

Tesis defendida por  
María de Jesús Martínez Carreón  
y aprobada por el siguiente Comité

---

Trino Armando Zepeda Partida  
Director del Comité

---

Dr. Andrey Simakov  
Miembro del Comité

---

Dr. Sergio Fuentes Moyado  
Miembro del Comité

---

Dr. Mikhail Shlyagin  
Miembro del Comité

---

Dr. Angel Martínez Hernández  
Miembro del Comité

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
Coordinador  
Programa de Posgrado en  
Física de Materiales

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales  
Director  
Dirección de Estudios de Posgrado

03 de Diciembre de 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA



---

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES

---

Propiedades catalíticas del sistema  $\text{Co}_{(x)}/\text{Fe}_{(y)}/\text{HMS}$   
para la síntesis de Fischer–Tropsch

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

María de Jesús Martínez Carreón

Ensenada, Baja California, México  
2012

Resumen de la tesis de María de Jesús Martínez Carreón, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Diciembre de 2012.

Propiedades catalíticas del sistema  $\text{Co}_{(x)}/\text{Fe}_{(y)}/\text{HMS}$   
para la síntesis de Fischer–Tropsch

Resumen aprobado por:

---

Dr. Trino Armando Zepeda Partida  
Director de Tesis

En este trabajo se sintetizó material HMS (sílice hexagonal mesoporosa) como soporte para la preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos a base de Co y Fe. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de Fischer-Tropsch (FT) a 1, 5, 10 y 20 bares de presión, en un reactor de lecho empacado y de flujo dinámico a una temperatura de reacción de 220°C. Se estudió el efecto de la carga metálica de los catalizadores monometálicos ( $\text{Co}_x/\text{HMS}$  y  $\text{Fe}_y/\text{HMS}$ ), así como la composición de los componentes activos en los catalizadores bimetálicos ( $\text{Co}_x\text{Fe}_y/\text{HMS}$ ). Los soportes y catalizadores se caracterizaron por adsorción-desorción de nitrógeno ( $S_{\text{BET}}$ ), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Vis (UV-Vis DRS), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Los catalizadores monometálicos a base de Fe exhibieron mejor conversión de CO en la reacción de FT, en comparación con los de Co. Independientemente de la naturaleza del metal activo (Co o Fe), las cadenas de hidrocarburos obtenidas dependen del contenido metálico. Cuando se incrementó el contenido metálico, el rendimiento de los productos se desplazó hacia hidrocarburos de mayor peso molecular (fracción de  $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$  y  $\text{C}_{19+}$ ). Además, se observó que el rendimiento se ve influenciado por la presión de operación dada la formación de cadenas de hidrocarburos más pesados con el incremento de la presión. En el caso de los catalizadores bimetálicos, estos mostraron una conversión mayor de CO, en comparación con los catalizadores monometálicos. El catalizador bimetálico  $\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$  (9 y 5 % en peso de Co y Fe, respectivamente), mostró alto rendimiento hacia la síntesis de hidrocarburos ligeros tipo gasolinas (alrededor del 50% de rendimiento de cadenas  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ ), mientras que catalizador  $\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$  (9 y 5 % en peso de Co y Fe, respectivamente), presentó un rendimiento alrededor del 55% hacia hidrocarburos de cadenas  $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ .

En general, se puede concluir que el rendimiento se ve influenciado por la naturaleza del metal activo, la presión de reacción, así como la composición de los catalizadores bimetálicos.

Palabras Clave: **Proceso Fischer-Tropsch, HMS, Catalizadores Fe-Co**

Abstract of the thesis presented by María de Jesús Martínez Carreón as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Material Physics. Ensenada, Baja California, México. December, 2012.

Catalytic properties of  $\text{Co}_{(x)}/\text{Fe}_{(y)}/\text{HMS}$  system on  
Fischer-Tropsch synthesis

Abstract approved by:

---

Ph.D. Trino Armando Zepeda Partida  
Advisor

Cobalt and iron monometallic and bimetallic catalysts supported on hexagonal mesoporous silica (HMS) were synthesized and studied. Support and catalysts were prepared by sol-gel and by incipient wetness impregnation respectively, varying the metallic content to study their effect. Characterization techniques used in this work were  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms ( $S_{\text{BET}}$ ), X-ray diffraction (XRD), UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), temperature programmed reduction (TPR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). To evaluate their performances, Fischer-Tropsch (FT) synthesis was carried out at 1, 5, 10 and 20 bars of pressure in a fluidized packed bed reactor, at a fixed temperature of 220 °C.

Fe monometallic catalysts presented greater CO conversion values than Co monometallic catalysts. The chain length of products depended on pressure and on metallic content regardless of the type of metal (Fe or Co). Either an increment on metallic content or on pressure –or both-- shifted the production to long chain hydrocarbons ( $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$  and  $\text{C}_{19+}$ ).

Compared to monometallic catalysts, bimetallic catalysts showed greater CO conversion values. The  $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}/\text{HMS}$  (9% and 5% by weight of Co and Fe, respectively) catalyst, presented high performance in the production of short chain (gasoline-like) hydrocarbons, while the  $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}/\text{HMS}$  (3% and 5% by weight of Co and Fe, respectively) catalyst promoted preferably the production of long chain hydrocarbons ( $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ ).

In general, CO conversion performance depends to the reaction pressure, the kind of active metal of the catalyst, and metallic composition in bimetallic catalysts.

**Keywords: FT process, HMS, bimetallic Fe-Co catalysts**

## Dedicatoria

A mis padres, cate de mi corazón,  
por su amor y apoyo constante.

A mis hermanos: Octavio, Jorge y Xóchitl,  
por ser mi pensamiento feliz en los días grises.

A Juan, Wen, Cris, Esther C., Chío y Mirta,  
por ser inspiración en mi vida.

## Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Trino Zepeda Partida, por el apoyo y confianza en este proyecto de tesis.

Al comité de tesis conformado por Dr. Andrey Simakov, Dr. Angel Martínez Hernández, Dr. Mikhail Shlyagin y Dr. Sergio Fuentes Moyado, por el tiempo dedicado en los avances de tesis y la revisión de este trabajo.

Al Dr. Pedro Castaño y al grupo de procesos catalíticos y valorización de residuos (ProCatVaRes) de la Universidad del País Vasco, por su ayuda en la caracterización de los catalizadores bimetálicos, durante mi estancia en Bilbao.

Al Ing. Israel Gradilla por su apoyo en el microscopio electrónico de barrido.

A los técnicos Francisco Ruiz y Jaime Mendoza por su ayuda en el microscopio de transmisión electrónica.

Al Dr. Felipe Castellón por su apoyo en las mediciones de UV-Vis e IR.

Al personal de cómputo del CNyN, Lic. Margoth Sainz y Lic. Juan Peralta, por la ayuda brindada en todo momento.

A Anita Patrón por su asesoría en el área de biblioteca.

A los Dres. Roberto Machorro, Jesús Heiras, Jesús A. Díaz, Noé Díaz y Oscar Olvera por las conversaciones amenas.

Al personal académico y administrativo del CICESE y del CNyN-UNAM de quienes siempre he recibido un trato amable.

Al CONACyT por el apoyo económico con número (CVU/becario) 290939/242864, por la beca mixta No. 300490 y al proyecto CONACyT 152012 por el apoyo de tres meses de beca.

A los mueganitos (Aldo, Belman, Chicali, Duilio, Fátima, Juan, Mariana, Migue, Mimí y Tosto) por los consejos, disertaciones y atesorable amistad.

A la banda Malaka (Ena, Esther, Hugo, Julio, Raquel, Stauros y Tania) por los viajes, juergas, copas y demás.

A Eunice y Margoth por hacerme sentir como en casa desde que llegué a Ensenada.

A mis compañeros de generación y todos mis amigos de Ensenada (de enlistarlos no quedaría sitio para los resultados de la tesis) por tantos momentos memorables.

A toda mi familia.

## Tabla de contenido

Resumen .....	i
Abstract .....	ii
Dedicatoria .....	iii
Agradecimientos .....	iv
Tabla de contenido .....	vi
Lista de figuras .....	viii
Lista de tablas .....	xii
1. Introducción .....	1
1.1 Marco teórico .....	1
1.2 Antecedentes .....	5
1.3 Hipótesis .....	11
1.4 Objetivos .....	11
1.4.1 Objetivo General.....	11
1.4.2 Objetivos Particulares.....	11
2. Materiales y Métodos.....	12
2.1 Síntesis del soporte.....	12
2.2 Síntesis de los catalizadores.....	15
2.2.1 Catalizadores monometálicos.....	15
2.2.2 Catalizadores bimetálicos.....	17
2.3 Caracterización .....	21
2.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX) .....	21
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	22
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) / Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	25
2.3.4 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	25
2.3.5 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa .....	28
2.3.6 Espectroscopia IR.....	30
2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR).....	33
2.3.8 Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	35
2.4 Pruebas Catalíticas .....	37

3. Resultados y Discusión .....	41
3.1 Síntesis del soporte.....	41
3.2 Catalizadores monometálicos .....	42
3.2.1 Espectroscopia de dispersión de energía.....	42
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	43
3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	45
3.2.4 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa .....	47
3.2.5 Espectroscopia IR.....	49
3.2.6 Reducción a temperatura programada .....	51
3.2.7 Conversión de CO en la reacción de FT.....	53
3.2.8 Rendimiento .....	55
3.3 Catalizadores bimetálicos .....	57
3.3.1 Difracción de Rayos-X de bajo ángulo.....	57
3.3.2 Difracción de Rayos-X de ángulo amplio.....	58
3.3.3 Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo .....	59
3.3.4 Fisisorción de Nitrógeno .....	60
3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	61
3.3.6 Conversión de CO en la reacción de FT.....	62
3.3.7 Rendimiento .....	63
3.4 Comparación de rendimiento entre catalizadores monometálicos y bimetálicos .....	64
Conclusiones .....	66
Referencias bibliográficas.....	67
Apéndice A .....	74
Apéndice B .....	75

## Lista de figuras

Figura		Página
1.	Pasos básicos en el proceso Fischer-Tropsch .....	4
2.	Precio corriente del petróleo crudo. Gráfica construida con datos recopilados de: "2011 British Petroleum Statistical Review of World Energy", British Petroleum, < <a href="http://www.bp.com/statisticalreview">http://www.bp.com/statisticalreview</a> > .....	4
3.	Número de patentes y artículos del proceso FT publicados por década. Adaptado de "Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th century", Casci, J. L., Lok, C. M., & Shannon, M D. Catalysis Today, 145, p. 41 .....	5
4.	El concepto triangular.....	6
5.	Comportamiento de los metales de transición para la síntesis FT. Adaptado de "Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization:The Eni experience", Perego, C., Bortolo, R., & Zennaro, R., 2009. Catalysis Today, 142, p. 11 .....	7
6.	Patrón de DRX correspondiente a la sílica hexagonal mesoporosa. Adaptado de "Catalytic activity of Pt and Pd catalysts supported on HWP/HMS in the selective hydroisomerization of n-pentane. Effect of reaction temperatura". Blandria, L., Marín-Astorga, N., García, E., Sosa, E., Aguirre, F., Villarroel, M., Uzcátegui, A., & Imbert, F., 2011, Catalysis Today, 172(1), p. 2 .....	12
7.	Método sol-gel. (I) Surfactante i.e. bromuro de hexadeciltrimetilamonio para formar micelas cristalinas en agua. (II) Precursor cerámico sol-gel, TEOS, añadido a la solución micelar para hacer una red de sílice alrededor de las micelas mediante hidrólisis y condensación. (III) Remoción de la plantilla orgánica por tratamiento térmico o extracción para obtener un material mesoporoso, en este caso, sílica hexagonal ordenada MCM-41. Adaptada de: <a href="http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/mesoporous-materials.html">http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/mesoporous-materials.html</a> .....	14
8.	Representación gráfica de la Ley de Bragg .....	21

9. Esquema de la formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. El haz de electrones atraviesa un material cristalino de cierto espesor formando un patrón de difracción y la imagen correspondiente. Extraído de “Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala” Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. 2005. En: Bucio, L. (ed.). *Cristalografía Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, México..... 23
10. Identificación de las partículas metálicas en las imágenes utilizando MET..... 24
11. Isotermas típicas de adsorción BET. Adaptado de “Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, IUPAC, 1985, *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), p. 612 ..... 26
12. Histéresis típicas de adsorción BET. Adaptado de “Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, IUPAC, 1985, *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), p. 612 ..... 27
13. Reflexión difusa en superficies rugosas ..... 29
14. Equipo espectroscópico utilizado para mediciones UV-Vis por reflectancia difusa. .... 29
15. Obtención del espectro UV-Vis con fibra óptica mediante reflectancia difusa..... 29
16. Niveles de energía de un oscilador inarmónico..... 31
17. Vibraciones fundamentales de las moléculas. Adaptado de “Spectroscopy in Catalysis, an introduction. Second completely revised edition”. Niemantsverdriet, J. W. 2000. Wiley-VCH, p. 205..... 33
18. Esquema de un aparato de reducción a temperatura programada. Obtenida de: “Supported metal catalysts preparation” Pinna, F. 1998, *Catalysis Today*, 41(1-3), p. 135 ..... 34
19. Elementos analizados por ICP-MS (en color). Obtenida de “Technical Note ICP-Mass Spectrometry: The 30-Minute Guide to ICP-MS”, Perkin-Elmer, 2004, consultado el 27 de julio de 2012, de [http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch\\_icpmsthirtyminute\\_guide.pdf](http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch_icpmsthirtyminute_guide.pdf) ..... 35

20.	Difracción de Rayos-X de bajo ángulo del soporte HMS.....	41
21.	Espectro de EDS del catalizador Fe <sub>15</sub> HMS. ....	42
22.	Micrografías de MEB. a)HMS, b)Co <sub>03</sub> HMS, c)Co <sub>12</sub> HMS, d)Fe <sub>05</sub> HMS, e)Fe <sub>15</sub> HMS. ....	44
23.	Isotermas de adsorción de Nitrógeno de los catalizadores. a) catalizadores Co <sub>XX</sub> /HMS, b) catalizadores Fe <sub>YY</sub> /HMS. ....	47
24.	Resultados de absorbancia por reflectancia difusa en la región UV-Vis para los catalizadores Co <sub>XX</sub> /HMS. ....	48
25.	Resultados de absorbancia por reflectancia difusa en la región UV-Vis para los catalizadores Fe <sub>YY</sub> /HMS. ....	49
26.	Espectros de infrarrojo. a) catalizadores Co <sub>XX</sub> /HMS, b) catalizadores Fe <sub>YY</sub> /HMS. ....	51
27.	Perfiles de reducción de los catalizadores Co <sub>XX</sub> /HMS.....	52
28.	Perfiles de reducción de los catalizadores Fe <sub>YY</sub> /HMS. ....	53
29.	Perfiles de reducción de los catalizadores Fe <sub>YY</sub> /HMS. ....	54
30.	Rendimiento de catalizadores de Co <sub>XX</sub> /HMS vs presión. a) 1 bar, b) 5 bar, c) 10 bar, d) 20 bar.  Co <sub>03</sub> /HMS,  Co <sub>06</sub> /HMS,  Co <sub>12</sub> /HMS .....	56
31.	Rendimiento de catalizadores de Fe <sub>YY</sub> /HMS vs presión. a) 1 bar, b) 5 bar, c) 10 bar, d) 10 bar.  Fe <sub>05</sub> /HMS,  Fe <sub>10</sub> /HMS,  Fe <sub>15</sub> /HMS .....	57
32.	Difracción de Rayos X de bajo ángulo. a) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS, XX=3, 6, 9, 12 b) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>YY</sub> /HMS, XX+YY=10 .....	58
33.	Difracción de Rayos X de ángulo amplio. a) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS, XX=3,6,9,12 b)Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>YY</sub> /HMS, XX+YY=10 .....	59
34.	Isotermas de adsorción de nitrógeno. a) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS, XX=3,6,9,12. b) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>YY</sub> /HMS, XX+YY=10 .....	61
35.	Histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas. ....	62
36.	Rendimiento de catalizadores bimetálicos. a) Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS, XX=3,6,9 b)Serie Co <sub>XX</sub> Fe <sub>YY</sub> /HMS, XX+YY=10 .....	63

37. Gráfica de Conversión de CO versus rendimiento cadenas tipo gasolina a 20 bar de presión para catalizadores monometálicos y bimetálicos ..... 64
38. Gráfica de Conversión de CO versus rendimiento cadenas tipo diesel a 20 bar de presión para catalizadores monometálicos y bimetálicos... 65

## Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Algunas propiedades de biocombustibles para el sector transporte.....	3
2.	Ventajas y desventajas de los metales empleados como catalizadores. Acevedo-Alfaro, J. G. (2009). Combustibles sintéticos a partir del proceso Fischer-Tropsch. (Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Veracruz). Recuperada de: <a href="http://cdigital.uv.mx/bitstream/12345678/924/1/JGerardo%20Acevedo%20Alfaro.pdf">http://cdigital.uv.mx/bitstream/12345678/924/1/JGerardo%20Acevedo%20Alfaro.pdf</a> .....	8
3.	Datos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para catalizadores monometálicos .....	16
4.	Cantidades de solución precursora y soporte utilizadas en la síntesis de catalizadores monometálicos.....	17
5.	Datos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para catalizadores bimetálicos.....	19
6.	Cantidades de solución precursora y soporte utilizadas en la síntesis de catalizadores bimetálicos.....	20
7.	Influencia de las condiciones de operación del proceso FT en la selectividad. Adaptada de “Fischer-Tropsch Refining”, de Klerk, A., 2011. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. 83 p. ....	38
8.	Resultados del análisis químico elemental por EDS en catalizadores monometálicos .....	43
9.	Resultados Propiedades físicas determinadas por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	46
10.	Conversión de CO versus presión para catalizadores monometálicos...	54
11.	Contenido metálico en catalizadores bimetálicos. ....	60
12.	Propiedades físicas de los catalizadores bimetálicos determinadas por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	60
13.	Conversión de CO a 20 bar de P en catalizadores bimetálicos.....	63

## 1. Introducción

---

### 1.1 Marco teórico

Los hidrocarburos derivados del petróleo, el gas natural y el carbón, son esenciales en muchos sentidos para la calidad de la vida moderna. La mayor parte de los hidrocarburos del mundo se utiliza como combustible para la propulsión, generación de energía eléctrica y calefacción. Asimismo, la industria química, petroquímica, del plástico y caucho son dependientes de los hidrocarburos como materia prima para sus productos.

En los últimos años, se ha incrementado considerablemente la demanda de combustibles fósiles; en el año 2000, éstos contribuyeron con el 85% del consumo de energía en Estados Unidos y el 86% a nivel mundial (Olah, G. A., Goepper, A. & Surya-Prakash, G. K. 2006).

Actualmente la producción mundial de combustibles, como gasolina y diesel, se basa principalmente en la refinación<sup>1</sup> del petróleo crudo. Éste se forma a partir de los restos fosilizados de plantas y animales muertos, más la exposición al calor y presión en la corteza de la Tierra (Dry, M. E. 2002). Sin embargo, el uso de dichos combustibles nos ha enfrentado a tres problemas fundamentales:

- i) la emisión de contaminantes como azufre, nitrógeno y aromáticos, asociada a estos hidrocarburos;
- ii) para la extracción del crudo se requiere de una excavación profunda;
- iii) no son fuentes renovables.

El primer problema se puede resolver, parcialmente, mediante procesos de separación e hidroprocesamiento de las fracciones ligeras del petróleo (Steynberg, A. P. 2004) con los cuales se logra disminuir considerablemente el contenido de los contaminantes presentes. El segundo problema encarece considerablemente los costos de producción. El tercer problema mencionado desafortunadamente no

---

<sup>1</sup> Proceso de destilación o separación física de compuestos que tienen diferente punto de fusión.

tiene solución; según un estudio realizado por Shafiee y Topal de la Universidad de Queensland (2009): sí la tasa de consumo mundial de reservas de petróleo sigue la tendencia de 2006, las reservas de petróleo tendrían una duración de 40 años.

Partiendo de la creciente dificultad para extraer el petróleo y de la duración de las reservas del mismo, se ha vuelto altamente conveniente explorar la obtención de fuentes alternas para la obtención de combustibles líquidos como la gasolina y el diesel.

Los hidrocarburos líquidos provenientes de fuentes alternas a los combustibles fósiles son conocidos como hidrocarburos “verdes” y actualmente se investiga cómo pueden contribuir a solventar las necesidades energéticas para el autotransporte y, como beneficio adicional, abatir la contaminación ambiental.

Existen diversas propuestas para la obtención de hidrocarburos “verdes”, principalmente gasolina y diesel, con calidad igual o superior a los provenientes de fuentes fósiles, entre estas alternativas se encuentran el biodiesel (Calais, P., Sims, R. 2000), hidrógeno (Delucchi, M. A. 1989), el gas natural (Hekkert, M. P., Hendriks, F. H., Faaij, A. P., & Neelis, M. L. 2005), el bio-dimetil éter (Wu, M., Wu, Y., & Wang, M. 2006), el etanol (Goldemberg, J., Coelho, S. T., Nastari, P. M., & Lucon, O. 2004) y la síntesis de Fischer-Tropsch (Van Vilet, O. P. R., Faaij, A. P. C., & Turkenburg, W. C. 2009). También se puede encontrar en los trabajos de MacLean, H. L., Lave, L. B. (2003), Larson, E. D. (2006) y Demirbas, A. (2009) comparación entre las fuentes alternas mencionadas.

