> <td>11</td> <td>60</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>9</td> <td>0,90</td> <td>31</td> <td>13</td> <td>54</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{sch4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α	220	12	4	0,89	32	14	53	0,7	6	5	0,80	31	14	54	0,7	230	3	12	0,78	28	11	60	0,7	6	9	0,90	31	13	54	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{sch4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α																																
220	12	4	0,89	32	14	53	0,7																																
	6	5	0,80	31	14	54	0,7																																
230	3	12	0,78	28	11	60	0,7																																
	6	9	0,90	31	13	54	0,7																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR1-SP-2000 tris (03-02-2016)	
Fecha inicio experimento: (03-02-2016)	
Fecha fin experimento: (08-02-2016)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 - °C V_e = 1,5 – 6 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,9036 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																																						
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{co2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{c2-c4} (%)</th> <th>S_{c5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>0,94</td> <td>31</td> <td>16</td> <td>53</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>15</td> <td>0,76</td> <td>17</td> <td>10</td> <td>73</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>1,5</td> <td>22</td> <td>0,78</td> <td>16</td> <td>10</td> <td>74</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>4</td> <td>0,96</td> <td>32</td> <td>17</td> <td>50</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>1,12</td> <td>30</td> <td>17</td> <td>50</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>250</td> <td>6</td> <td>13</td> <td>1,73</td> <td>35</td> <td>17</td> <td>47</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α	220	6	4	0,94	31	16	53	0,7	3	15	0,76	17	10	73	0,8	230	1,5	22	0,78	16	10	74	0,8	6	4	0,96	32	17	50	0,7	240	6	7	1,12	30	17	50	0,7	250	6	13	1,73	35	17	47	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α																																																
220	6	4	0,94	31	16	53	0,7																																																
	3	15	0,76	17	10	73	0,8																																																
230	1,5	22	0,78	16	10	74	0,8																																																
	6	4	0,96	32	17	50	0,7																																																
240	6	7	1,12	30	17	50	0,7																																																
250	6	13	1,73	35	17	47	0,7																																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR4-SP-450 (29-10-2015)	
Fecha inicio experimento: (29-10-2015)	<i>*Problemas de adquisición de datos, sólo datos con $V_e = 1,3 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$</i>
Fecha fin experimento: (01-11-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 1,3 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 0,497 g Tiempo de reacción, $t_R = 100 \text{ h}$</p>	Velocidad espacial

Resultados catalíticos															
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo														
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción (220 °C)														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,3</td> <td>35</td> <td>1,11</td> <td>12</td> <td>14</td> <td>72</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	1,3	35	1,11	12	14	72	0,7
V_e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α									
1,3	35	1,11	12	14	72	0,7									

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR4-SP-1000 (22-11-2015)	
Fecha inicio experimento: (22-11-2015)	
Fecha fin experimento: (28-11-2015)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 °C $V_e = 0,6 - 12 \text{ LN/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ Masa catalizador = 1,0959 g Tiempo de reacción, $t_R = 70 \text{ h}$</p>	<p>Velocidad espacial</p>

Resultados catalíticos																																				
<p>Conversión vs tiempo</p>	<p>Selectividad vs tiempo</p>																																			
<p>Perfiles Tª (fragmento)</p>	<p>Resultados de reacción (220 °C)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>7</td> <td>0,57</td> <td>26</td> <td>11</td> <td>62</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>14</td> <td>0,53</td> <td>22</td> <td>12</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>27</td> <td>0,73</td> <td>20</td> <td>11</td> <td>68</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>0,6</td> <td>74</td> <td>4,13</td> <td>10</td> <td>10</td> <td>76</td> <td>0,8</td> </tr> </tbody> </table>	V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α	12	7	0,57	26	11	62	0,7	6	14	0,53	22	12	65	0,7	3	27	0,73	20	11	68	0,7	0,6	74	4,13	10	10	76	0,8
V_e (LN/gcat·h)	X_{CO} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	S_{C2-C4} (%)	S_{C5+} (%)	α																														
12	7	0,57	26	11	62	0,7																														
6	14	0,53	22	12	65	0,7																														
3	27	0,73	20	11	68	0,7																														
0,6	74	4,13	10	10	76	0,8																														