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT), se desarrolló por Franz Fischer y Hans Tropsch en Alemania en la década de 1920. Estos autores encontraron que el monóxido de carbono y el hidrógeno, en presencia de catalizadores de hierro, cobalto y metales nobles, producen una mezcla de hidrocarburos lineales cuyo intervalo va de metano a ceras (Caldwell, L. 1980).

En la tabla 1 se muestran algunas de las características principales de los hidrocarburos líquidos fósiles comparados con las de los hidrocarburos sintéticos obtenidos por FT. En ella podemos apreciar que las propiedades energéticas y de

densidad son similares en los hidrocarburos líquidos fósiles y en los sintéticos. La gasolina y diesel que se obtienen mediante el proceso FT no contienen S y N, tienen niveles bajos de aromáticos, no se requieren cambios mecánicos en los vehículos para el uso de estos combustibles, y las emisiones de partículas sólidas es menor que en el caso de los hidrocarburos fósiles (Dry, M. E. 1999).

**Tabla 1. Algunas propiedades de biocombustibles para el sector transporte**

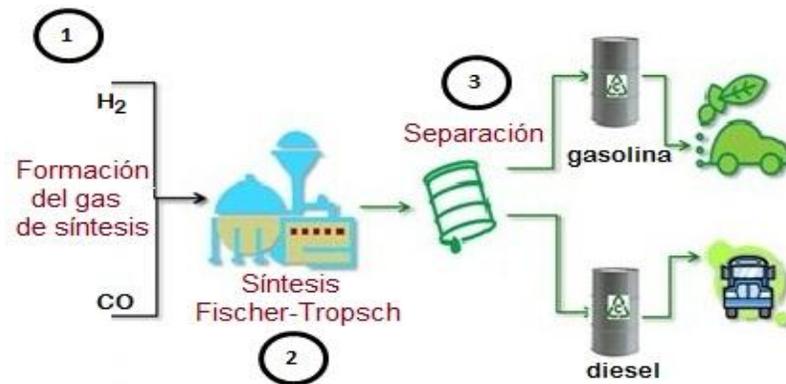
Tipo de Combustible	Densidad (Kg/L) a 15 °C		Densidad energética (MJ/Kg)		Otros Aspectos	
	Fósil	FT	Fósil	FT	Fósil	FT
Gasolina	0.75	0.75	46	46-48	El índice de octano <sup>1</sup> depende del refinamiento, contiene azufre y aromáticos.	No contiene S y N, bajo en aromáticos. El índice de octano depende de las condiciones de síntesis.
Diesel	0.85	0.84	46	46-50	El índice de cetano <sup>2</sup> depende del refinamiento, contiene azufre y aromáticos.	No contiene S y N, bajo en aromáticos. El índice de octano depende de las condiciones de síntesis.

El proceso FT, según Lynch, T. R. (2007), consiste inevitablemente de tres pasos que se enlistan a continuación y se ejemplifican en la Figura 1.

- Formación de gas de síntesis
- Reacción o Síntesis FT
- Separación de los productos de interés

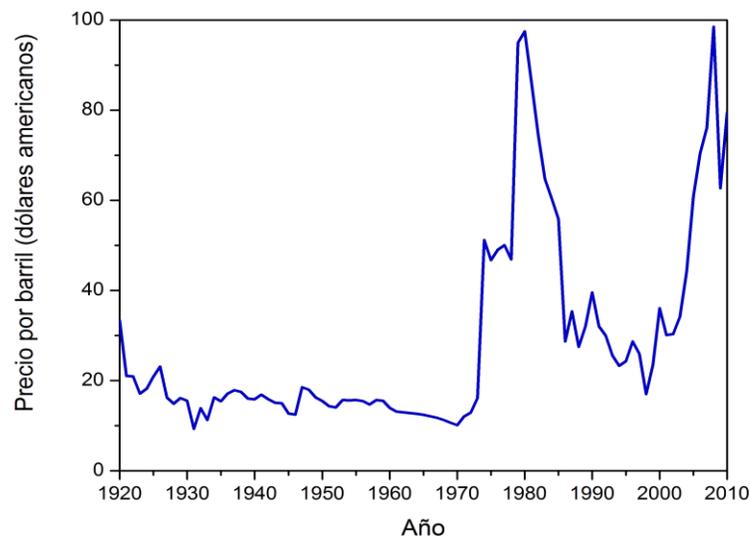
<sup>1</sup> Medida de la calidad y capacidad antidetonante de una gasolina. Es indicativo del grado de eficiencia de la combustión, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor.

<sup>2</sup> Medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del Diesel. Es indicativo del grado de eficiencia de la combustión de este energético en el motor.



**Figura 1. Pasos básicos en el proceso Fischer-Tropsch**

El proceso FT será de más interés conforme las reservas de crudo se agoten o suba el precio del crudo. Su viabilidad económica depende del precio del petróleo crudo que a partir de 1998 ha ido a la alza (ver Fig. 2), de las políticas medioambientales, así como de la prohibición de la quema del gas natural (Dry, M. E. 2002).



**Figura 2. Precio corriente del petróleo crudo. Gráfica construida a partir de datos tomados de “2011 British Petroleum Statistical Review of World Energy”, British Petroleum, <<http://www.bp.com/statisticalreview>>**

La producción de hidrocarburos líquidos a través del proceso FT es un reto en la catálisis petroquímica que ha recuperado el interés de los investigadores en las últimas décadas como se observa en la Figura 3.

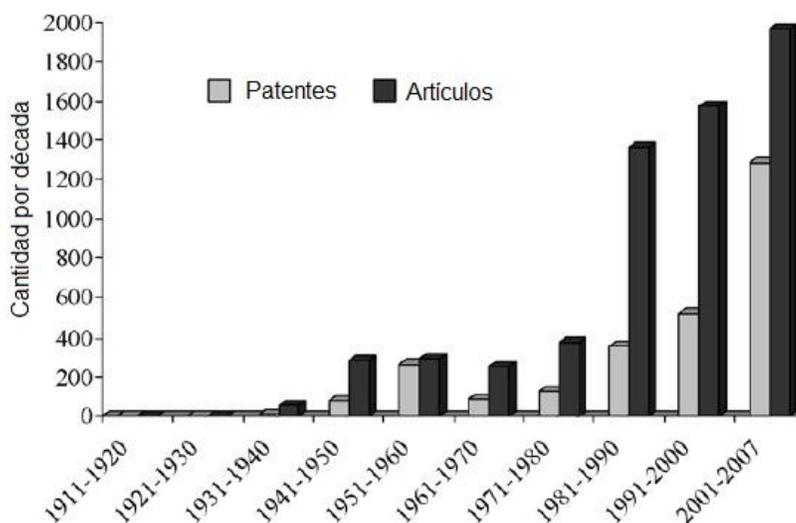


Figura 3. Número de patentes y artículos del proceso FT publicados por década. Adaptado de “Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th century”, Casci, J. L., Lok, C. M., & Shannon, M D. *Catalysis Today*, 145, p. 41

La mayoría de los artículos publicados sobre el proceso FT se dividen en dos grupos: el desarrollo de catalizadores y el diseño de reactores (Geerlings, J. J. C., Wilson, J. H., Kramer, G. J., Kuipers, H. P., Hoek, A., & Huisman, H. M. 1999). En la presente tesis se pretende sintetizar un catalizador bimetálico para obtener información sobre la relación entre el contenido metálico y su rendimiento en la síntesis FT.

## 1.2 Antecedentes

La síntesis de FT es un proceso catalítico mediante el cual un gas de síntesis, formado por una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de catalizadores metálicos heterogéneos, forma hidrocarburos líquidos.

El diseño de un catalizador es una combinación óptima de sus propiedades catalíticas, fisicoquímicas y mecánicas que se conoce como “el concepto triangular” (ver Fig. 4) el cual fue propuesto por Anderson y se adaptó a la reacción de FT por Farrauto y Bartholomew (1997).



**Figura 4. El concepto triangular**

En los experimentos iniciales, Franz Fischer y Hans Tropsch (1923, 1924) utilizaron como catalizador limaduras de hierro impregnadas de carbonato de potasio a una presión de 150 bar y temperaturas de 400 a 450°C.

Poco después solicitaron una patente (Fischer, F., Tropsch, H. 1925) describiendo un proceso para producir hidrocarburos líquidos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno utilizando un catalizador metálico. El mismo proceso en catalizadores a base de cobalto requería temperaturas y presiones menores que para los catalizadores a base de Fe (Fischer, F., Tropsch, H. 1926).

La empresa Ruhrchemie AG adquirió los derechos de la patente en 1934. Dos años después, la primera planta de FT comenzó a operar en Oberhausen, Alemania, utilizando catalizadores de cobalto (Casci, J. L., Lok, C. M., & Shannon, M D. 2009).

La síntesis de FT con catalizadores de hierro a presiones moderadas, de 2 a 100 kPa, fue publicada por Fischer, F., Pichler, H. (1937). Se comercializó por las

compañías Ruhrchemie y Lurgi con el nombre de proceso ARGE y se estableció en la planta de Sasol en Sasolburg, Sudáfrica en 1955 (Frohning, C. D., Kölbel, H., Ralek, M., Rottig, W., Schnur, F., & Schulz, H. 1977).

En las últimas décadas, el desarrollo de catalizadores ha evolucionado a partir de ensayos de prueba y error, basándose casi exclusivamente en pruebas de rendimiento hacia un diseño más racional que considera las relaciones de cantidad-estructura-rendimiento (Casci, J. L., Lok, C. M., & Shannon, M D. 2009), avocándose a los metales de transición. En la figura 5 se presenta un resumen de la actividad de los diferentes metales de transición para la síntesis de Fischer-Tropsch (Perego, C., Bortolo, R., & Zennaro, R. 2009).

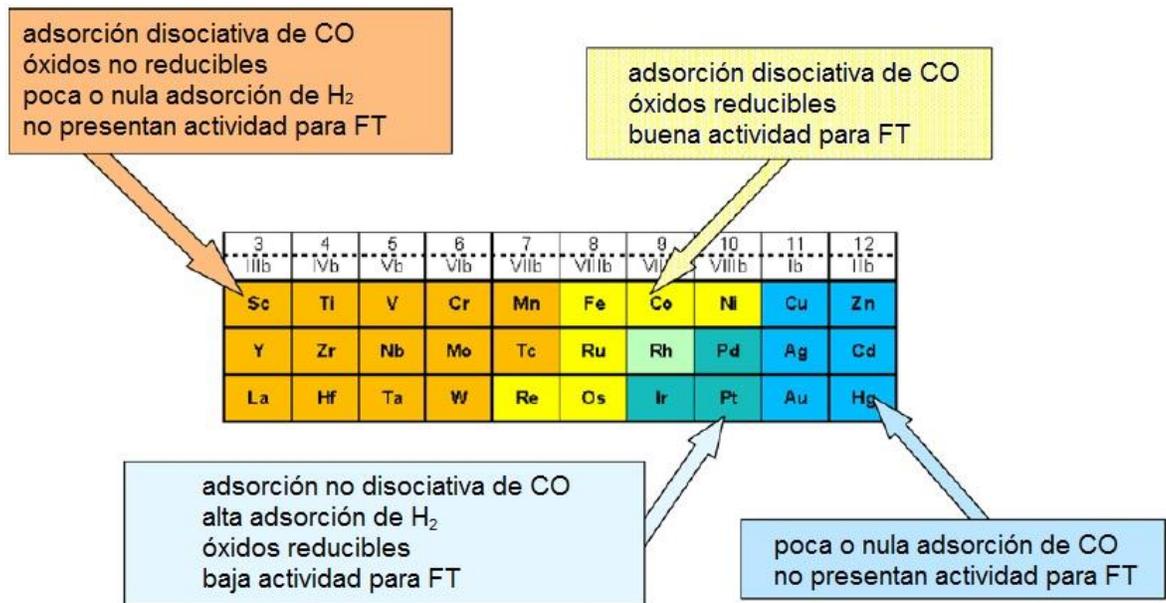


Figura 5. Comportamiento de los metales de transición para la síntesis FT. Adaptado de "Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience", Perego, C., Bortolo, R., & Zennaro, R., 2009. *Catalysis Today*, 142, p.11

Como se puede observar en la Figura 5, para obtener una buena actividad en la síntesis de FT se requiere de metales que permitan una adsorción disociativa de CO y buena adsorción de H<sub>2</sub>, por lo cual, los catalizadores más estudiados son los

de Fe, Co, Ni y Ru (de Klerk, A. 2011). En la tabla 2 se muestran las ventajas y desventajas de los metales mencionados.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los metales empleados como catalizadores. Acevedo-Alfaro, J. G. (2009). Combustibles sintéticos a partir del proceso Fischer-Tropsch. (Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Veracruz). Recuperada de: <http://cdigital.uv.mx/bitstream/12345678/924/1/JGerardo%20Acevedo%20Alfaro.pdf>

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Hierro (Fe)	Mínima producción de hidrocarburos ligeros. Amplio intervalo de fracciones de H <sub>2</sub> /CO en el gas de síntesis. A alta temperaturas (613 K) es ideal para la producción de olefinas claras con una baja selectividad hacia el metano. Mayor actividad.	Limitado para la producción de ceras pesadas. Tiende a formar carbón, causando la desactivación del catalizador. Se produce una gran cantidad de agua, lo que produce una inhibición en la actividad del catalizador, disminuyendo el crecimiento de cadena.
Cobalto (Co)	Mayor tiempo de vida del catalizador. Baja tendencia a formar carburos a 473-573 K y 2.5-4 MPa. Gran selectividad a la formación de ceras. Menor costo operativo en el proceso. Se adicionan promotores (Ru, Re o Pt) para prevenir la desactivación del catalizador.	Menor tolerancia al azufre y al amoníaco que el catalizador de Fe. Muy reducido el intervalo de fracciones de H <sub>2</sub> /CO. Alto precio (230 veces más que el hierro), por lo cual es soportado sobre óxidos de metal. Pero estos a su vez maximizan la selectividad y actividad del catalizador.
Níquel (Ni)	Posee una mayor actividad que el cobalto puro. Menos tendencia a la producción de carbón.	Forma fácilmente metal-carbonilos volátiles. En condiciones industriales produce principalmente metano.
Rutenio (Ru)	Catalizadores FT más activos. Se obtienen ceras de alto peso molecular a temperaturas de reacción tan bajas como 423 K. Activado en su forma metálica sin promotores para estabilizar su actividad.	Su alto precio (3x10 <sup>5</sup> veces más caro que el hierro) lo excluye de aplicación de escala industrial. Es limitado para estudios académicos debido a la dificultad de controlar la reacción.

También es necesaria una buena elección de soporte. El soporte óptimo debe ser químicamente inerte, con área superficial alta, buena resistencia mecánica e hidrotérmica y bajas interacciones metal-soporte (Perego, C., Bortolo, R., &

Zennaro, R. 2009). Las interacciones metal-soporte juegan un papel importante en la actividad y estabilidad del catalizador, por ejemplo, interacciones fuertes de Co-soporte permiten la formación de especies no fácilmente reducibles, teniendo como consecuencia una baja actividad; por otro lado, las interacciones débiles reducen la eficiencia y permiten agregados de partículas metálicas durante el proceso de reducción que también generan una baja actividad (Iglesia, E. 1997).

Los soportes típicos para preparar catalizadores FT son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o una combinación de estos óxidos. La actividad de los metales disminuyen en el orden de  $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co}$  al ser soportados sobre alúmina. Cuando se utiliza sílice como soporte, el orden es  $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru} > \text{Ni}$ . (Steynberg, A. P. 2004).

En esta tesis se sintetizaron catalizadores de Co y Fe ya que son los únicos aplicables a escala industrial y se eligió como soporte una sílice hexagonal mesoporosa (HMS).

En estudios realizados por Iglesia, E., Soled, S. L. & Fiato, R. A. (1992) y colaboradores establecieron una relación lineal entre la dispersión de cobalto y la actividad FT, independiente del tipo de soporte que se utilice, para dispersiones de cobalto hasta el 10%. Más tarde, Radstake, P. B., den Breejen, J. P., Bezemer, G. L., Bitter, J. H., de Jong, K. P., Frøseth, V., & Holmen, A (2007), demostraron que en dispersiones de cobalto altas la relación de actividad con respecto a la dispersión ya no es lineal.

Lira, E., López, C. M., Oropeza, F., Bartolini, M., Alvarez, J., Goldwasser, M., López-Linares, F., Lamonier, J. F., & M. Pérez-Zurita, M. J. (2008) estudiaron los efectos del uso de sílice con estructura hexagonal mesoporosa (HMS por sus siglas en inglés, *hexagonal mesoporous silica*) comparada con sílice tipo amorfa Santa Barbara (SBA por sus siglas en inglés, *Santa Barbara Amorphous type material*) y sílice mesoporosa de material cristalino Mobil (MCM por sus siglas en inglés, *Mobil Crystalline Materials*) en la síntesis de FT cuando sirve como soporte para el Co. Encontraron que aunque la HMS es estructuralmente menos ordenada que los otros dos tipos de sílices, muestra una estructura de poros tipo túnel u

hoyo de gusano, gruesas paredes de los poros y un alto grado de condensación; por lo tanto, exhibe mayor estabilidad térmica que las sílices SBA y MCM.

También encontraron que después de soportar Co en los diferentes soportes mesoestructurados de sílice, la HMS sobresalió por seguir teniendo un área superficial disponible mayor que las otras sílices. Otra característica de la HMS es su selectividad para formar hidrocarburos de  $C_5^+$  a diferencia de otras sílices cuya tendencia es hacia hidrocarburos de cadenas más largas que  $C_{19}^+$ .

Estudios sobre catalizadores bimetálicos de Fe-Co se pueden encontrar en la literatura en las patentes de Exxon (1985 y 1986). Éstas reportan que la adición de pequeñas cantidades de Co a catalizadores de Fe puede influir en la actividad de éstos. Kaleńczuk, R. J. (1994) reportó su uso en la reacción de síntesis de amoníaco y, Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (1997) utilizaron catalizadores de Fe-Co soportados en óxido de titanio para la síntesis de Fischer-Tropsch y recopilaron la información de las propiedades químicas y físicas de estos sistemas Fe/Co.

La presencia de dos o más metales a menudo conduce a una mejor actividad catalítica en la síntesis FT. En la última década, se ha aprovechado el potencial de los catalizadores bimetálicos dado que los efectos entre los dos metales producen catalizadores altamente activos, selectivos y estables.

El hecho de que el Co y el Fe posean individualmente actividad para la síntesis FT, convierte al sistema  $Co_{(x)}/Fe_{(y)}/HMS$  en un catalizador atractivo para ser estudiado, pues la selectividad de catalizadores bimetálicos es a menudo diferente de las de sus componentes por separado.

En este proyecto utilizaremos sílice con una estructura hexagonal mesoporosa como soporte para sintetizar catalizadores de cobalto y hierro. Se eligió Fe y Co puesto que estos metales son los que muestran mayor actividad catalítica que el Ru o el Ni al ser soportados en sílice.

### 1.3 Hipótesis

Se espera que los catalizadores de Fe y Co soportados sobre la sílice hexagonal mesoporosa (HMS) tendrán selectividad para la formación de hidrocarburos de cadenas tipo gasolina C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> y diesel C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>, en la reacción de Fischer-Tropsch.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo General

- Evaluar la actividad de catalizadores monometálicos Co<sub>(x)</sub>/HMS y Fe<sub>(y)</sub>/HMS así como los catalizadores bimetálicos de Co<sub>(x)</sub>/Fe<sub>(y)</sub>/HMS en la síntesis Fischer-Tropsch.

#### 1.4.2 Objetivos Particulares

- Determinar la actividad de catalizadores de Co<sub>(x)</sub>/HMS y Fe<sub>(y)</sub>/HMS en función del contenido metálico.
- Evaluar el efecto de la presión en la conversión y selectividad de la reacción en catalizadores monometálicos.
- Encontrar los contenidos óptimos de Fe y Co para la síntesis de catalizadores bimetálicos de Co<sub>(x)</sub>/Fe<sub>(y)</sub>/HMS.
- Caracterizar los catalizadores por diferentes técnicas para correlacionar los resultados con los de actividad y/o selectividad.

## 2. Materiales y Métodos

---

### 2.1 Síntesis del soporte

El soporte utilizado fue una sílice hexagonal mesoporosa, el cual es un material mesoestructurado y fue sintetizado mediante el método sol-gel.

Los materiales mesoestructurados son compósitos formados por dos fases, una orgánica y otra inorgánica. Estos materiales existen hasta que la fase orgánica se elimina. Los materiales mesoporosos pueden ser caracterizados mediante difracción de rayos X de bajos ángulos ya que presentan reflexiones características en valores de  $2\theta$  menores a  $10^\circ$  (ver Fig. 6), debido al gran espaciamiento interplanar de los arreglos de poros (Contreras-García, M. E., García-Benjume M. L., Macías-Arreguín, E. E. y Carreón-Garcidueñas, M. A. 2005).

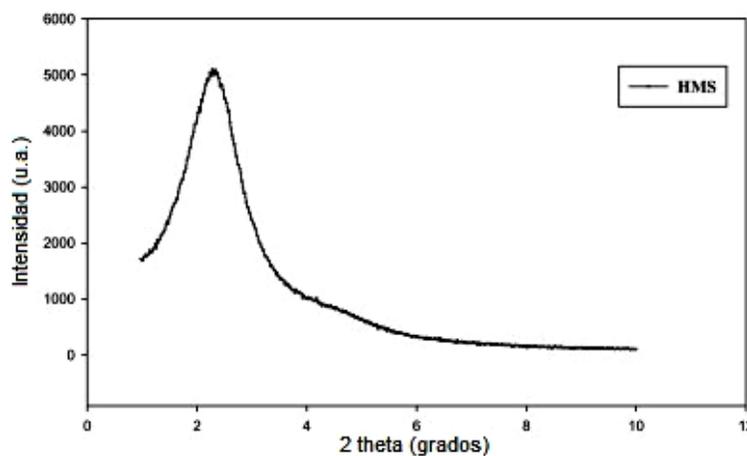


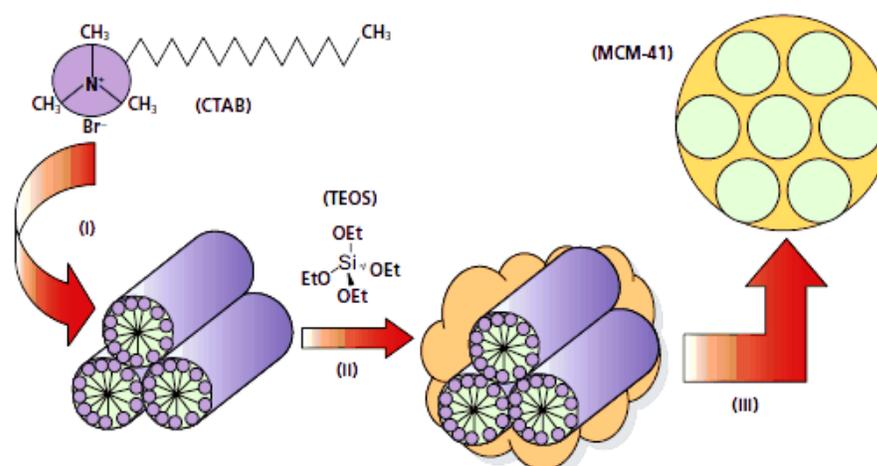
Figura 6. Patrón de DRX correspondiente a la sílice hexagonal mesoporosa. Adaptado de “Catalytic activity of Pt and Pd catalysts supported on HWP/HMS in the selective hydroisomerization of n-pentane. Effect of reaction temperatura”. Belandria, L., Marín-Astorga, N., García, E., Sosa, E., Aguirre, F., Villarroel, M., Uzcátegui, A., & Imbert, F., 2011, *Catalysis Today*, 172(1), p. 2

El método sol-gel, ejemplificado en la figura 7, consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión en fase líquida de partículas coloidales que son suficientemente

pequeñas para permanecer suspendidas. El gel es un sólido que consiste de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida (González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F. y Martínez, J. R. 2000).

La solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones que contienen complejos metálicos. Los precursores comúnmente utilizados son los alcóxidos metálicos. Éstos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación, que es prácticamente una polimerización, hasta conducir a un óxido metálico amorfo. El alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso (González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F. y Martínez, J. R. 2000).

El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. La remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen baja densidad mientras que los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo micro o mesoporosos (González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F. y Martínez, J. R. 2000).



**Figura 7. Método sol-gel. (I) Surfactante i.e. bromuro de hexadeciltrimetilamonio para formar micelas cristalinas en agua. (II) Precursor cerámico sol-gel, TEOS, añadido a la solución micelar para hacer una red de sílice alrededor de las micelas mediante hidrólisis y condensación. (III) Remoción de la plantilla orgánica por tratamiento térmico o extracción para obtener un material mesoporoso, en este caso, sílica hexagonal ordenada MCM-41. Adaptada de: <http://www.sigmaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/mesoporous-materials.html>**

La síntesis del soporte HMS se realizó en 4 etapas.

En la etapa 1 se mezclaron 200 mL de etanol ( $C_2H_5OH$ , ACS,  $\geq 99.5\%$ , Aldrich), 8.9013 g de dodecilamina ( $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ , 98%, Aldrich), 100 mL de agua tridestilada y 2 mL de ácido clorhídrico (HCl, ACS, 37%, Aldrich) en un vaso de precipitado, la mezcla se tuvo en agitación vigorosa durante 15 min. Se monitoreó la aparición de espuma, bajando la intensidad de agitación cuando ésta se formaba.

La etapa 2 consistió en añadir 13 mL de mesetileno ( $C_9H_{12}$  98% Aldrich) a la mezcla de la etapa 1 y se dejó 30 min en agitación. Durante la etapa 2 se preparó una mezcla, la cual nombraremos solución A con 50 mL de etanol y 38.2 mL de tetraetilortosilicato (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ , 98%, Aldrich).

Para la etapa 3 la solución A se agregó lentamente (gota a gota) a la mezcla obtenida en la etapa 2, manteniendo la agitación vigorosa. Una vez adicionada la solución se tapó el vaso de precipitado con parafilm haciendo un pequeño orificio y se dejó 24 h en agitación.

En la etapa 4 se filtró la mezcla, se lavó con 100 mL de agua tridestilada y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente se secó a 100 °C durante 5 h. por último se calcinó a 550 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C min<sup>-1</sup> dejándose a la máxima temperatura por 4 h. El sólido obtenido se etiquetó como HMS.

## 2.2 Síntesis de los catalizadores

La incorporación de Co, Fe o Co-Fe en la HMS se realizó con el método de impregnación incipiente (Pinna, F. 1998) utilizando como precursor metálico soluciones acuosas de acetato de cobalto tetrahidratado (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) y nitrato de hierro nonahidratado (FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·9H<sub>2</sub>O).

### 2.2.1 Catalizadores monometálicos

En la síntesis de catalizadores monometálicos se prepararon 10 mL de las soluciones Co-3%, Co-6%, Fe-5%, Fe-7.5% y Fe-10% a utilizar en la impregnación del soporte.

Para las soluciones de Co-6%, Fe-10% y Fe-15% se consideró un volumen de impregnación de 1.1 mL/g, el peso molecular del precursor, peso molecular del metal a impregnar y porcentaje de metal en la solución, con el fin de calcular la masa de precursor a aforar (con agua tridestilada) en un matraz volumétrico de 10 mL, mediante la siguiente ecuación:

$$(10\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{\% \text{ metal}}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{\% \text{ metal}}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{\text{PM precursor}}{\text{PM metal}} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = \text{masa de precursor a aforar} \quad (1)$$

Realizando los cálculos para la solución Co-6% tenemos:

$$(10\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{6\%}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{6\%}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{248.93\text{ g/mol}}{58.93\text{ g/mol}} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = 2.4509\text{ g de } \text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

En la tabla 3 se muestran los datos considerados y obtenidos en la ecuación (1), la columna con título “masa calculada” presenta la cantidad de precursor a aforar mientras que la columna “masa pesada” es la masa reportada en la balanza analítica, la cual se aforó a 10 mL .

**Tabla 3. Datos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para catalizadores monometálicos**

<b>Solución</b>	<b>Precursor</b>	<b>PM precursor</b>	<b>% metal</b>	<b>PM metal</b>	<b>masa calculada</b>	<b>masa pesada</b>
Co-6%	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	248.93 g/mol	6	58.930 g/mol	2.4509 g	2.4512 g
Fe-7.5%	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00 g/mol	7.5	55.847 g/mol	5.3318 g	5.3381 g
Fe-10%	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00 g/mol	15	55.847 g/mol	7.3073 g	7.3168 g

Las soluciones Co-3% y Fe-5% se obtuvieron tomando 5 mL de Co-6% y Fe-10% respectivamente y aforando, con agua tridestilada, a 10 mL en un matraz volumétrico.

Una determinada cantidad de soporte se colocó en 6 crisoles, posteriormente a cada crisol se le añadió un tipo de solución precursora.

La adición se realizó gota a gota con una micropipeta de volumen variable (100 a 1000  $\mu\text{L}$ ) procurando que la impregnación fuera homogénea en todo el soporte con el uso de una espátula. Las cantidades usadas en cada crisol se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Cantidades de solución precursora y soporte utilizadas en la síntesis de catalizadores monometálicos

Etiqueta	soporte (HMS)	Solución precursora	
		tipo	cantidad
Co <sub>03</sub> /HMS	0.9725 g	Co-3%	1.065 mL
Co <sub>06</sub> /HMS	0.9419 g	Co-6%	1.035 mL
Co <sub>12</sub> /HMS	0.9406 g	Co-6%	1.035 mL
Fe <sub>05</sub> /HMS	0.9503 g	Fe-5%	1.045 mL
Fe <sub>10</sub> /HMS	0.9012 g	Fe-10%	1.000 mL
Fe <sub>15</sub> /HMS	0.8511 g	Fe-7.5%	0.935 mL

Las muestras impregnadas fueron maduradas a temperatura ambiente por 4h y después se secaron a 120°C durante 5h. Terminado el secado, los crisoles con etiqueta Co<sub>12</sub>/HMS y Fe<sub>15</sub>/HMS se volvieron a impregnar con la cantidad mencionada en la Tabla 5 y se repitió el proceso de reposo y secado.

Finalizado el proceso de secado de todas las muestras, se calcinaron a 550°C, con una rampa de calentamiento de 2°C min<sup>-1</sup>, manteniendo la temperatura máxima por un lapso de 4h. Los polvos obtenidos corresponden a los catalizadores etiquetados de la siguiente manera:

- Catalizadores de Co soportados en HMS, con leyenda CoXX/HMS donde XX indica el contenido metálico nominal.
- Catalizadores de Fe soportados en HMS, con leyenda FeYY/HMS donde YY indica el contenido metálico nominal.

-

### 2.2.2 Catalizadores bimetálicos

Soluciones precursoras bimetálicas de 3 mL, a utilizar en la impregnación de soporte, se prepararon en viales de vidrio volumétricos de 10 mL con tapa rosca de teflón. Para ello se etiquetaron 8 viales con las leyendas: ref, Co<sub>03</sub>Fe<sub>05</sub>, Co<sub>06</sub>Fe<sub>05</sub>, Co<sub>09</sub>Fe<sub>05</sub>, Co<sub>12</sub>Fe<sub>05</sub>, Co<sub>5.0</sub>Fe<sub>5.0</sub>, Co<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub> y Co<sub>2.5</sub>Fe<sub>7.5</sub>.

Se añadió un imán teflonado cilíndrico (10x4 mm) en cada vial. En el vial con la leyenda “ref” se colocaron 3 mL de agua tridestilada, a fin de servir de referencia del nivel de volumen. Se añadió 1 mL de agua tridestilada a cada vial restante.

La preparación de las soluciones precursoras de 3 mL consistió en agregar, al mL de agua tridestilada de cada vial, una cantidad de nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) según la ecuación (2), agitar durante unos segundos, después se añadió nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en cantidad calculada con la ecuación (3), enseguida se adicionó agua tridestilada hasta llegar al mismo nivel de volumen que el vial con etiqueta “ref” y se mantuvo en agitación vigorosa por un minuto.

En las ecuaciones (2) y (3) se consideró la cantidad de solución a preparar, un volumen de impregnación de 1.1 mL/g, el peso molecular del precursor, el peso molecular del metal a impregnar y el porcentaje de metal deseado en la solución.

$$(3\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{\% \text{ metálico Co}}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{\% \text{ metálico Co}}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{\text{PM Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{PM Co}} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = \text{masa de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$(3\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{\% \text{ metálico Fe}}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{\% \text{ metálico Fe}}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{\text{PM FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{PM Fe}} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = \text{masa de } \text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

Realizando los cálculos para la solución  $\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}$  se obtiene:

$$(3\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{3\%}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{3\%}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{291.03 \text{ g/mol}}{58.930} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = 0.4165 \text{ g de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$(3\text{mL solución}) \times \frac{\left[ \left( \frac{\left( \frac{5\%}{100\%} \right)}{1 - \left( \frac{5\%}{100\%} \right)} \right) \times \left( \frac{404.00 \text{ g/mol}}{55.847} \right) \right]}{1.1 \frac{\text{mL}}{\text{g}}} = 0.1.0384 \text{ g de } \text{FeN}_3\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

En la tabla 5 se muestran los datos considerados y obtenidos en las ecuaciones (2) y (3) para todas las soluciones. Las columnas con título “masa calculada” presentan la cantidad de precursor a adicionar acorde las ecuaciones, mientras que las columnas “masa pesada” son las cantidades reportadas en la balanza analítica incorporadas en los viales.

Tabla 5. Datos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para catalizadores bimetalicos.

Solución	metal 1, Co		precursor, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			metal 2, Fe		precursor, $\text{FeN}_3\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
	%	PM g/mol	PM g/mol	masa calculada	masa pesada	%	PM g/mol	PM g/mol	masa calculada	masa pesada
$\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}$	3	58.930	404.00	0.4154 g	0.4205 g	5	55.847	291.03	1.0384 g	1.0385 g
$\text{Co}_{06}\text{Fe}_{05}$	6	58.930	404.00	0.8597 g	0.8600 g	5	55.847	291.03	1.0384 g	1.0439 g
$\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}$	9	58.930	404.00	1.3320 g	1.3366 g	5	55.847	291.03	1.0384 g	1.0438 g
$\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}$	12	58.930	404.00	1.8366 g	1.8370 g	5	55.847	291.03	1.0384 g	1.0421 g
$\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{5.0}$	5.0	58.930	404.00	0.7089 g	0.7090 g	5.0	55.847	291.03	1.0384 g	1.0406 g
$\text{Co}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}$	7.5	58.930	404.00	1.0920 g	1.0920 g	2.5	55.847	291.03	0.5059 g	0.5061 g
$\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{7.5}$	2.5	58.930	404.00	0.3453 g	0.3554 g	7.5	55.847	291.03	1.5997 g	1.6034 g

Se etiquetaron 7 crisoles con las leyendas  $\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $\text{Co}_{06}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{5.0}/\text{HMS}$ ,  $\text{Co}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}/\text{HMS}$  y  $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{7.5}/\text{HMS}$ . En cada crisol se introdujo 1.2 g de soporte HMS y después se añadió un tipo de solución precursora. La adición se realizó gota a gota con una micropipeta procurando que la impregnación fuera homogénea en todo el soporte con el uso de una espátula. Las cantidades usadas en cada crisol se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6. Cantidades de solución precursora y soporte utilizadas en la síntesis de catalizadores bimetalicos.**

Etiqueta	soporte (HMS)	Solución precursora	
		tipo	cantidad
$\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{03}\text{Fe}_{05}$	1.320 mL
$\text{Co}_{06}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{06}\text{Fe}_{05}$	1.320 mL
$\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}$	1.320 mL
$\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}$	1.320 mL
$\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{5.0}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{5.0}$	1.320 mL
$\text{Co}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}$	1.320 mL
$\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{7.5}/\text{HMS}$	1.20 g	$\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{7.5}$	1.320 mL

Las muestras impregnadas se dejaron en reposo a temperatura ambiente por 4h y después se secaron a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 5h. Terminado el secado se calcinaron a  $550^{\circ}\text{C}$ , con una rampa de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , manteniendo la temperatura máxima durante 4h. Los polvos obtenidos corresponden a los catalizadores etiquetados en dos series:

- Catalizadores bimetalicos de Co y Fe soportados en HMS, con leyenda  $\text{CoXXFe}_{05}/\text{HMS}$ . XX indica el contenido metálico de Co, todas las muestras contienen 5% de contenido metálico nominal de Fe.
- Catalizadores bimetalicos de Co y Fe soportados en HMS, con leyenda  $\text{Co}_{\text{XX}}\text{Fe}_{\text{YY}}/\text{HMS}$ . XX e YY indica el contenido metálico nominal de Co y Fe respectivamente donde  $\text{XX}+\text{YY}=10$ .

## 2.3 Caracterización

Las pruebas de caracterización a las que se sometieron los catalizadores sintetizados se enlistan en este apartado, con una breve descripción de la técnica utilizada y las condiciones en que se llevaron a cabo.

### 2.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Las medidas de difracción en sólidos se realizan haciendo incidir un haz de rayos X sobre una muestra y midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda  $\lambda$  de rayo X definida (Caballero-Suárez, L. M. 2002). El ángulo de difracción  $\theta$  se puede relacionar con el espaciamiento interplanar  $d$ , por medio de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

La ley de Bragg (Fig. 8) establece la condición esencial que se debe cumplir para que ocurra la difracción, permitiendo estudiar las direcciones en que la difracción de rayos X, sobre la superficie de un cristal, produce interferencias constructivas.

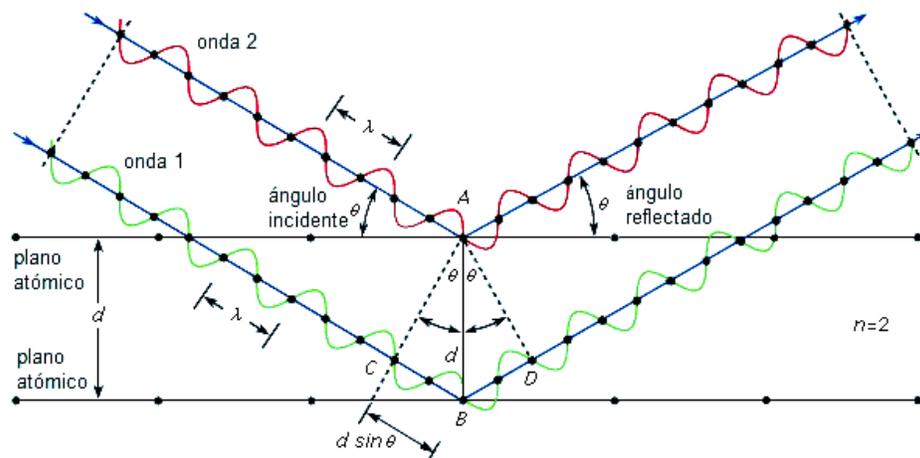


Figura 8. Representación gráfica de la Ley de Bragg

En forma resumida, cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. Sin embargo, en ciertas direcciones, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan, dando lugar a un haz de rayos X difractados y éste a su vez a un patrón de dispersión (Kaufmann, E. 2003).

El poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Así, la posición de los haces difractados por un cristal está condicionado al tamaño de la unidad repetitiva de un cristal y la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen del tipo de átomos en el cristal y la posición de estos en la unidad repetitiva. Por lo tanto, no existen dos sustancias que presenten el mismo patrón de difracción.

Los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores se colectaron usando un difractómetro automático PHILIPS X'PERT PRO que opera a 40kV y 40 mA, en un monocromador secundario, en configuración theta-theta con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) y un detector PIXcel de estado sólido (longitud activa en  $2\theta$  3.347°). Las muestras se montaron en una oblea de silicio fondo cero fijada en un soporte de muestras genérico. Los datos se obtuvieron de 10 a 80° y de 1 a 8°  $2\theta$  (tamaño de paso = 0.26 y tiempo por paso de 89 y 199 s, respectivamente) a T ambiente. Se usó una rendija de divergencia fija y antidispersión dando un volumen constante de iluminación de la muestra.

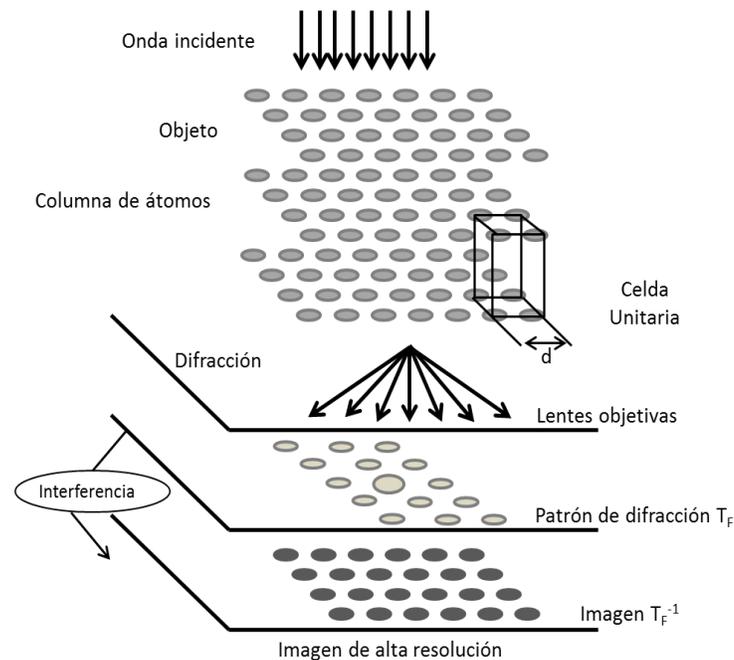
### **2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La microscopía electrónica de transmisión se ha convertido en una técnica muy poderosa para el estudio de materiales a nanoescala. Esta técnica ofrece alcances únicos en sus diferentes modos de operación, tales como MET convencional, microscopía electrónica de alta resolución (HREM), campo oscuro anular a alto ángulo o contrastes (HAADF), microscopía de barrido por transmisión (STEM) y difracción electrónica; que proporcionan información del tamaño, morfología y

estructura cristalina de los nanomateriales (Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. 2005).

La interpretación de imágenes obtenidas por microscopía electrónica requiere de especial atención, ya que como se muestra en la Figura 9, al pasar un haz electrónico a través de una muestra menor a 100 nm de espesor, se obtiene información en dos dimensiones (placa fotográfica o imagen digital) que proviene de un objeto tridimensional (Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. 2005).