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR4-SP-2000 (08-01-2016)	
Fecha inicio experimento: (08-01-2016)	
Fecha fin experimento: (14-01-2016)	
Catalizador: Co-Re/Spheralite/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 -250 °C V_e = 1,5 - 6 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,8726 g Tiempo de reacción, t_R = 120 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																																														
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																																													
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																																													
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">220</td> <td>12</td> <td>5</td> <td>0,75</td> <td>32</td> <td>14</td> <td>54</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>11</td> <td>0,68</td> <td>27</td> <td>12</td> <td>60</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>23</td> <td>0,70</td> <td>23</td> <td>10</td> <td>66</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>1,5</td> <td>42</td> <td>1,01</td> <td>16</td> <td>10</td> <td>72</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>230</td> <td>6</td> <td>18</td> <td>0,80</td> <td>31</td> <td>12</td> <td>56</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>31</td> <td>1,16</td> <td>30</td> <td>14</td> <td>55</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>250</td> <td>6</td> <td>47</td> <td>2,09</td> <td>28</td> <td>14</td> <td>55</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	12	5	0,75	32	14	54	0,7	6	11	0,68	27	12	60	0,7	3	23	0,70	23	10	66	0,7	1,5	42	1,01	16	10	72	0,8	230	6	18	0,80	31	12	56	0,7	240	6	31	1,16	30	14	55	0,7	250	6	47	2,09	28	14	55	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																																																							
220	12	5	0,75	32	14	54	0,7																																																							
	6	11	0,68	27	12	60	0,7																																																							
	3	23	0,70	23	10	66	0,7																																																							
	1,5	42	1,01	16	10	72	0,8																																																							
230	6	18	0,80	31	12	56	0,7																																																							
240	6	31	1,16	30	14	55	0,7																																																							
250	6	47	2,09	28	14	55	0,7																																																							

Ficha reacción estructurados

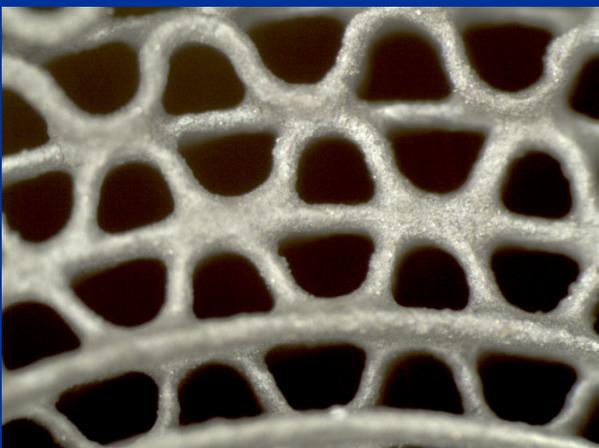
Código Reacción: MAIR4-AC70-1000 (22-02-2016)	
Fecha inicio experimento: (22-02-2016)	
Fecha fin experimento: (27-02-2016)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
<p>P = 20 bar T = 220 - 250 °C V_e = 1,5 - 6 LN/g_{cat} · h Masa catalizador = 0,9908 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h</p>	<p>Velocidad espacial Temperatura</p>