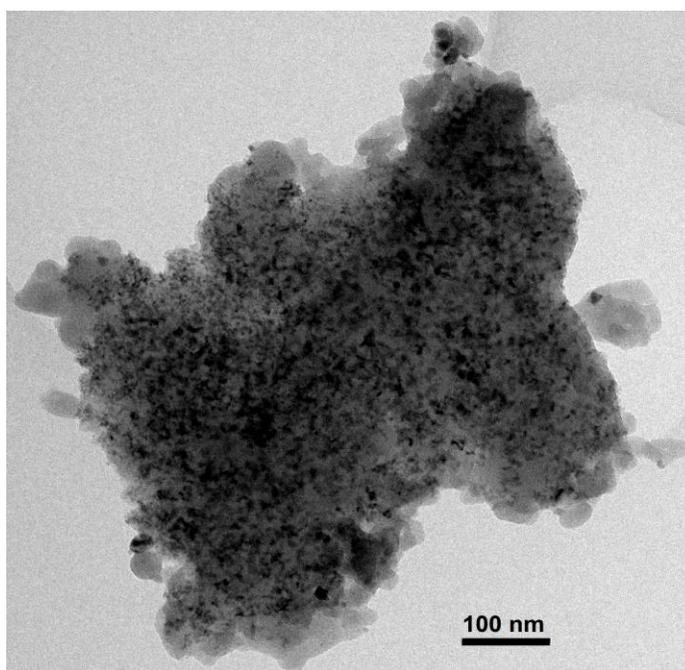
En el campo de los catalizadores donde muchos de ellos consisten de nanopartículas de metales u óxidos depositados en la superficie de un soporte que puede ser amorfo o cristalino, la MET como técnica de caracterización es muy utilizada ya que la actividad de un catalizador está relacionada, entre otros factores, con el tamaño, morfología y estructura de las nanopartículas (Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. 2005).



**Figura 9. Esquema de la formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. El haz de electrones atraviesa un material cristalino de cierto espesor formando un patrón de difracción y la imagen correspondiente. Extraído de “Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala” Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. 2005. En: Bucio, L. (ed.). Cristalografía Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones. Sociedad Mexicana de Cristalografía, México.**

La caracterización por esta técnica se realizó después de someter los catalizadores al proceso de activación. Lo anterior se debe a que con MET se aprecia la interacción física entre el soporte y la fase activa. Además se conoció el tamaño de las partículas metálicas depositadas. Las imágenes de MET fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de  $10^{-5}$  Pa.

Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositaron en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón. La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 800 partículas metálicas sobre diferentes micrografías, tomadas en distintas posiciones de la rejilla donde se aprecia la dispersión de partículas metálicas (ver Fig. 10).



**Figura 10. Identificación de las partículas metálicas en las imágenes utilizando MET.**

### **2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) / Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)**

En la microscopía electrónica de barrido (MEB), un haz de electrones de cerca de 5nm como mínimo, enfocado en la muestra, se mueve sobre una pequeña área por medio de un conjunto de bobinas deflectoras. Esta área es expuesta magnificada en un tubo de rayos catódicos. Variando la orientación de la muestra con respecto a la señal de detector se puede producir un efecto luz-oscuridad formando un efecto tridimensional en la pantalla (Caballero-Suárez, L. M. 2002).

La espectrometría de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) es una técnica conjunta a un microscopio electrónico de barrido y es resultado de la interacción de un haz de electrones con el sólido. El bombardeo de la muestra con electrones produce la emisión de rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente (Kaufmann, E. 2003).

Estos rayos X se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía; de la intensidad de esos picos se puede determinar la relación atómica y por tanto la composición de la fase estudiada (Kaufmann, E. 2003).

La composición química del material así como la morfología de la superficie se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un microscopio JEOL JSM5300 que opera con un haz de electrones de 15keV y está equipado con un espectrómetro de análisis de dispersión de energía de rayos-X (EDS-QX 2000S system).

### **2.3.4 Fisisorción de N<sub>2</sub>.**

El área superficial de un catalizador se obtiene por medio de medidas de adsorción física (fisisorción) mediante el método BET, desarrollado por Brunauer,

Emmet y Teller, basado en medidas sucesivas de volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie (Caballero-Suárez, L. M. 2002). De acuerdo al tipo de superficie y porosidad del catalizador analizado, se presentan diferentes formas de isothermas de adsorción (IUPAC, 1985) como las que se muestran en la Figura 11.

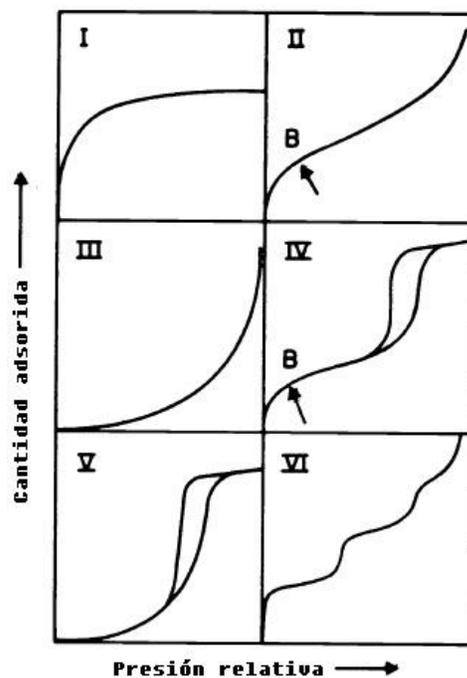


Figura 11. Isothermas típicas de adsorción BET. Adaptado de "Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", IUPAC, 1985, Pure and Applied Chemistry, 57(4), p. 612

Las isothermas tipo I son características de sólidos microporosos (tamaño de poro < 2nm) que limitan en número de capas adsorbidas. Los tipos II y III se aplican a fisorción multicapa en sólidos macroporosos (tamaño de poro > 50nm). Los tipos IV y V presentan condensación capilar en sólidos mesoporosos, cuyo tamaño de poso es de 2 a 50 nm (Caballero-Suárez, L. M. 2002).

También es posible la medición del volumen y diámetro de poro con el método BJH que utiliza las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno. El método BJH se desarrolla bajo los siguientes supuestos:

- La adsorción en materiales porosos ocurre en multicapa con condensación capilar.
- La tensión superficial y el volumen específico del condensado capilar son iguales a la tensión superficial y al volumen específico del adsorbato en estado líquido.
- El adsorbato moja la superficie de los poros.
- Sobre la superficie del poro se encuentra fisisorbida una capa de moléculas de espesor  $t$ .
- La ecuación de Kelvin es válida para calcular el radio del capilar ( $r_k$ ) que se forma en el interior del poro durante la desorción.
- El menisco del condensado capilar no se deforma por acción de las fuerzas de adsorción de las paredes del poro.

La distribución del tamaño de poro influye en la adsorción o desorción de la ramificación del lazo de histéresis. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la geometría de los poros presentes en el sólido. La clasificación IUPAC (1985) de los lazos de histéresis los clasifica en cuatro tipos: H1, H2, H3 y H4, los cuales se muestran en la Figura 12.

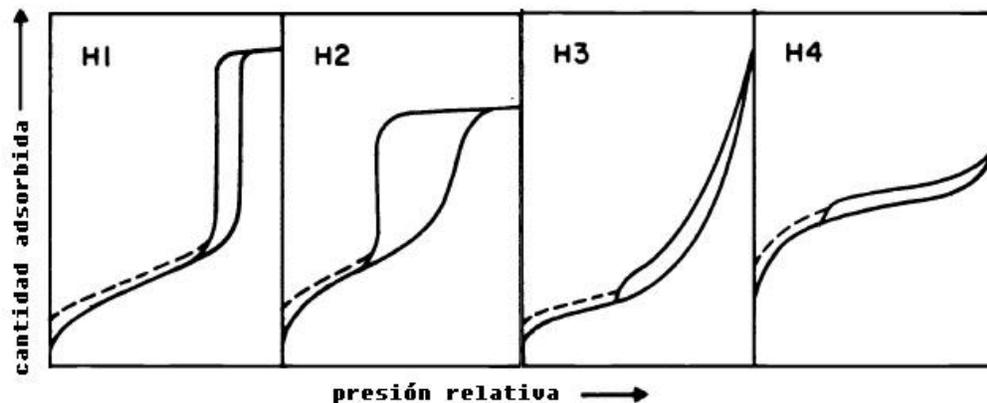


Figura 12. Histéresis típicas de adsorción BET. Adaptado de "Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", IUPAC, 1985, Pure and Applied Chemistry, 57(4), p. 612

El tipo H1 es representativo de un adsorbente con una distribución de mesoporosa relativamente uniformes y se presenta en los poros cilíndricos. La forma H2 se asocia con una estructura de poro más compleja, en donde los efectos de la red son importantes. Una histéresis de tipo H3 o H4 no presenta limitaciones de adsorción a presión relativa alta, lo cual es un claro indicio que el adsorbente no posee una estructura mesoporosa bien definidos. El tipo H3 es característico de poros de forma de rendija mientras que el modelo H4 aparece en poros cuneiformes.

Las propiedades texturales del soporte y los catalizadores fueron evaluados mediante fisisorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ , grabados con el equipo Micromeritics TriStar II 3020. El área superficial de los materiales se calculo usando el método BET, el volumen total de poro y el promedio de diámetro de poro se obtuvieron aplicando el método BJH.

### **2.3.5 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa**

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) se utiliza ampliamente para caracterizar cuantitativamente moléculas orgánicas e inorgánicas nanométricas. Una muestra es irradiada con ondas electromagnéticas en el intervalo ultravioleta y visible y la luz absorbida se analiza a través del espectro resultante (Perkampus, H. H. 1992 y Clark, B. J., Frost, T., & Russell, M. A.1993).

Esta técnica de caracterización puede ser empleada para distinguir componentes de una sustancia, determinar sus concentraciones, y para identificar grupos funcionales en las moléculas. Materiales de diferentes tamaños pueden ser caracterizados, desde iones de metales de transición y moléculas orgánicas de pequeño peso molecular, cuyos diámetros pueden ser de varios Angstroms, hasta polímeros, nanopartículas y materiales en bulto.

Muchas sustancias en su estado natural, por ejemplo, polvos y sólidos con superficies rugosas, presentan reflexión difusa; es decir, la luz que incide sobre

ellos es dispersada en todas las direcciones tal como se observa en la Figura 13. El cociente entre el total de la luz reflejada y el total de la luz incidente se define como reflectancia difusa.



Figura 13. Reflexión difusa en superficies rugosas

Los espectros UV-vis de reflectancia de difusa se obtuvieron en un equipo espectroscopico AvaLight-DH-S-BAL (Figura 14) que tiene un diseño óptico, en el que se integra un divisor de haz dicróico para dar un espectro a partir de 200-2500nm y tiene un conector para ser utilizado con un cable de fibra óptica que incide el haz sobre la muestra como se ejemplifica en la Figura 15.



Figura 14. Equipo espectroscópico utilizado para mediciones UV-Vis por reflectancia difusa.

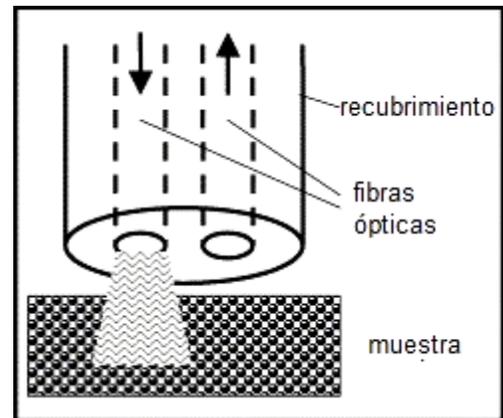


Figura 15. Obtención del espectro UV-Vis con fibra óptica mediante reflectancia difusa.

Los espectros se representan utilizando la función de Kubelka-Munk, ver ecuación (5), que es una relación entre la reflectancia ( $R$ ) y la concentración ( $C$ ), donde  $\epsilon$  es la absorbancia de la sustancia absorbente y  $S$  un coeficiente que representa la

atenuación de la radiación incidente sobre la superficie a medir.  $R$  es la relación entre la intensidad con y sin sustancia absorbente (Kaufmann, E. 2003).

$$F(R) = \left( \frac{1 - R^2}{2 \cdot R} \right) = \varepsilon \cdot C \cdot R \quad (5)$$

El procedimiento en la obtención de los espectros de UV-Vis consistió en prender las lámparas de Deuterio y Halógeno del espectroscopio, después mediante el uso del software Avasoft 7.2 se calibró el equipo con un material 100% reflector (óxido de manganeso), una vez verificado que el espectro obtenido era una línea horizontal se realizó una medición de la red anfitriona, que es el soporte puro, registrando el espectro como referencia, posteriormente se colocó el catalizador de interés. En el espectro capturado se obtiene solamente la absorción del metal soportado ya que le resta el espectro de referencia previamente registrado.

### 2.3.6 Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja se basa en la interacción de la radiación electromagnética con un sistema molecular, en la mayoría de los casos en la forma de absorción de la energía del haz incidente (Wartewig, S. 2003).

La absorción de luz infrarroja induce transiciones entre los niveles de energía de vibración dados por la ecuación (6) donde  $E_{\text{vib}}$  es la energía vibracional de un oscilador inarmónico,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu_0$  es la frecuencia vibracional,  $n$  es el número cuántico vibracional y  $x_a$  la constante inarmónica (Wartewig, S. 2003).

$$E_{\text{vib}} = h\nu_0 \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Como se muestra en la Figura 16, los niveles de energía del oscilador inarmónico no son equidistantes.

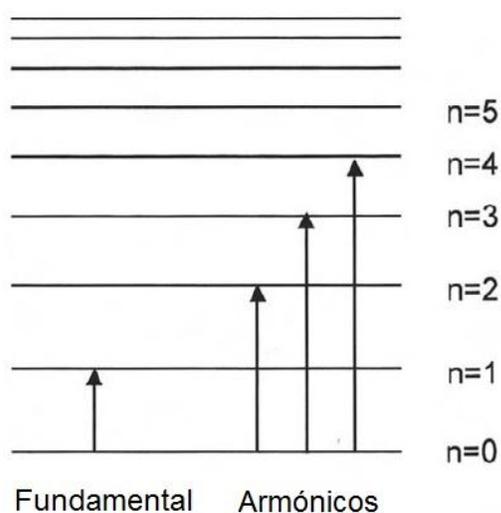


Figura 16. Niveles de energía de un oscilador inarmónico

Cuando una molécula se eleva desde el estado de vibración base ( $n=0$ ) al primer estado excitado vibracional ( $n=1$ ), se dice que sufre una transición fundamental. De acuerdo con la ec. (6) el número de onda de la transición fundamental está dada por la ecuación (7) donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 1) = \frac{\nu_0}{c} [1 - 2x_a] \quad (7)$$

De manera que la intensidad de una banda de absorción infrarroja es proporcional al cuadrado del cambio en el momento dipolar eléctrico molecular  $\mu$ , causada por una coordenada normal  $q$ :

$$I_{\text{IR}} \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad (8)$$

En otras palabras, un modo normal es activo en el infrarrojo si este modo altera el momento dipolar de la molécula y, por lo tanto, cumple con el requisito:

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0 \quad (9)$$

Las diferentes vibraciones que puede tener una molécula se calcula considerando que la molécula es de  $N$  átomos y tiene  $3N$  grados de libertad. Tres de estos son grados de libertad traslacional de la molécula y tres son de rotación a lo largo de los tres principales ejes de inercia. Las moléculas lineales tienen solamente dos grados de libertad de rotación, ya que ningún cambio de energía está involucrado en la rotación a lo largo del eje principal. Así, el número de vibraciones fundamentales es  $3N-6$  para una molécula no lineal y  $3N-5$  para una lineal. Además, hay armónicos y combinaciones de vibraciones fundamentales, sin embargo, no todas las vibraciones son visibles (Niemanstsverdriet, J. W. 2000). Hay cuatro tipos de vibraciones (Niemanstsverdriet, J. W. 2000), como se ilustra en la Figura 17, cada una con un símbolo característico:

- Vibraciones de estiramiento (símbolo  $\nu$ ), cambios de longitud de un enlace.
- Vibraciones de flexión en un plano (símbolo  $\delta$ ), cambios en los ángulos de enlace, pero sin alterar la longitud del mismo (en moléculas más grandes se divide en vibraciones de balanceo, aleteo o wagging).
- Vibraciones de flexión fuera del plano (símbolo  $\gamma$ ), en el que un átomo oscila a través de un plano definido por al menos tres átomos vecinos
- Vibraciones de torsión (símbolo  $\tau$ ), cambios en el ángulo entre dos planos a través de los átomos.

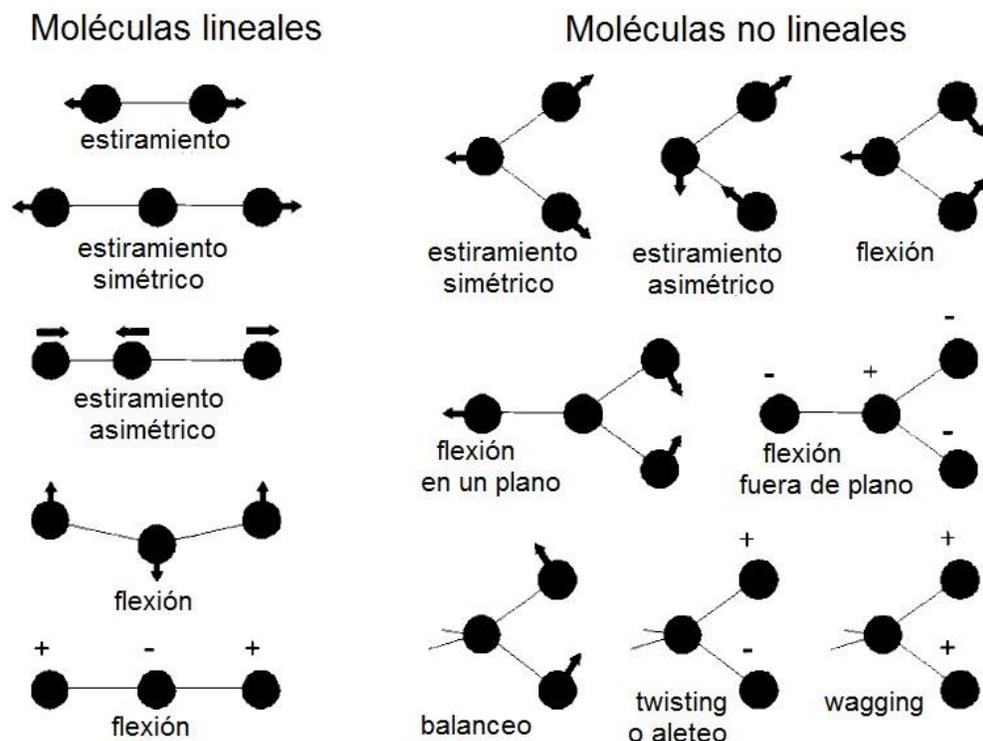


Figura 17. Vibraciones fundamentales de las moléculas. Adaptado de "Spectroscopy in Catalysis, an introduction. Second completely revised edition". Niemantsverdriet, J. W. 2000. Wiley-VCH, p. 205

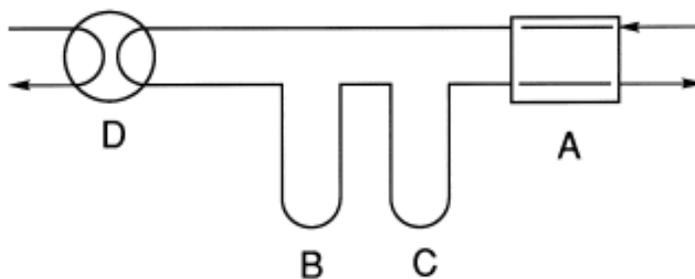
Los espectros vibracionales en el área de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, modelo Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, equipado con un accesorio de reflectancia difusa, Harrick, en el intervalo  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$ .

Para esta técnica las muestras se incorporaron en KBr, el cual fue secado previamente. La mezcla se realizó mecánicamente y se homogeneizó moliendo suavemente en un mortero de agata.

### 2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés, *temperature programmed reduction*) se usa principalmente para la investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El aparato estándar comúnmente utilizado se presenta en la Figura 18 (Pinna, F. 1998).

En principio, durante el experimento TPR, una mezcla reductora (5% H<sub>2</sub>/Ar) fluye a través de una cantidad fija de catalizador [B] (donde el metal activo está oxidado u otra forma reducible) contenida en un reactor que es calentado linealmente. La cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción está dada por la diferencia de su concentración en la mezcla, antes y después de la reducción, y se mide mediante un detector TCD [A]. Con el fin de obtener datos cuantitativos, la mezcla de gas que sale del reactor pasa a través de una trampa fría [C] antes de ir al detector TCD, para eliminar el H<sub>2</sub>O u otros productos de reducción y realizar una adecuada calibración, por ejemplo, inyectando cantidades conocidas de H<sub>2</sub> a través de una válvula de muestreo [D]. El cambio en la concentración de hidrógeno y la temperatura respecto al tiempo se registran en un perfil típico TPR, el cual muestra uno o más picos para cada diferente proceso de reducción (Pinna, F. 1998).



**Figura 18. Esquema de un aparato de reducción a temperatura programada. Obtenida de: "Supported metal catalysts preparation" Pinna, F. 1998, Catalysis Today, 41(1-3), p. 135**

Los perfiles de TPR se obtuvieron en un equipo Autochem 2920 de Micromeritics, pasando una corriente de 5% en volumen de H<sub>2</sub> en Ar (50 cm<sup>3</sup>/min) sobre unos 25 mg de catalizador. La muestra se calentó desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, mientras se registraba continuamente las señales de temperatura y del detector TCD.

### 2.3.8 Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Mediante un equipo de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés, *inductively coupled plasma–mass spectrometry*) es posible, como se muestra en la Figura 19, medir la mayoría de los elementos en la tabla periódica. Los elementos representados en color en la Figura 19 pueden ser analizados con esta técnica, con límites de detección en o por debajo del rango de partes por trillón (ppt). Los elementos que aparecen en blanco, o bien no son medibles por ICP-MS (la parte superior del lado derecho) o no hay isótopos naturales (Perkin-Elmer, 2004).

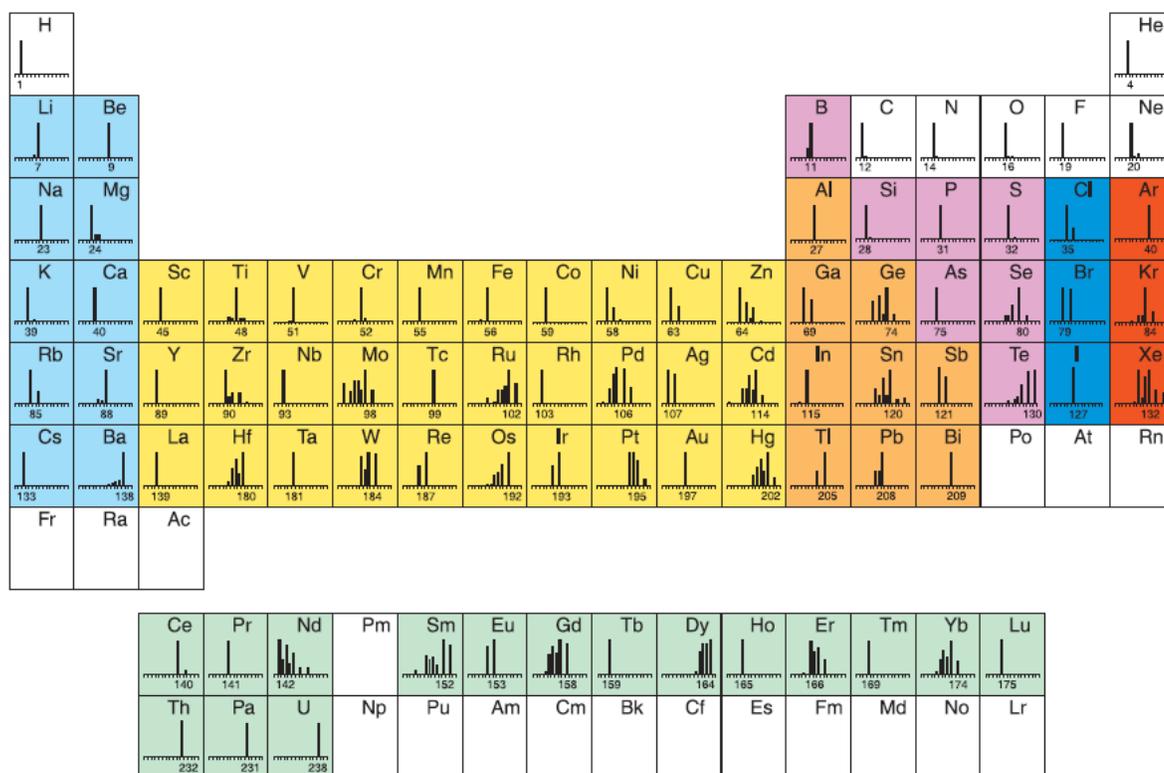


Figura 19. Elementos analizados por ICP-MS (en color). Obtenida de “Technical Note ICP-Mass Spectrometry: The 30-Minute Guide to ICP-MS”, Perkin-Elmer, 2004, consultado el 27 de julio de 2012, de [http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf)

Para el análisis, las muestras se introducen en un plasma de argón como gotitas de aerosol. El plasma seca el aerosol, disociando las moléculas y luego remueve un electrón de los componentes, formando de este modo iones de una sola carga, que se dirigen a un dispositivo de filtrado de masa conocido como espectrómetro de masas (Perkin-Elmer, 2004).

Los sistemas ICP-MS más comerciales emplean un espectrómetro de masas cuadrupolar que rápidamente escanea el intervalo de masa. A cualquier tiempo dado, sólo una relación masa-carga se permite pasar a través del espectrómetro de masas, desde la entrada hasta la salida. Si, por ejemplo, el cuadrupolo se fija para permitir pasar iones con una relación masa-carga de 23/1, se encontrarían los iones de sodio (Na), mientras que los otros iones de una sola carga, no los detectará (Perkin-Elmer, 2004).

Para analizar los catalizadores con esta técnica, se realizó una disolución mediante ataque ácido en recipientes cerrados de PTFE de Savillex según el protocolo que se describe a continuación:

- Se tomaron aproximadamente 50 mg de catalizador.
- Se añadió una mezcla 1:2 de  $\text{HNO}_3$ :HF en placa calentadora a  $90^\circ\text{C}$  durante 24h.
- Adición de  $\text{HClO}_4$  y evaporación mediante placa calentadora y epirradiator.
- Adición de HCl en placa calentadora a  $90^\circ\text{C}$  durante ca. 24h.
- Evaporación del HCl.
- La muestra se retomó en  $\text{HNO}_3$ .
- Revisión visual, a fin de verificar que la muestra se encuentra completamente disuelta.
- Posteriormente la muestra se sometió a tres procesos de dilución sucesivos para reducir la concentración tanto del analito como de la matriz. El factor de dilución empleado para la medida ha sido ca. 1:25.000 para los elementos en concentraciones más bajas y ca. 1:500.000 para las más elevadas.

Los reactivos empleados en la preparación de las muestras fueron destilados previamente por evaporación superficial mediante destiladores Acidest de cuarzo a fin de minimizar la contaminación durante el proceso. Tanto el catalizador en polvo como las diluciones sucesivas se pesaron en una balanza con una precisión de  $\pm 0.0001$  g, evitando de esta manera los errores introducidos en las diluciones volumétricas.

Los análisis se realizaron con un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) marca Thermo, modelo X7-II, equipado con una interfase Xt, antorcha aplantallada y nebulizador concéntrico de cuarzo.

La calibración del mismo se realizó a partir de soluciones monoelementales de 1000 ppm diluidas al entorno esperado para la muestra. Para el control de la deriva instrumental se ha empleado como estándar interno In y Bi en solución añadida en línea.

Para el control de la calidad de los resultados se emplearon soluciones multielementales (QC), preparadas de manera análoga a las de la calibración.

## **2.4 Pruebas Catalíticas**

La actividad catalítica es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Un sistema catalítico apropiado aumenta la eficiencia de conversión y selectividad en la reacción disminuyendo los productos secundarios (Caballero-Suárez, L. M. 2002).

En la síntesis FT, las condiciones de operación se pueden usar para manipular la distribución de productos. La distribución de productos obtenida durante la síntesis de Fischer-Tropsch es determinada por la probabilidad de crecimiento de la cadena en el catalizador, que también se conoce como  $\alpha$ -valor del catalizador. Si el medio de reacción se mantiene constante, una comparación relativa de los  $\alpha$ -valores sería una medida directa de la probabilidad de que un catalizador de Fischer-Tropsch pueda catalizar la propagación de la cadena. El impacto de las

principales variables de funcionamiento se presenta en la tabla 7 (de Klerk, A. 2011).

**Tabla 7. Influencia de las condiciones de operación del proceso FT en la selectividad. Adaptada de “Fischer-Tropsch Refining”, de Klerk, A., 2011. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. 83 p.**

Parámetro de selectividad	Parámetro de operación en aumento		
	Temperatura	Presión	H <sub>2</sub> :CO
Distribución de productos	Bajo $\alpha$ -valor	Alto $\alpha$ -valor	Bajo $\alpha$ -valor
Metano	Incrementa	Decrece	Incrementa
Alquenos	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	Decrece
Oxigenados	- <sup>a</sup>	Incrementa	Decrece
Aromáticos	Incrementa	- <sup>a</sup>	Decrece
Conversión del gas de síntesis	Incrementa	Incrementa	- <sup>a</sup>

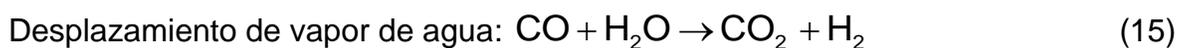
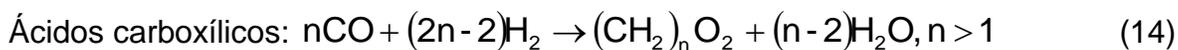
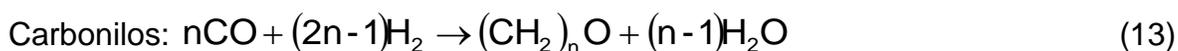
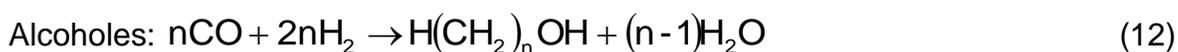
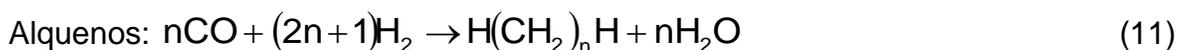
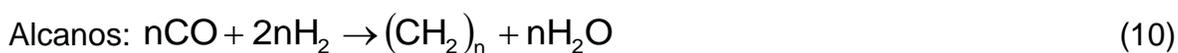
-<sup>a</sup> La dirección de cambio depende de relaciones complejas

La temperatura afecta la tasa de desorción de los productos en la superficie del catalizador pues es un proceso endotérmico, de manera que, un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de desorción y por lo tanto la terminación de cadena. La tasa de hidrogenación, que puede causar la terminación de cadena a productos más hidrogenados (alcanos) también se incrementa por un aumento de la temperatura. El efecto neto es una reducción del  $\alpha$ -valor y un aumento de la tasa de desorción, lo que resulta en una distribución de productos que favorece las cadenas cortas (de Klerk, A. 2011).

La presión total, en combinación con la composición de gas de síntesis, determina la presión parcial de los reactivos, H<sub>2</sub> y CO. Como el CO se adsorbe más fuertemente sobre el catalizador que el H<sub>2</sub>, la concentración de CO sobre la superficie del catalizador aumenta cuando se eleva la presión. Una alta concentración de CO en la superficie del catalizador promueve el crecimiento de la cadena y aumenta el  $\alpha$ -valor del catalizador. Una concentración alta de CO también facilita la incorporación de CO y por consiguiente la producción de los compuestos oxigenados (de Klerk, A. 2011).

Durante la síntesis de Fischer-Tropsch, el H<sub>2</sub> y el CO se consumen en una proporción que depende de los productos que se forman (Ecuaciones 10 a 15). A medida que los productos se vuelven más pesados, la relación de uso tiende a 2,

independientemente del tipo de compuesto que se forme. Idealmente, la composición del gas de síntesis de alimentación debe coincidir la relación de uso, de lo contrario, la relación  $H_2:CO$  cambia durante la síntesis. En general, si la relación  $H_2:CO$  se incrementa, aumenta la hidrogenación, con lo cual disminuye la probabilidad de crecimiento de la cadena, así como la selectividad a alquenos y compuestos oxigenados (de Klerk, A. 2011).



La reacción de Fischer–Tropsch se realizó en flujo descendente en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con diámetro interno de 8 mm y cama catalítica de 20 mm. El lecho catalítico se empacó con 250 mg de catalizador diluido con SiC. Previo a la reacción los catalizadores fueron activados *in-situ* a presión atmosférica con un flujo de  $H_2$  de  $40 \text{ cc min}^{-1}$  a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas, la velocidad de calentamiento fue de  $2.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Después de la reducción el catalizador se enfrió a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de  $H_2$ . Posteriormente se pasó una mezcla de gases de  $H_2:CO:N_2$ , 65:30:5, v/v (el  $N_2$  se utilizó como estándar interno) con un flujo total de  $30 \text{ cc min}^{-1}$ .

La reacción se llevo a cabo a 1, 5, 10 y 20 bares de presión para los catalizadores monometálicos y únicamente a 20 bares en el caso de los bimetálicos, llevando la temperatura de  $150$  a  $220^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ . Los productos de reacción se pasaron por un condensador a  $150^\circ\text{C}$  para coleccionar las fracciones más pesadas ( $C_{10}\text{-}C_{11+}$ ), el resto de los productos se hizo pasar por

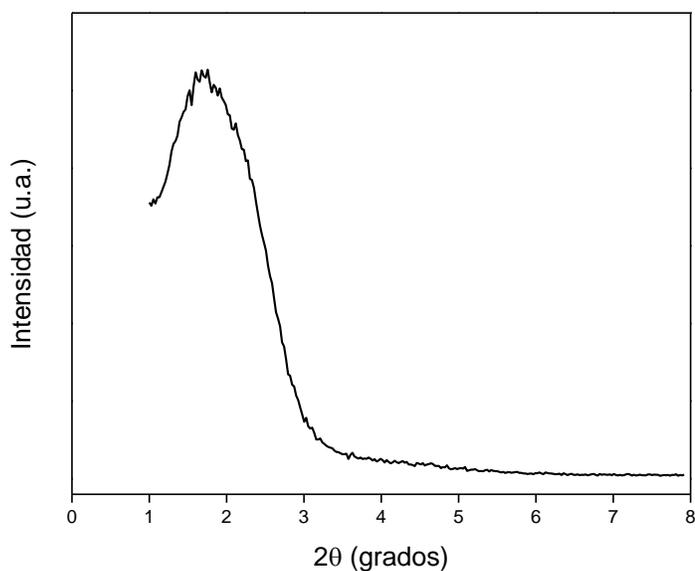
un segundo condensador a 0°C para colectar las fracciones mas ligeras (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>). Los productos no condensables o gases permanentes (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) e hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), se analizaron en línea mediante cromatografía de gases en un equipo Varian, modelo CP-3800 equipado con detectores TCD y FID, equipado con una columna Carbosieve SII y una RT de alúmina, ambas de la marca Supelco. Los hidrocarburos mas pesados fueron analizados en un cromatógrafo Varian, modelo 3300, equipado con una columna capilar de alúmina de la marca Supelco conectada a un detector FID.

### 3. Resultados y Discusión

---

#### 3.1 Síntesis del soporte

En la Figura 20 se muestra el patrón de DRX a bajo ángulo obtenido para el soporte HMS calcinado. En la imagen se logra observar un pico centrado en  $2^\circ$  en ( $2\theta$ ) que indica la formación de la estructura ordenada de la sílice hexagonal mesoporosa, reportada previamente por Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J. (1996).



**Figura 20. Difracción de Rayos-X de bajo ángulo del soporte HMS**

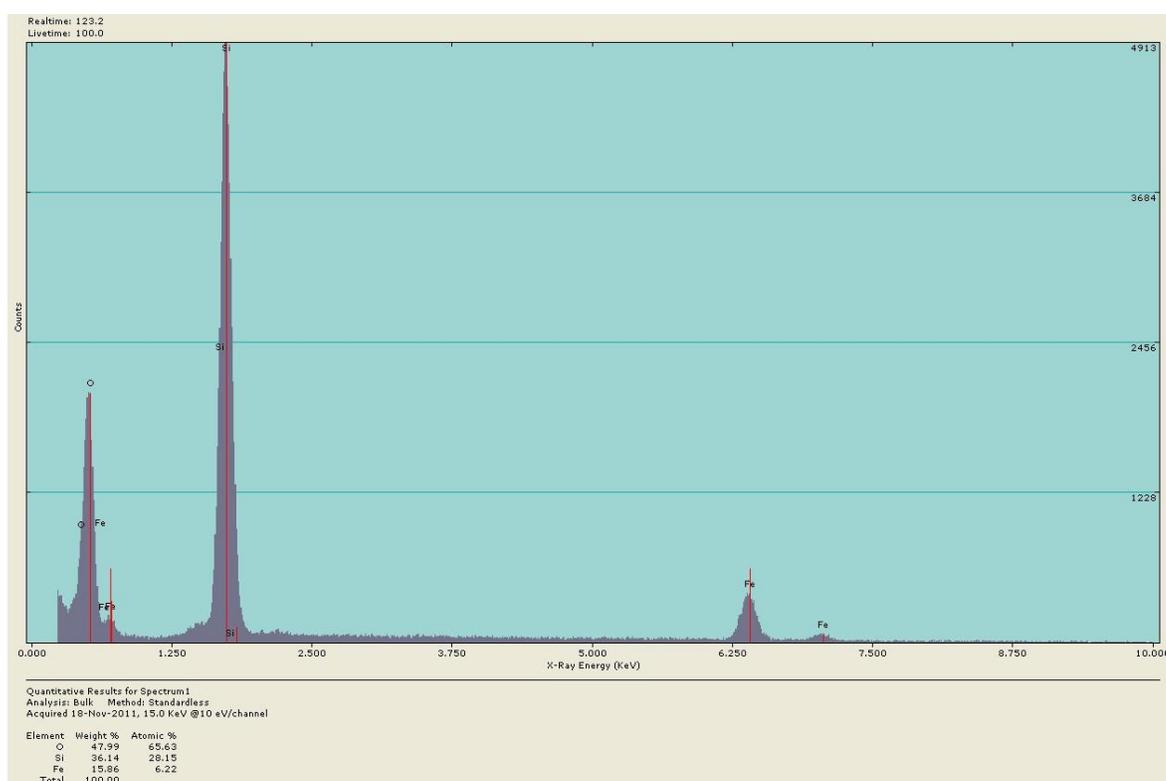
El pico localizado en  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) se puede indexar a la reflexión (110) para un sólido hexagonal mesoporoso (Coleman, N. R. B., Morris, M. A., Spalding, T. R., & Holmes, J. D. 2001).

Una vez que se comprobó esta estructura en el soporte, se procedió a depositar el contenido metálico de interés.

## 3.2 Catalizadores monometálicos

### 3.2.1 Espectroscopia de dispersión de energía

Mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se comprobó el contenido elemental de los catalizadores. Para cada catalizador se obtuvo un espectro como el que se presenta en la Figura 21.



**Figura 21. Espectro de EDS del catalizador Fe<sub>15</sub>HMS.**

Se aprecia que aparecen los picos correspondientes a los elementos de O y Si propios del soporte, además del pico característico del metal depositado, en este caso, Fe.

Los resultados obtenidos para cada catalizador se muestran la tabla 8. En los datos obtenidos se observa que el contenido metálico de Co y Fe en el soporte es

casi el mismo al contenido teórico propuesto. La ausencia de otros elementos indica que los catalizadores no se encuentran contaminados.

**Tabla 8. Resultados del análisis químico elemental por EDS en catalizadores monometálicos**

<b>Catalizador</b>	<b>Elemento</b>	<b>% peso teórico</b>	<b>% peso experimental</b>
Co <sub>03</sub> /HMS	Co	3.00	3.73
	Si	45.34	44.53
	O	51.66	51.74
Co <sub>06</sub> /HMS	Co	6.00	5.18
	Si	43.94	43.66
	O	50.06	51.16
Co <sub>12</sub> /HMS	Co	12.00	11.97
	Si	41.13	39.63
	O	46.87	48.40
Fe <sub>05</sub> /HMS	Fe	5.00	5.71
	Si	44.41	42.92
	O	50.59	51.36
Fe <sub>10</sub> /HMS	Fe	10.00	10.51
	Si	42.07	39.72
	O	47.93	49.77
Fe <sub>15</sub> /HMS	Fe	15.00	15.86
	Si	39.73	36.14
	O	45.27	47.99

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 22 se aprecia la morfología del soporte y los catalizadores. La Figura 22a) corresponde al soporte, las imágenes 22b) y 22c) pertenecen a los catalizadores de Co con el menor y mayor contenido metálico respectivamente, mientras que las imágenes 22d) y 22e) pertenecen a los catalizadores de Fe de menor y mayor contenido metálico. Se puede observar que la morfología no se ve afectada conforme se incrementa el contenido metálico en los materiales, dado que, tanto el soporte como los catalizadores presentan forma ovoide.