Resultados catalíticos																																																							
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																																						
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/gcat·h)</th> <th>X_{co} (%)</th> <th>S_{co2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{c2-c4} (%)</th> <th>S_{c5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>6</td> <td>10</td> <td>0,65</td> <td>20</td> <td>12</td> <td>68</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>26</td> <td>0,71</td> <td>14</td> <td>7</td> <td>78</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>1,5</td> <td>45</td> <td>1,05</td> <td>11</td> <td>7</td> <td>81</td> <td>0,8</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>19</td> <td>0,85</td> <td>21</td> <td>11</td> <td>66</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>31</td> <td>1,48</td> <td>25</td> <td>12</td> <td>61</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>250</td> <td>6</td> <td>52</td> <td>2,21</td> <td>19</td> <td>14</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α	220	6	10	0,65	20	12	68	0,8	3	26	0,71	14	7	78	0,8	230	1,5	45	1,05	11	7	81	0,8	6	19	0,85	21	11	66	0,7	240	6	31	1,48	25	12	61	0,7	250	6	52	2,21	19	14	65	0,7
T (°C)	V _e (LN/gcat·h)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{c2-c4} (%)	S _{c5+} (%)	α																																																
220	6	10	0,65	20	12	68	0,8																																																
	3	26	0,71	14	7	78	0,8																																																
230	1,5	45	1,05	11	7	81	0,8																																																
	6	19	0,85	21	11	66	0,7																																																
240	6	31	1,48	25	12	61	0,7																																																
250	6	52	2,21	19	14	65	0,7																																																

Ficha reacción estructurados

Código Reacción: MAIR4-AC70-2000 (16-02-2016)	
Fecha inicio experimento: (16-02-2016)	
Fecha fin experimento: (20-02-2016)	
Catalizador: Co-Re/AC70/Aluminio	
Condiciones de reacción:	Variables modificadas:
P = 20 bar T = 220 - 240 °C V_e = 1,5 - 6 LN/g _{cat} · h Masa catalizador = 1,8733 g Tiempo de reacción, t_R = 50 h	Velocidad espacial Temperatura

Resultados catalíticos																																															
Conversión vs tiempo	Selectividad vs tiempo																																														
Perfiles T^a (fragmento)	Resultados de reacción																																														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>T (°C)</th> <th>V_e (LN/g_{cat}·h)</th> <th>X_{CO} (%)</th> <th>S_{CO2} (%)</th> <th>S_{CH4} (%)</th> <th>S_{C2-C4} (%)</th> <th>S_{C5+} (%)</th> <th>α</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">220</td> <td>6</td> <td>8</td> <td>1,14</td> <td>38</td> <td>16</td> <td>45</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>18</td> <td>0,85</td> <td>26</td> <td>10</td> <td>63</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">230</td> <td>1,5</td> <td>35</td> <td>1,18</td> <td>23</td> <td>11</td> <td>65</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12</td> <td>1,20</td> <td>42</td> <td>14</td> <td>42</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>240</td> <td>6</td> <td>26</td> <td>1,53</td> <td>41</td> <td>15</td> <td>43</td> <td>0,6</td> </tr> </tbody> </table>	T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α	220	6	8	1,14	38	16	45	0,6	3	18	0,85	26	10	63	0,7	230	1,5	35	1,18	23	11	65	0,7	6	12	1,20	42	14	42	0,6	240	6	26	1,53	41	15	43	0,6
T (°C)	V _e (LN/g _{cat} ·h)	X _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	α																																								
220	6	8	1,14	38	16	45	0,6																																								
	3	18	0,85	26	10	63	0,7																																								
230	1,5	35	1,18	23	11	65	0,7																																								
	6	12	1,20	42	14	42	0,6																																								
240	6	26	1,53	41	15	43	0,6																																								



La aparición de nuevos yacimientos de gas no convencional, el aprovechamiento de pequeñas fuentes de gas natural y la necesidad de procesos y reactores más eficientes abre la puerta hacia el estudio y el desarrollo de los sistemas estructurados para la Síntesis de Fischer-Tropsch. La idea de construir plantas compactas capaces de desarrollar el proceso *Gas-To-Liquids* en un espacio reducido o incluso móvil, supone un reto en la intensificación de la Síntesis de Fischer-Tropsch. Aunque existen algunos estudios, es necesario seguir investigando diferentes propuestas para la mejora de estos modernos sistemas.

En esta tesis se propone y estudia una forma de reducir las limitaciones difusionales que se observan en los catalizadores habituales utilizados en los reactores de lecho fijo para la SFT, modificando la porosidad de las partículas de catalizador. Esa misma idea se estudia también sobre catalizadores estructurados, analizando además el efecto de la conductividad térmica del sustrato en los resultados de actividad y selectividad en la Síntesis de Fischer-Tropsch.