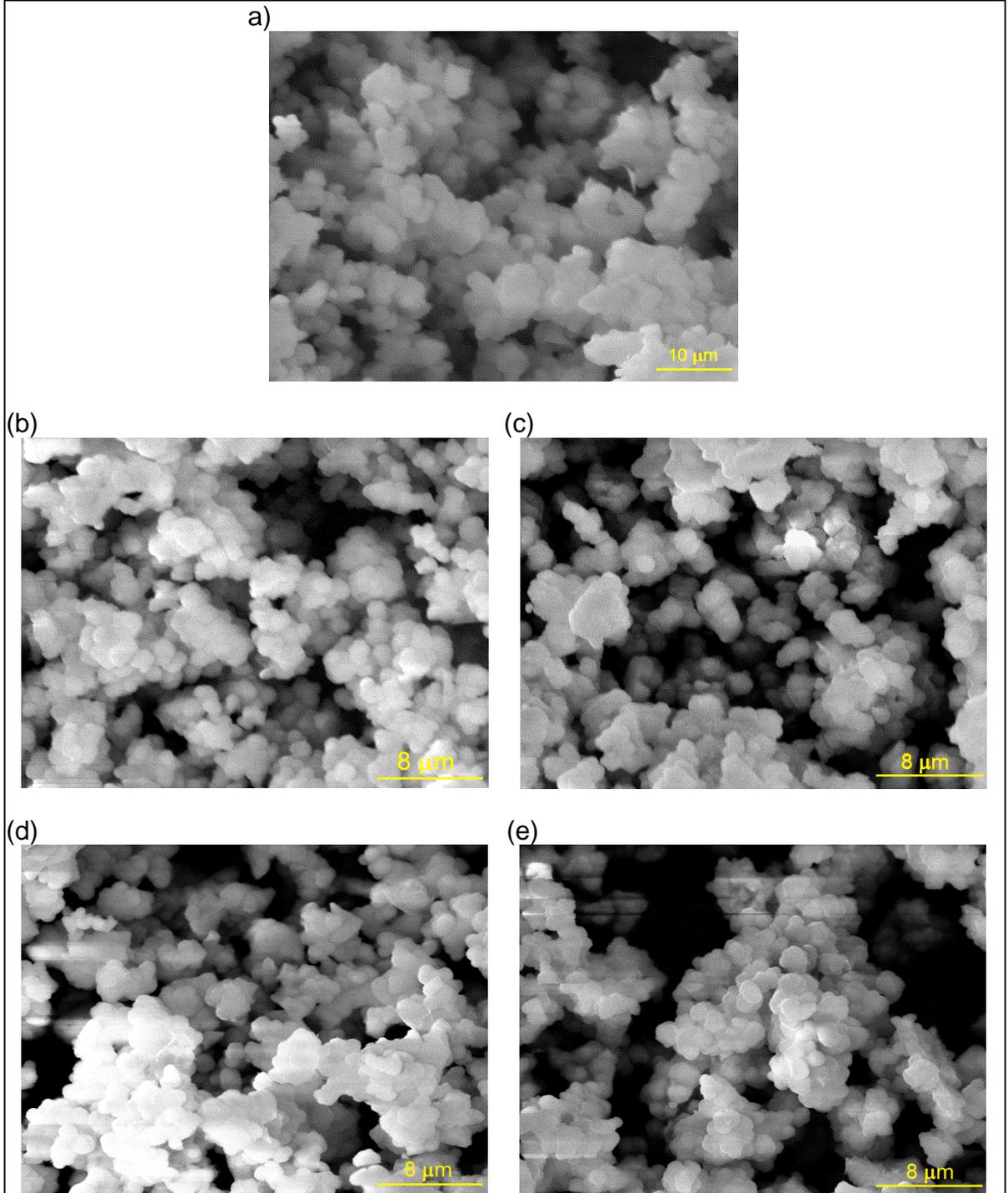


Figura 22. Micrografías de MEB. a)HMS, b)Co<sub>0.3</sub>HMS, c)Co<sub>1.2</sub>HMS, d)Fe<sub>0.5</sub>HMS, e)Fe<sub>1.5</sub>HMS.

### 3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros texturales correspondientes al soporte y catalizadores preparados. En esta tabla podemos apreciar que el soporte puro (HMS) tiene un área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) de  $512 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , diámetro promedio de poro ( $d_p$ ) de  $4.3 \text{ nm}$  y un volumen promedio de poro ( $V_p$ ) de  $0.53 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Cabe puntualizar, que en la literatura se reporta material del tipo HMS con parámetros texturales muy superiores a los reportados en este trabajo (Zepeda, T. A., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Montesinos A., Olivas, A., Fuentes, S., & Halachev, T. 2008). No obstante, para el presente se modificó la metodología de la síntesis del soporte HMS, variando la relación alcóxido/(H<sub>2</sub>O+Etanol) con la finalidad de obtener materiales de baja área superficial y de diámetros de poro pequeños. Distribuciones de tamaños de poro estrechas son una ventaja al momento de emplear estos sólidos como soportes catalíticos dado que permiten, en principio, controlar el tamaño de cristal de fase activa si la totalidad de la carga metálica se introduce en su interior, evitando de esta manera tener una amplia distribución de productos de reacción en la síntesis de Fischer-Tropsch, logrando una buena selectividad hacia determinado producto (McDonald, M. A., Storm, D. A., & Boudart, M. 1986).

Para confirmar la presencia de nanopartículas de óxidos de Co o Fe en los poros de la HMS, se normalizó la  $S_{\text{BET}}$  usando la ecuación (16) propuesta por Vradman, L., Landau, M. V., Kantorovich, D., Koltypin, Y., & Gedanken, A (2005).

$$NS_{\text{BET}} = (S_{\text{BET del catalizador}}) / [(1 - y) \times S_{\text{BET del soporte}}] \quad (16)$$

Donde  $NS_{\text{BET}}$  es la  $S_{\text{BET}}$  normalizada, mientras que  $y$  es la fracción en peso del metal de interés.

Como era esperado, los valores de las propiedades texturales decrecen después de soportar los componentes metálicos. Además, se puede notar, que los valores

correspondientes al  $S_{\text{BET}}$  y  $V_p$  decrecen conforme se incrementa el contenido metálico, mientras que los valores para el  $d_p$  permanecen entre 2.3-2.5 nm, sin mostrar cambios significativos o tendencia alguna. La disminución en el área  $S_{\text{BET}}$  y el  $V_p$  después de la introducción de cobalto y/o hierro en la sílice hexagonal mesoporosa, podría indicar que una proporción de óxido del metal soportado se deposita sobre los poros del soporte, conduciendo a un bloqueo parcial de estos.

**Tabla 9. Resultados Propiedades físicas determinadas por fisisorción de  $N_2$ .**

<b>Soporte/Catalizador</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b><math>NS_{\text{BET}}</math></b>	<b><math>d_p</math> (nm)</b>	<b><math>V_p</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>
HMS	512	1.000	4.3	0.56
Co <sub>03</sub> /HMS	425	0.856	2.5	0.26
Co <sub>06</sub> /HMS	331	0.688	2.6	0.21
Co <sub>12</sub> /HMS	259	0.575	2.4	0.09
Fe <sub>05</sub> /HMS	376	0.773	2.4	0.24
Fe <sub>10</sub> /HMS	278	0.603	2.3	0.14
Fe <sub>15</sub> /HMS	265	0.609	2.4	0.18

En la Figura 23 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los catalizadores a base de Co y Fe, en a) y b), respectivamente. En ella, podemos apreciar que el tipo de isotermas que se muestran, es una combinación entre las isotermas del tipo I y tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Las cuales corresponden a materiales microporosos y mesoporosos, respectivamente.

Las isotermas exhiben la curva típica para un material microporoso, pero presentan una histéresis alrededor de 0.4  $P/P^0$ , característico a los materiales mesoporosos, histéresis típica de la isoterma tipo IV. Esto tiene sentido, puesto que los valores para el volumen promedio de poro observado en los catalizadores sintetizados, son muy cercanos hacia la región microporosa (< 2 nm).

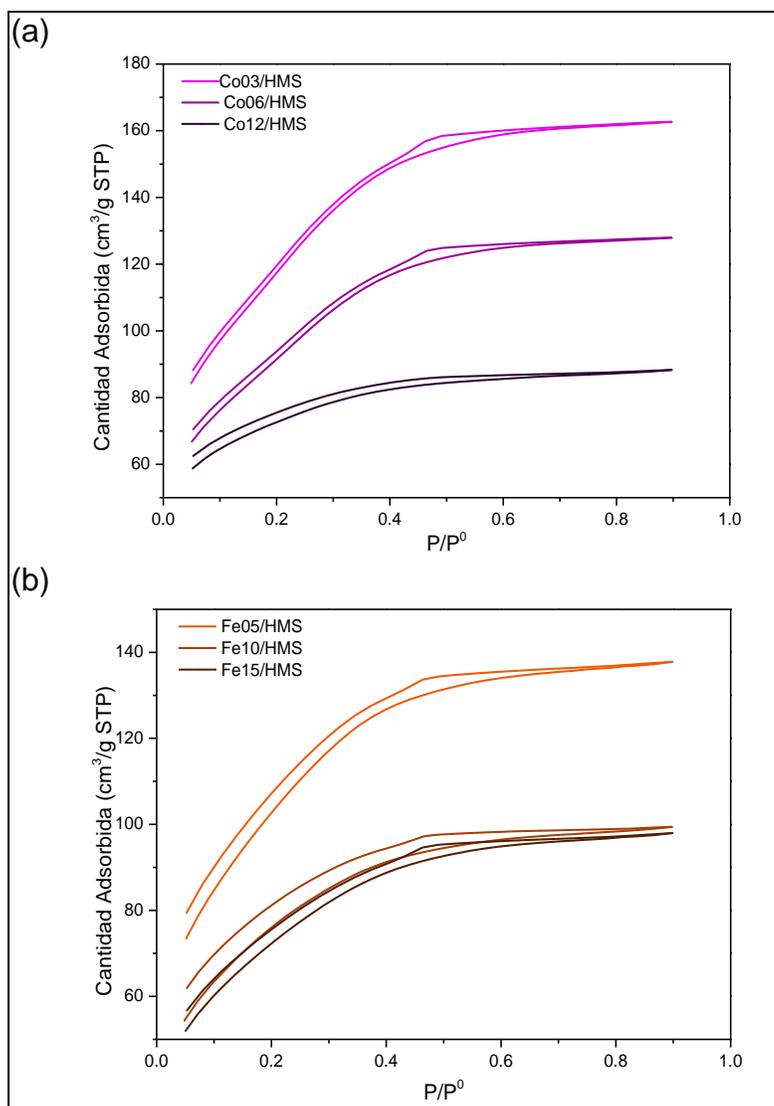


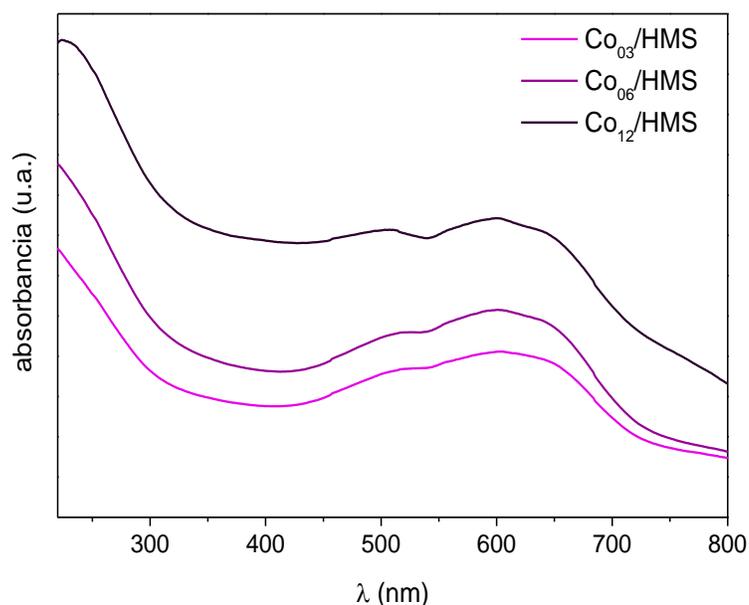
Figura 23. Isothermas de adsorción de Nitrógeno de los catalizadores. a) catalizadores CoXX/HMS, b) catalizadores Fe<sub>YY</sub>/HMS.

### 3.2.4 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

En la Figura 24 se muestran para su comparación, los espectros de absorbancia por reflexión difusa de los catalizadores Co<sub>XX</sub>/HMS sintetizados para este trabajo. En todos los espectros se puede observar la presencia de un triplete cuyos máximos de absorción se ubican a 500, 600 y 650 nm. Estas bandas de absorción se asocian a iones de cobalto en coordinación tetraédrica (Matralis, H.,

Papadopoulou, Ch., & Lycourghiotis, A. 1994) y son típicas para las transiciones electrónicas d-d  $4A^2 \rightarrow 2T^1, 4T^1$  y  $2T^2$  en iones  $Co^{2+}$  en una red de silicatos de tipo  $Co_2SiO_4$  (Okamoto, Y., Nagata, K., Adachi, T., Imanaka, T., Inamura, K., & Takyu, T., 1991).

Lo anterior indica que, en las muestras analizadas, el Co reacciona durante la calcinación, incorporándose en el interior de la estructura del soporte de la sílice.



**Figura 24.** Resultados de absorción por reflectancia difusa en la región UV-Vis para los catalizadores  $Co_{xx}/HMS$ .

Los espectros de los catalizadores que contienen hierro se presenta en la Figura 25. En esta figura se aprecian dos bandas cuyos máximos de absorción se localizan aproximadamente en 260 y 500 nm.

La banda que se localiza en el intervalo de longitud de onda de 200-300 nm se relaciona a una transición electrónica de transferencia de carga (ligando-metal) del oxígeno hacia el hierro asociada a iones  $Fe^{3+}$  con geometría tetraédrica (Samanta, S., Giri, S., Sastry, P. U., Mal, N. K., Manna, A., & Bhaumik, A., 2003). La siguiente banda de absorción, ubicada entre los 450-550 nm es asignada a

aglomerados de óxidos de hierro principalmente a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tuel, A., Arcon I., & Millet, J. M. M., 1998 y Liu, H., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., & Wang, J., 2008)

Al comparar la intensidad de la banda asociada a especies de  $\text{Fe}^{3+}$  de los materiales se puede observar que conforme aumenta el contenido de hierro en el soporte, la intensidad de las bandas incrementa. De esta manera se distribuyen especies de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie de la sílice, las cuales interaccionan con los oxígenos de la superficie del soporte induciendo la formación de óxidos de hierro en los catalizadores.

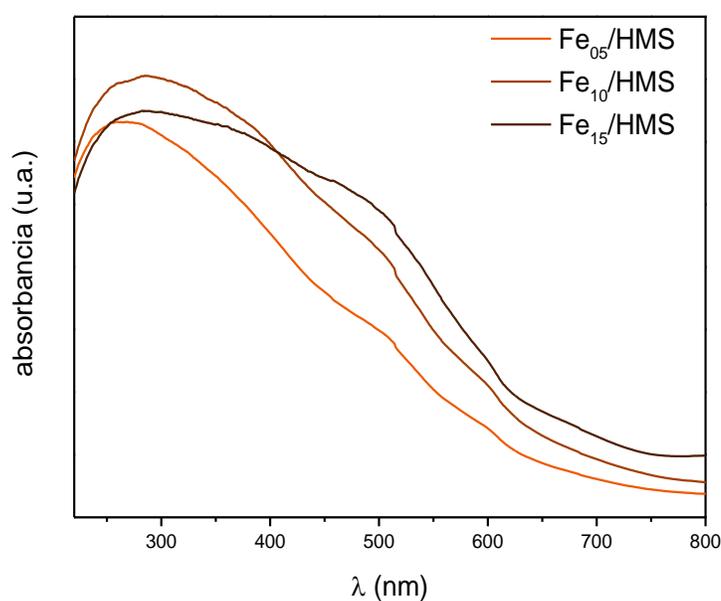


Figura 25. Resultados de absorción por reflectancia difusa en la región UV-Vis para los catalizadores  $\text{Fe}_{y}/\text{HMS}$ .

### 3.2.5 Espectroscopia IR

Los catalizadores frescos fueron caracterizados por FT-IR, los espectros obtenidos se presentan en la Figura 26. Tanto en los catalizadores de cobalto como en los de hierro, 26 a) y 26b) respectivamente, se aprecian claramente bandas ubicadas a  $3470$ ,  $1640$ ,  $1240$ ,  $1080$  y  $810\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

La banda localizada en  $3470\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-H, la señal ubicada en  $1640\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones por flexión de los enlaces H-O-H y se debe a la hidratación de las pastillas de KBr, las bandas que se presentan en  $1240$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$  se asocian a vibraciones de estiramiento asimétricas de enlaces Si-O-Si mientras que la banda en  $810\text{ cm}^{-1}$  probablemente surge de las vibraciones de estiramiento simétricas de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Me (Suo, H., Wang, S., Zhang, C., Xu, J., Wu, B., Yang, Y., Xiang, H., & Li, Y., 2012 y Szegedi, A., Popova, M., Dimitrova, A., Cherkezova-Zheleva, Z., & Mitov, I., 2010).

El desplazamiento de las bandas de  $1080\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  a números de onda más altos, es generalmente atribuido a la presencia de iones metálicos coordinados tetraédricamente en la matriz de sílice, lo cual consiste con los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis (Kim, D. J., Dunn, B. C., Cole, P., Turpin, G., Ernst, R. D., Pugmire, R. J., Kang, M., Kim, M. J., & Eyring, E. M., 2005).

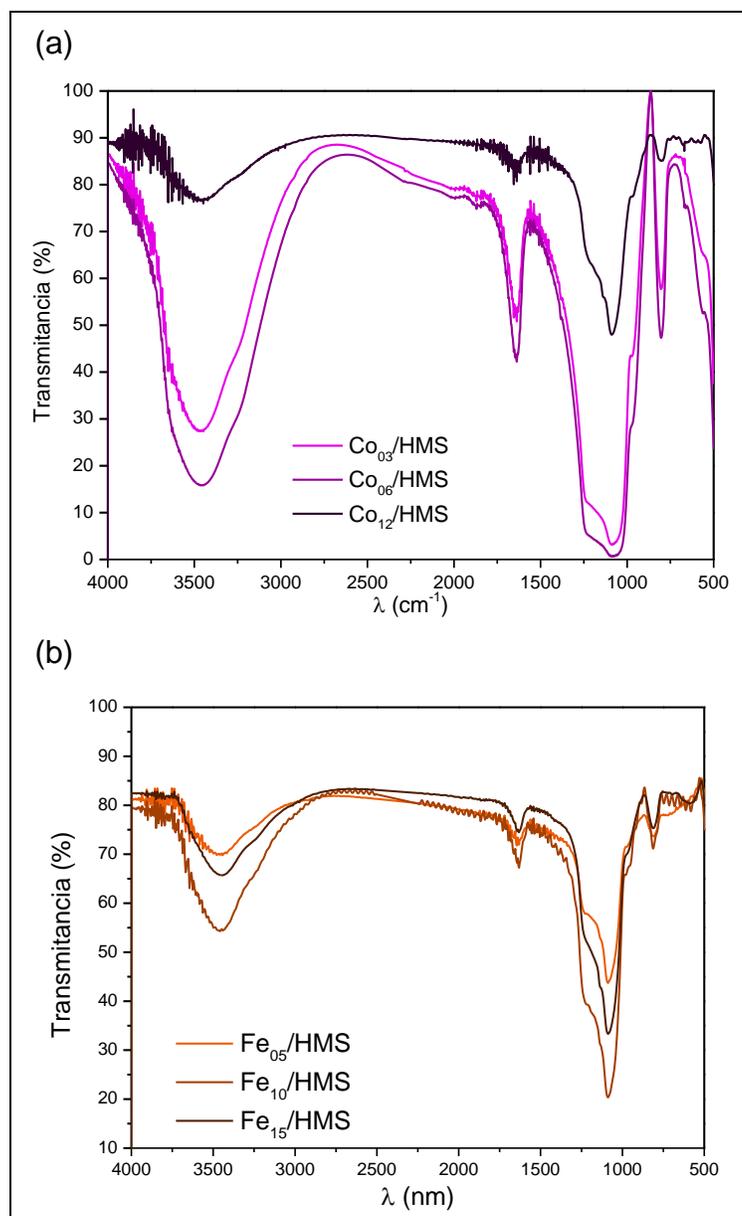


Figura 26. Espectros de infrarrojo. a) catalizadores  $\text{Co}_{xx}/\text{HMS}$ , b) catalizadores  $\text{Fe}_{yy}/\text{HMS}$ .

### 3.2.6 Reducción a temperatura programada

En la Figura 27 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada correspondientes a los catalizadores  $\text{Co}_{xx}/\text{HMS}$ . En todos los perfiles se observan dos picos de reducción. El primer pico situado  $\sim 300^\circ\text{C}$  y un segundo pico de

intensidad más amplia ~ 800°C. El pico de temperatura más baja, en general, es asignado a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  (ec. 17) mientras que el posterior se asocia a la reducción de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$  según la ecuación 18 (Arnoldy, P., Moulijn, J. A., 1985 y V Viswanathan, B., Gopalakrishnan, R., 1986).

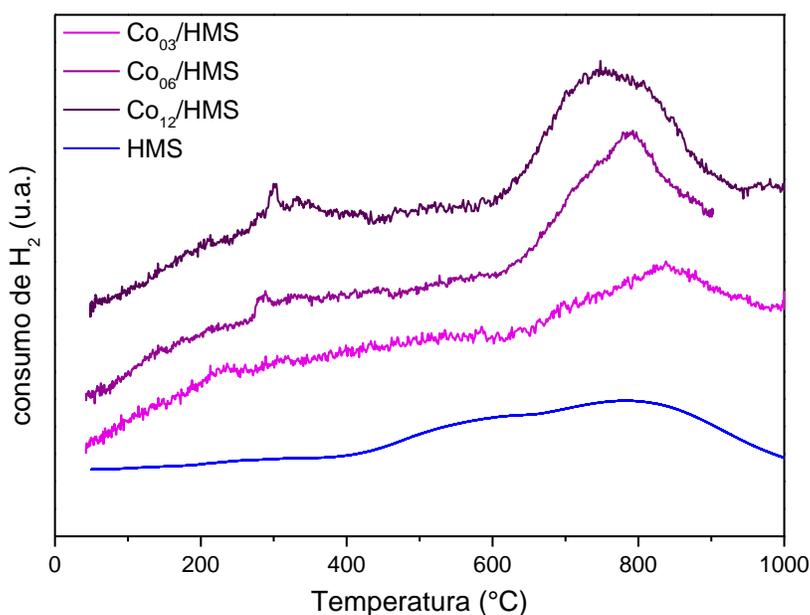
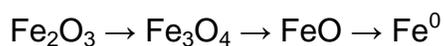


Figura 27. Perfiles de reducción de los catalizadores  $\text{Co}_{xx}/\text{HMS}$

Los perfiles de reducción para los catalizadores  $\text{Fe}_{xx}/\text{HMS}$  (ver Figura 28) muestran cuatro picos de reducción, A, B, C y D los cuales se señalan en la Figura 28. Generalmente, la reducción de los óxidos de hierro se lleva a cabo de la siguiente manera (Ma, W., Kugler, E. L., Wright, J., & Dadyburjor, D. B., 2006):



El primer pico, A, con máximo en ~360 °C se puede asignar a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El segundo pico, B, cuyo máximo se ubica entre 430-460 °C se

asocia a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ . La siguiente reducción denotada con la letra C, posee máximos entre 730-785 °C y está relacionado con la reducción de  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}$  metálico. El pico D confirma una fuerte interacción Fe–soporte, pues un pico a altas temperaturas, aproximadamente 900 °C, se atribuye a la reducción de especies de Fe interaccionando con la sílice ((Suo, H., Wang, S., Zhang, C., Xu, J., Wu, B., Yang, Y., Xiang, H., & Li, Y., 2012).

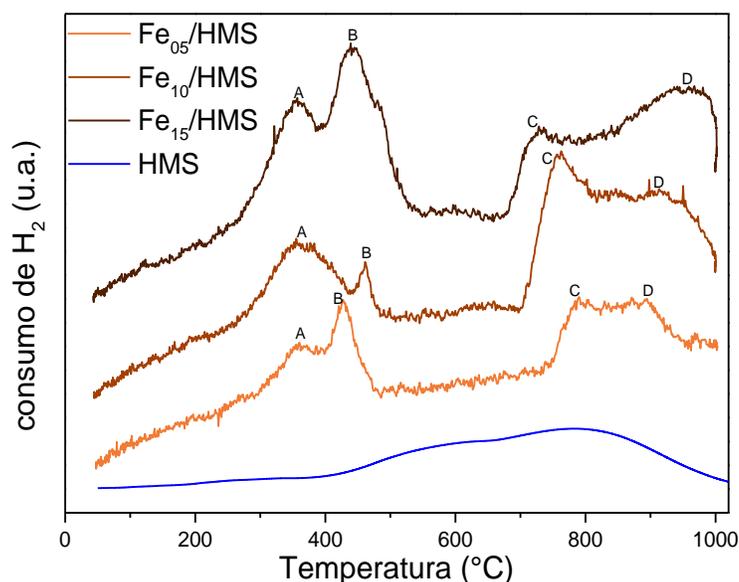


Figura 28. Perfiles de reducción de los catalizadores  $\text{Fe}_{YY}/\text{HMS}$ .

### 3.2.7 Conversión de CO en la reacción de FT

La conversión de monóxido de carbono ( $X_{\text{CO}}$ ) se determinó midiendo el CO inicial y el final, considerando como conversión la diferencia entre ambos. Se calculó mediante la ecuación 19, donde  $[\ ]$  es la concentración,  $i$  es la cantidad inicial y  $j$  la cantidad final.

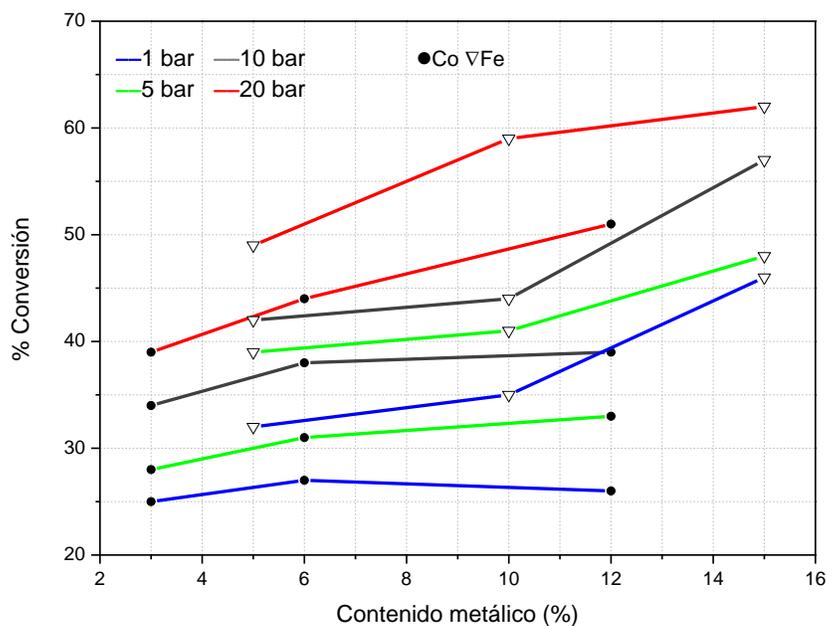
$$X_{\text{CO}} (\% \text{ mol}) = \frac{[\text{CO}_i] - [\text{CO}_j]}{[\text{CO}_i]} \times 100 \quad (19)$$

La conversión obtenida para cada catalizador, en las diferentes presiones de operación, se enlista en la Tabla 10.

Tabla 10. Conversión de CO versus presión para catalizadores monometálicos

Catalizador	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar
Co <sub>03</sub> /HMS	25	28	34	39
Co <sub>06</sub> /HMS	27	31	38	44
Co <sub>12</sub> /HMS	26	33	39	51
Fe <sub>05</sub> /HMS	32	39	42	49
Fe <sub>10</sub> /HMS	35	41	44	59
Fe <sub>15</sub> /HMS	46	48	57	62

Se seleccionamos un catalizador de la tabla 10 para analizar la conversión, se puede notar que esta última aumenta conforme se eleva la presión de reacción. De igual manera, si mantenemos la presión constante, es notorio un aumento de la conversión conforme crece el contenido metálico en el soporte. Sin embargo, tiene mayor impacto en la conversión el elevar la presión que un aumento del contenido metálico depositado.

Figura 29. Perfiles de reducción de los catalizadores Fe<sub>Y</sub>/HMS.

La figura 29 muestra el cambio en la conversión conforme aumenta el contenido metálico en el soporte y la presión. Se puede observar que, en todas las presiones

de operación, los catalizadores de hierro presentan una conversión mayor que los de cobalto, cuando el contenido metálico depositado es el mismo.

### 3.2.8 Rendimiento

El cálculo de rendimiento de los catalizadores se obtuvo mediante la ecuación 20.

$$\text{Rendimiento a } C_i (\% \text{ mol}) = \frac{\text{mol de } C_i}{\text{moles totales de hidrocarburos}} \times 100 \quad (20)$$

En las figuras 30 y 31 se presenta el rendimiento de los catalizadores de  $\text{Co}_{\text{XX}}/\text{HMS}$  y  $\text{Fe}_{\text{YY}}/\text{HMS}$  respectivamente. El aumento de presión desplaza el rendimiento hacia cadenas más largas de hidrocarburos para ambos catalizadores, como ha sido reportado en la literatura (de Klerk, A. 2011).

El desplazamiento del rendimiento se debe a que, con el aumento de la presión, el CO se adsorbe más fuertemente sobre el catalizador que el  $\text{H}_2$ , de manera que la concentración de CO sobre la superficie del catalizador aumenta y promueve el crecimiento de cadena.

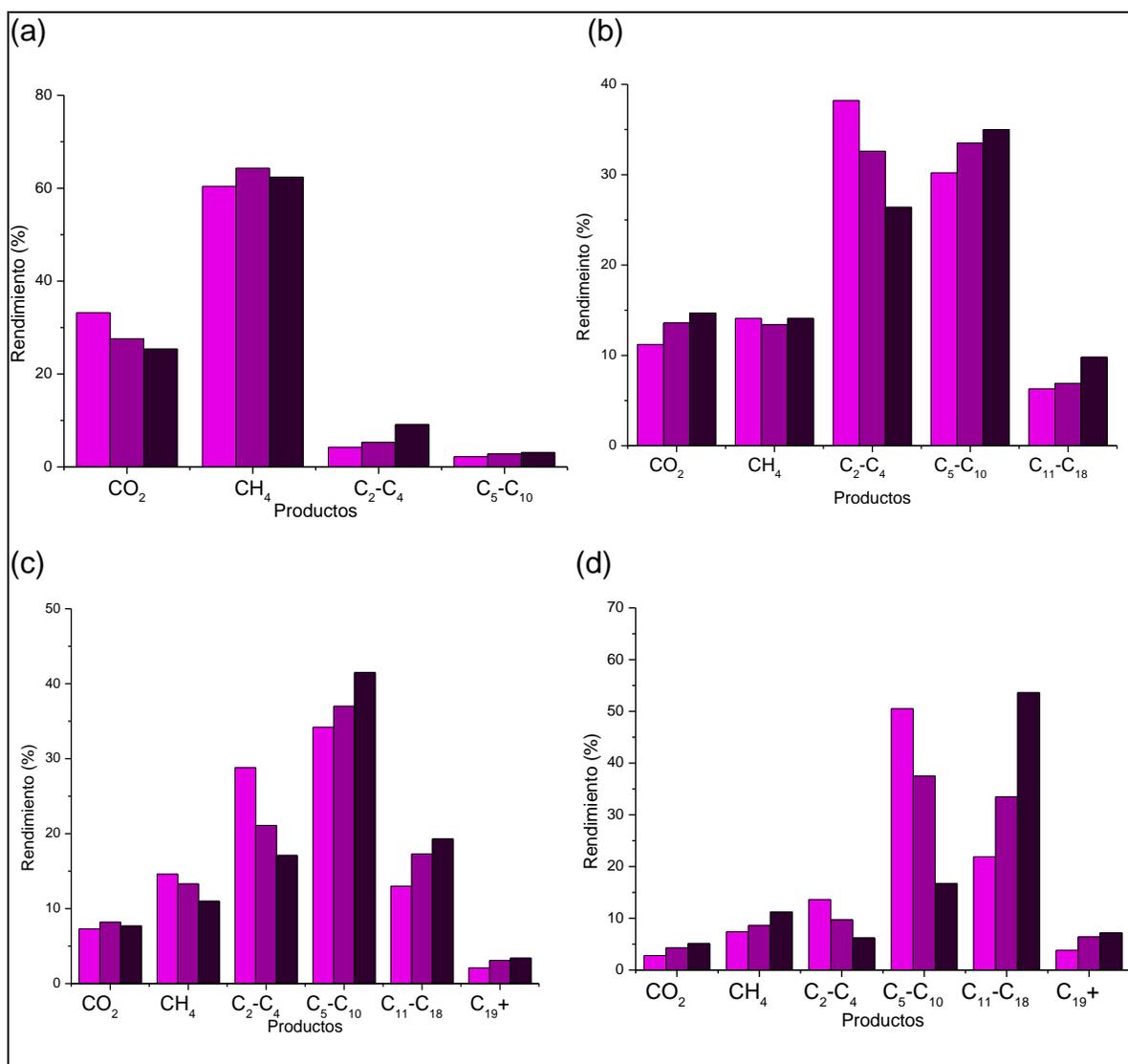


Figura 30. Rendimiento de catalizadores de  $\text{Co}_{xx}/\text{HMS}$  vs presión. a) 1 bar, b) 5 bar, c) 10 bar, d) 20 bar.  
■  $\text{Co}_3/\text{HMS}$ , ■  $\text{Co}_6/\text{HMS}$ , ■  $\text{Co}_{12}/\text{HMS}$

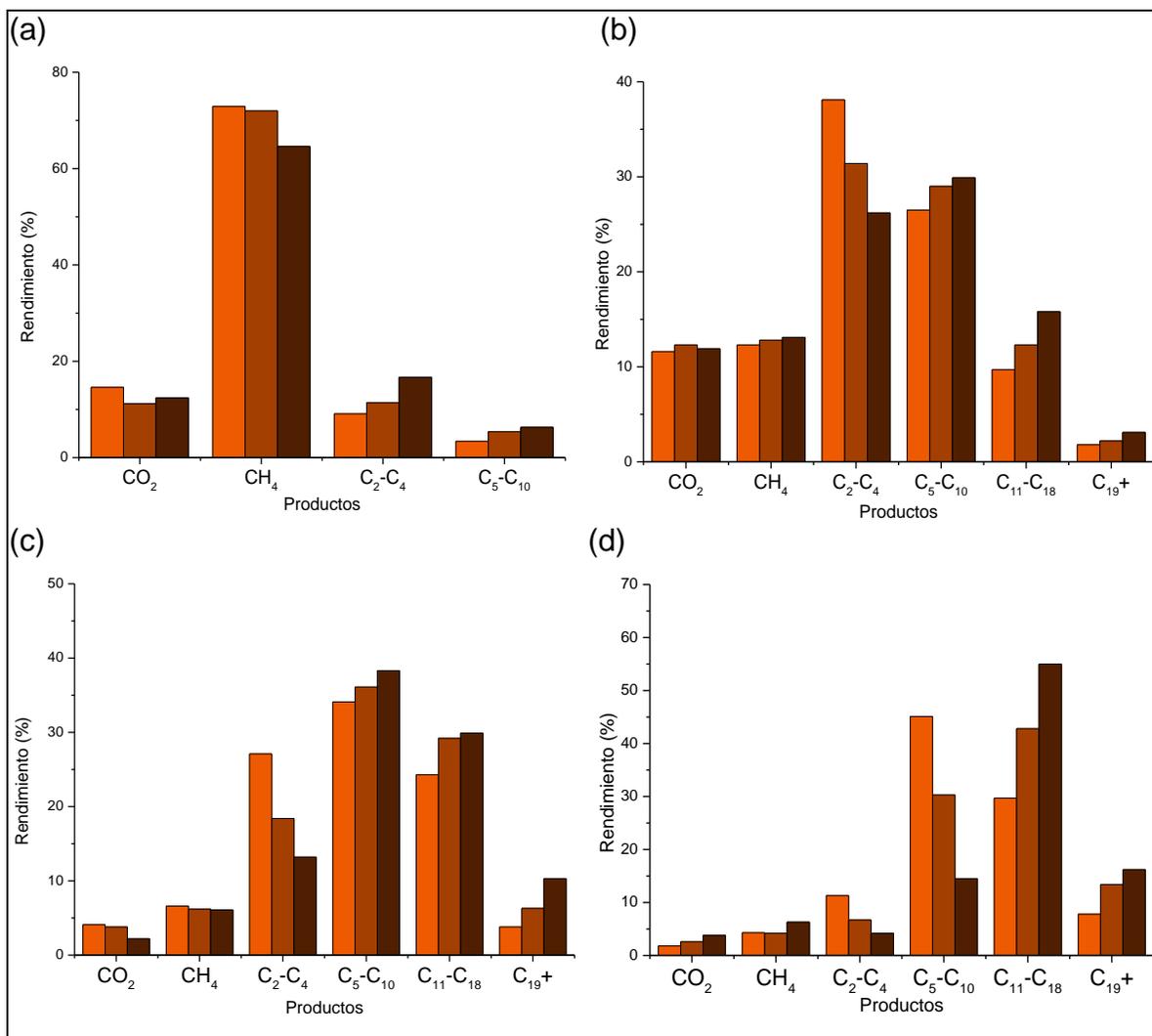


Figura 31. Rendimiento de catalizadores de Fe<sub>Y</sub>/HMS vs presión. a) 1 bar, b) 5 bar, c) 10 bar, d) 10 bar.   
■ Fe<sub>05</sub>/HMS, ■ Fe<sub>10</sub>/HMS, ■ Fe<sub>15</sub>/HMS

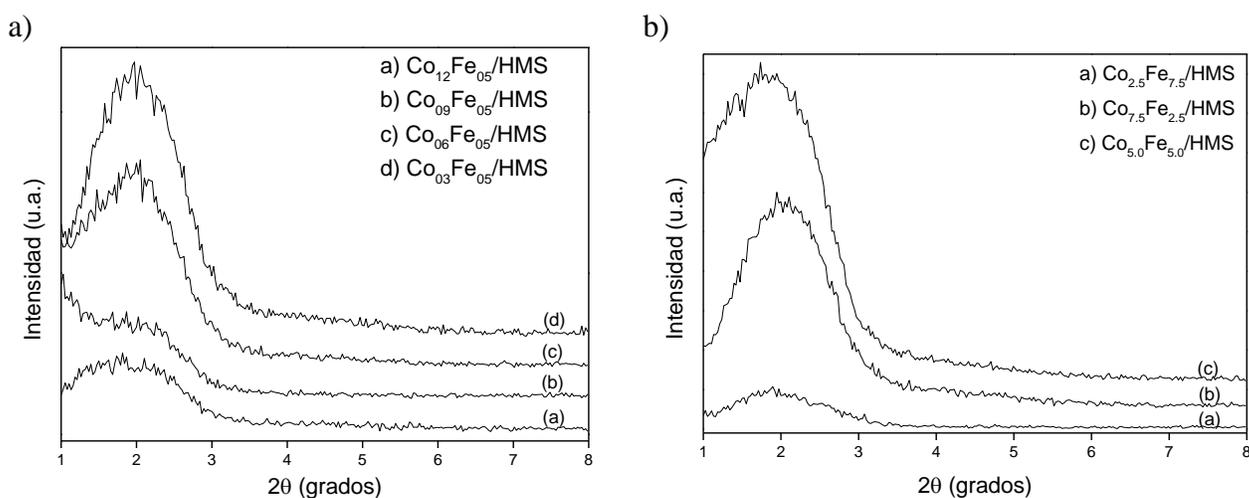
### 3.3 Catalizadores bimetálicos

#### 3.3.1 Difracción de Rayos-X de bajo ángulo

Con difracción de rayos X de bajo ángulo se comprobó la estructura tipo “hoyo de gusano” característica de la sílice hexagonal mesoporosa en todos los catalizadores bimetálicos, ya que, como se muestra en la Figura 32a) y 32b), se presenta un pico centrado alrededor de 2° (2θ), el cual corresponde a la reflexión

(110) que indica la formación de la estructura ordenada del material (Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J, 1996).

Como era esperado, podemos apreciar que la intensidad del pico (110) disminuye gradualmente con el incremento en el contenido de la carga metálica. Esto puede estar relacionado con una mayor tensión residual en las paredes de sílice sobre la inclusión, aumenta en función de la concentración del precursor y es una buena indicación de que los mesoporos se están llenando con hierro y cobalto (Zepeda, T. A., Halachev, T., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G. A., & Fierro, J. L. G. 2005).



**Figura 32. Difracción de Rayos X de bajo ángulo. a) Serie  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $XX=3, 6, 9, 12$  b) Serie  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{YY}/\text{HMS}$ ,  $XX+YY=10$**

### 3.3.2 Difracción de Rayos-X de ángulo amplio

En la Figura 33a) y 33b) se muestran los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio (DRX) para todos los catalizadores bimetálicos.

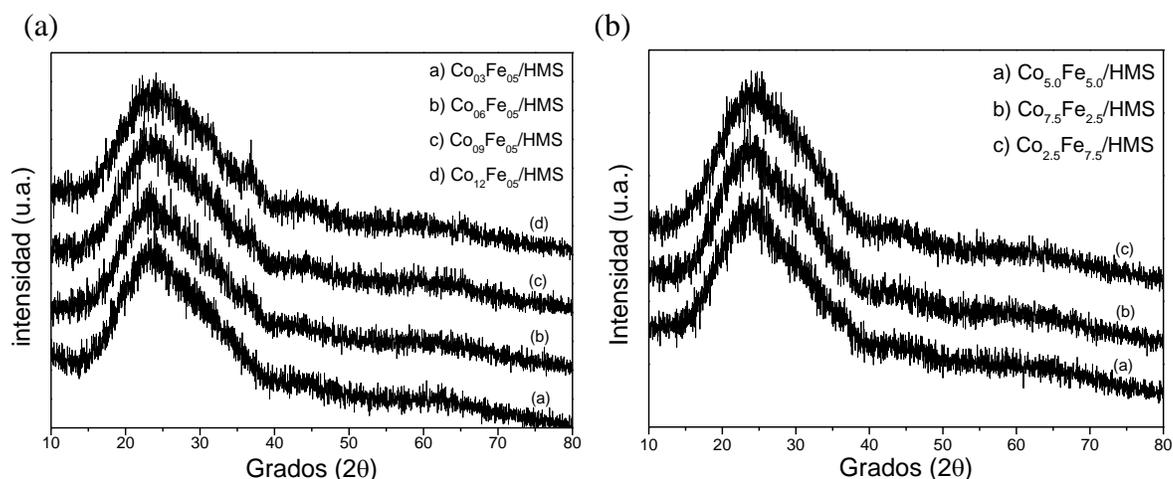


Figura 33. Difracción de Rayos X de ángulo amplio. a) Serie  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ ,  $XX=3,6,9,12$  b) Serie  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{YY}/\text{HMS}$ ,  $XX+YY=10$

Los catalizadores bimetalicos de Fe y Co no presentan picos correspondientes a óxidos de hierro, cobalto o una mezcla de ellos, sólo en la figura 33a) se puede ver una señal pequeña entre  $37^\circ$  atribuible a la difracción (324) del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . (ver carta cristalográfica en Apéndice A)

### 3.3.3 Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo

Mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) se determinó el contenido de carga metálica en el soporte. Los resultados obtenidos mediante ICP-MS se muestran en la tabla 11.

Se puede apreciar que el contenido metálico en el soporte no varía considerablemente respecto al contenido teórico estimado.

Tabla 11. Contenido metálico en catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Co <sup>a</sup> (wt%)	Co <sup>b</sup> (wt%)	Fe <sup>a</sup> (wt%)	Fe <sup>b</sup> (wt%)
Co <sub>03</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	3.0	2.5	5.0	4.4
Co <sub>06</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	6.0	5.0	5.0	4.2
Co <sub>09</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	9.0	6.7	5.0	3.5
Co <sub>12</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	12.0	9.9	5.0	3.7
Co <sub>5.0</sub> Fe <sub>5.0</sub> /HMS	5.0	3.9	5.0	3.9
Co <sub>2.5</sub> Fe <sub>7.5</sub> /HMS	2.5	1.7	7.5	5.4
Co <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> /HMS	7.5	5.9	2.5	1.9

<sup>a</sup> Contenido metálico teórico    <sup>b</sup> Contenido metálico detectado por ICP-MS

### 3.3.4 Fisisorción de Nitrógeno

En la tabla 12 se muestran las propiedades físicas del soporte y de los catalizadores sintetizados. En esta tabla se aprecia que el área superficial y los valores del volumen de poro decrecen gradualmente conforme se deposita el contenido metálico. Sin embargo, el diámetro de poro permanece constante, esto último nos indica que el metal se está depositando en la superficie del catalizador y gradualmente ocurre el llenado de poros.

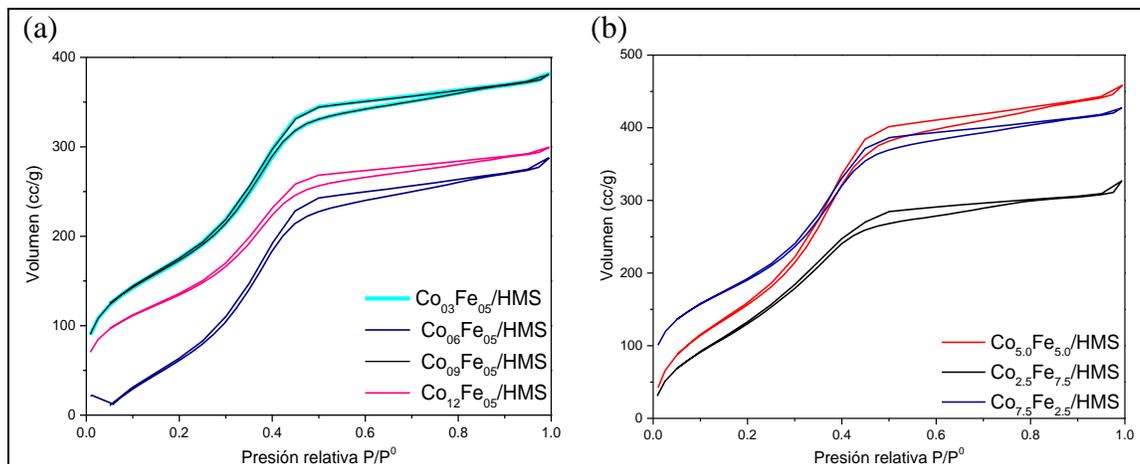
Tabla 12. Propiedades físicas de los catalizadores bimetalicos determinadas por fisisorción de N<sub>2</sub>.

Soporte/Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d (Å)	V (cm <sup>3</sup> /g)
HMS	774	41	0.51
Co <sub>03</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	612	15	0.35
Co <sub>06</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	578	15	0.38
Co <sub>09</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	614	15	0.34
Co <sub>12</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	477	15	0.27
Co <sub>5.0</sub> Fe <sub>5.0</sub> /HMS	587	15	0.55
Co <sub>2.5</sub> Fe <sub>7.5</sub> /HMS	488	16	0.23
Co <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> /HMS	729	15	0.41

S<sub>BET</sub>: área superficial BET, d: diámetro de poro, V: volumen de poro

En la Figura 34 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los catalizadores bimetalicos. Se puede apreciar en todas las imágenes que todas las isotermas son de tipo IV con un ciclo de histéresis H1 típica de los sólidos

mesoporosos. Este tipo de ciclo de histéresis indica que los sólidos poseen tamaños y forma de poros uniformes.



**Figura 34. Isothermas de adsorción de nitrógeno. a) Serie Co<sub>XX</sub>Fe<sub>05</sub>/HMS, XX=3,6,9,12. b) Serie Co<sub>XX</sub>Fe<sub>YY</sub>/HMS, XX+YY=10**

De la tabla 12, podemos notar que el diámetro de poro promedio corresponde a materiales microporosos, pero las isothermas de adsorción de nitrógeno y las histéresis observadas en nuestros catalizadores pertenecen a materiales mesoporosos. Lo anterior se debe a que el diámetro promedio de poro observado en los catalizadores sintetizados se encuentra en el límite de la región mesoporosa y microporosa (2 nm).

### 3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión

Los catalizadores bimetálicos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión dado que las partículas metálicas son fácilmente observables sobre la superficie del soporte pues aparecen como contrastes alternados blancos y negros. Permittedo con ello observar su longitud.

Se contaron un total de 800 partículas en 10 micrografías del catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$  (ver apéndice B). En la Figura 34 se presenta el histograma de tamaños, en él se observa que la muestra presenta una distribución de tamaño tipo gaussiano, cuyo valor medio es de 5.3 nm y tiene una desviación estándar de 2.2 nm.

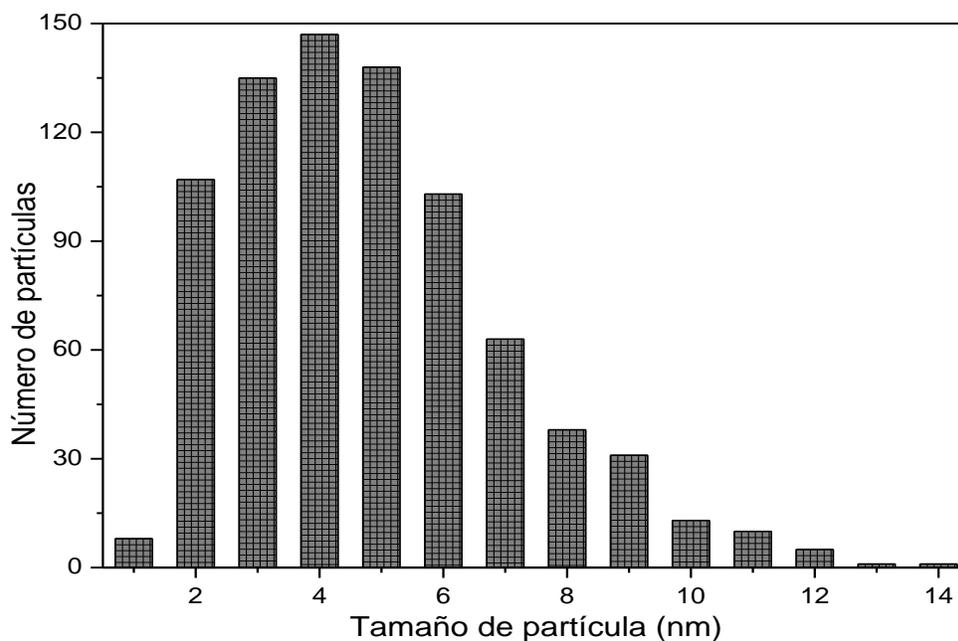


Figura 35. Histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas.

### 3.3.6 Conversión de CO en la reacción de FT

En la tabla 13 se presentan los resultados de conversión para los catalizadores bimetálicos y la conversión que se obtendría en catalizadores monometálicos con el mismo contenido metálico.

Tabla 13. Conversión de CO a 20 bar de P en catalizadores bimetalicos.

Catalizador	% Conversión	Contenido metálico (%)	% Conversión en Co/HMS	% Conversión en Fe/HMS
Co <sub>03</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	55	8	46	55
Co <sub>06</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	59	11	50	60
Co <sub>09</sub> Fe <sub>05</sub> /HMS	74	14	--	62
Co <sub>5.0</sub> Fe <sub>5.0</sub> /HMS	57	10	48	59
Co <sub>2.5</sub> Fe <sub>7.5</sub> /HMS	50	10	48	59
Co <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> /HMS	62	10	48	59

En los resultados obtenidos se aprecia que la conversión de los catalizadores bimetalicos está por encima de la que se obtendría con catalizadores de cobalto, mientras que la diferencia de conversión con catalizadores de hierro se acentúa conforme se incrementa el contenido depositado en los bimetalicos.

### 3.3.7 Rendimiento

En las figuras 7 y 8 se presenta la selectividad de los catalizadores de Co<sub>xx</sub>/HMS y Fe<sub>yy</sub>/HMS respectivamente

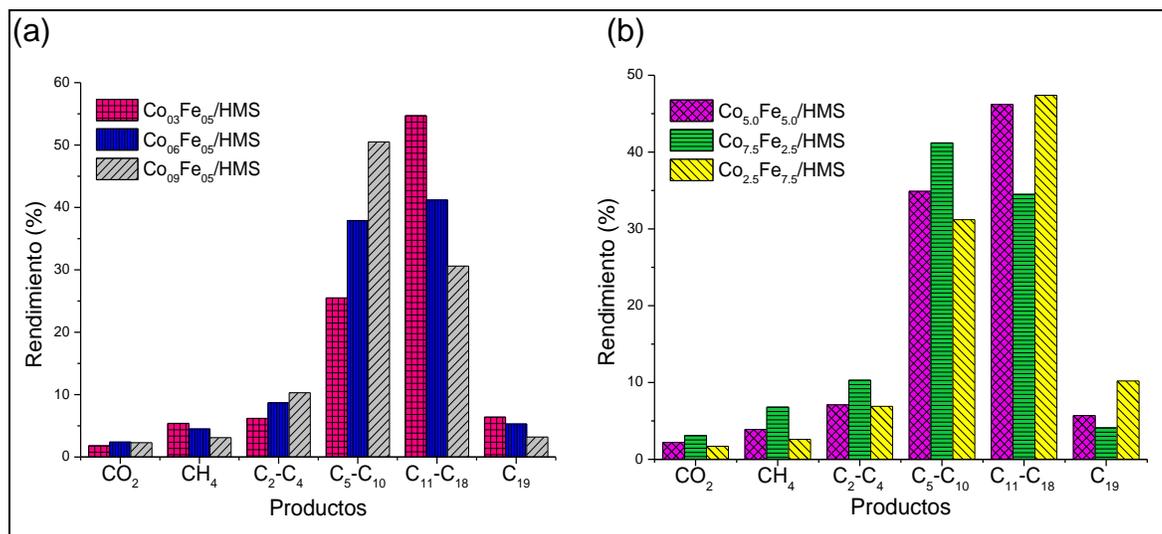


Figura 36. Rendimiento de catalizadores bimetalicos. a) Serie Co<sub>xx</sub>Fe<sub>05</sub>/HMS, XX=3,6,9 b) Serie Co<sub>xx</sub>Fe<sub>yy</sub>/HMS, XX+YY=10

En la serie de catalizadores  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$  se apreció que al aumentar el contenido de cobalto, el rendimiento se desplaza hacia cadenas de tipo gasolina. Para la serie de catalizadores  $\text{Co}_{XX}\text{Fe}_{YY}/\text{HMS}$ , donde  $XX+YY=10$ , se observó que al mantener el mismo contenido metálico, el rendimiento depende del metal que se tenga en mayor proporción, de manera que, los catalizadores con mayor contenido de hierro tiene un mayor rendimiento en las cadenas de tipo diesel, mientras que los de mayor contenido de cobalto poseen un rendimiento máximo en las cadenas de tipo gasolina.

### 3.4 Comparación de rendimiento entre catalizadores monometálicos y bimetálicos

En la Figura 37 se muestra la conversión de CO y el rendimiento de los catalizadores monometálicos y bimetálicos a 20 bares de presión.

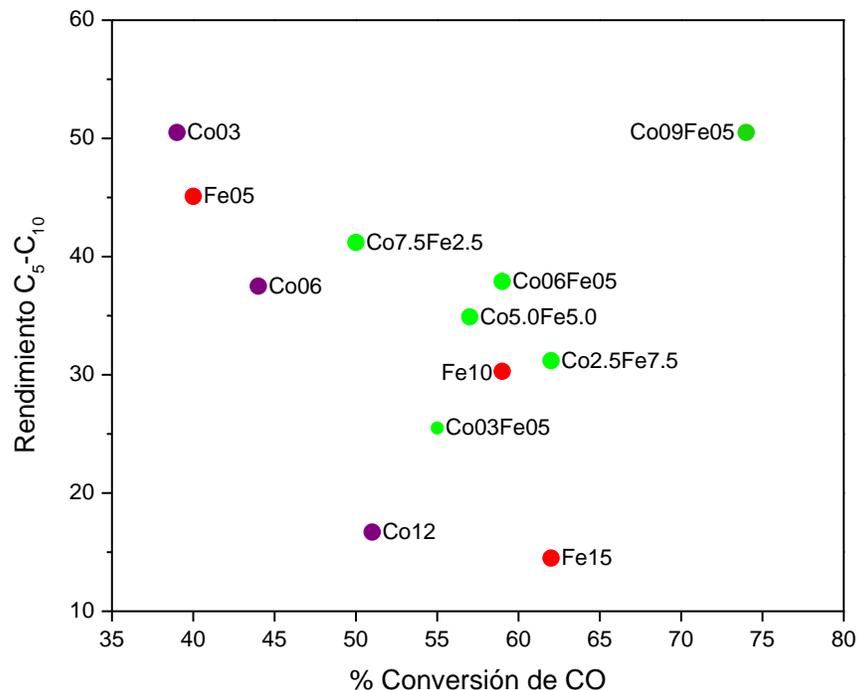
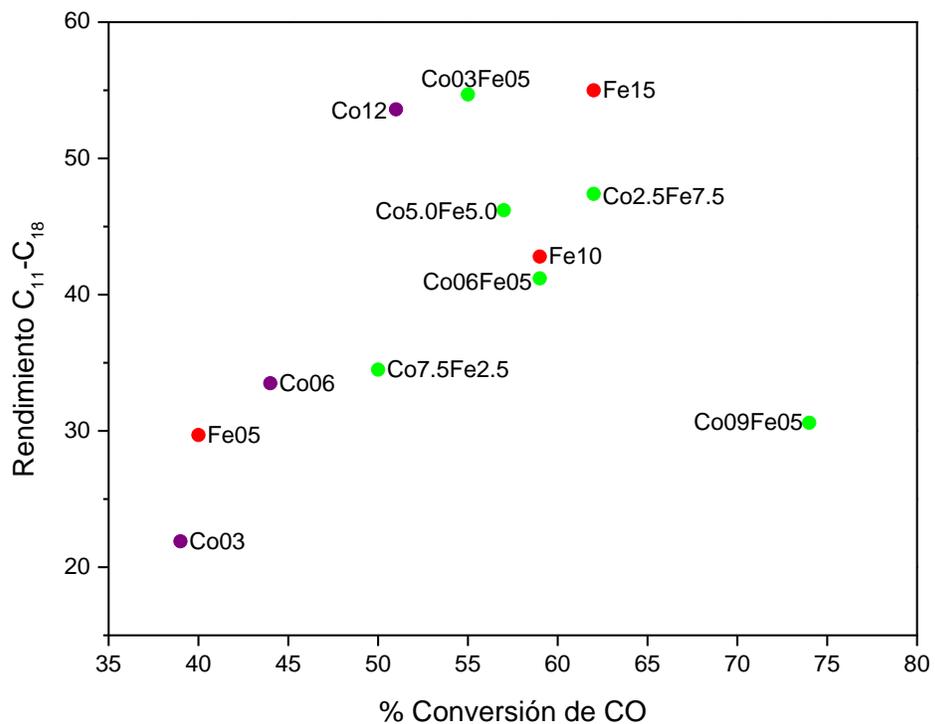


Figura 37. Gráfica de Conversión de CO versus rendimiento cadenas tipo gasolina a 20 bar de presión para catalizadores monometálicos y bimetálicos

Se puede observar que el mejor catalizador para la formación de cadenas tipo gasolina es el  $\text{Co}_{09}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ , pues este catalizador tiene una alta conversión y elevado rendimiento hacia fracciones más ligeras. Se podría asumir, que los mesoporos más pequeños en los catalizadores permiten la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular, pero el acceso de los reactantes (tamaños pequeños) y el contacto con los sitios activos es más rápido sobre estos poros de menor tamaño (Zhang, W., Pauly, T. R., & Pinnavaia, T. J., 1997).



**Figura 38. Gráfica de Conversión de CO versus rendimiento cadenas tipo diesel a 20 bar de presión para catalizadores monometálicos y bimetálicos**

En la Figura 38 se aprecia que los catalizadores bimetálicos muestran un comportamiento de mayor conversión y mejor rendimiento que los monometálicos a base de cobalto, mientras que compiten con los catalizadores a base de Fe.

## Conclusiones

---

El método de síntesis de sol-gel empleado permite tener un material nanoestructurado con alta área superficial.

Se logró obtener catalizadores monometálicos y bimetálicos de hierro y/o cobalto con características de porosidad que quedan en el límite de diferencia de los materiales microporosos y mesoporosos.

Conforme se incrementa el contenido metálico en los catalizadores, el rendimiento se desplaza hacia cadenas mayores de hidrocarburos. Este mismo efecto puede lograrse de manera más notable con un incremento de la presión de operación.

Los catalizadores  $Fe_{YY}/HMS$  tienen una conversión mayor que los de  $Co_{XX}/HMS$  considerando el mismo contenido metálico.

Los catalizadores  $Fe_{YY}/HMS$  tienen un rendimiento hacia cadenas más pesadas comparados con los de  $Co_{XX}/HMS$ .

Los catalizadores bimetálicos presentan una conversión mayor de CO para la reacción de FT aun cuando el contenido metálico en el soporte es menor que los catalizadores monometálicos.

El rendimiento se ve influenciado por la naturaleza del metal activo, la presión de la reacción, así como de la composición de los catalizadores bimetálicos.

## Referencias bibliográficas

---

Acevedo Alfaro, J. G. (2009). Combustibles sintéticos a partir del proceso Fischer-Tropsch. (Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Veracruz). Recuperada de: <http://cdigital.uv.mx/bitstream/12345678/924/1/JGerardo%20Acevedo%20Alfaro.pdf>

Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G. (2005). Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala. En: Bucio, L. (ed.). *Cristalografía Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, México.

Arnoldy, P., Moulijn, J. A. (1985). Temperature-programmed reduction of CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 93, 38–54.

Belandria, L., Marín-Astorga, N., García, E., Sosa, E., Aguirre, F., Villarroel, M., Uzcátegui, A., & Imbert, F. (2011). Catalytic activity of Pt and Pd catalysts supported on HWP/HMS in the selective hydroisomerization of n-pentane. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, 172(1), 2-7. doi:10.1016/j.cattod.2011.04.050

British Petroleum. 2011 British Petroleum Statistical Review of World Energy. <<http://www.bp.com/statisticalreview>>

Caballero-Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá), Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química.

Calais P., Sims R. (2000). A comparison of life-cycle emissions of liquid biofuels and liquid and gaseous fossil fuels in the transport sector. From Fossils to Photons Renewable Energy Transforming Business: SOLAR 2000. Abstracts of the 38th Annual Conference of the Australian and New Zealand Solar Energy Society. Griffith University. Brisbane, Australia.

Caldwell, L. (1980). Selectivity in Fischer-Tropsch Synthesis, Reporte del Council for Scientific and industrial research CENG 330. Sudáfrica, 1-8 p.

Casci, J. L., Lok, C. M., & Shannon, M D. (2009). Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20<sup>th</sup> century. *Catalysis Today*, 145, 38-44. doi:10.1016/j.cattod.2008.08.032

Clark, B. J., Frost, T., & Russell, M. A. (1993). UV spectroscopy: techniques, instrumentation, data handling. London, UK. Chapman & Hall.

Coleman, N. R. B., Morris, M. A., Spalding, T. R., & Holmes, J. D. 2001. The formation of dimensionally ordered silicon nanowires within mesoporous silica. *Journal of American Chemical Society*, 123(1), 187-188. doi:10.1021/ja005598p

Contreras-García, M. E., García-Benjume M. L., Macías-Arreguín, E. E. y Carreón-Garcidueñas, M. A. (2005). Determinación por difracción de rayos X del ordenamiento estructural de cerámicos mesoestructurados. En: Bucio, L. (ed.). *Cristalografía Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, México.

de Klerk, A. (2011). *Fischer-Tropsch Refining*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.

Delucchi, M. A. (1989). Hydrogen vehicles: an evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts and cost. *International journal of hydrogen energy* 14(2):81–130. doi:10.1016/0360-3199(89)90001-3

Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, 86, S108–S117. doi:10.1016/j.apenergy.2009.04.036

Dry, M. E. (1999). Fischer–Tropsch reactions and the environment. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 185–190. doi:10.1016/S0926-860X(99)00275-6

Dry, M. E. (2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71, 227–241. doi:10.1016/S0920-5861(01)00453-9

Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (1997). Fe:Co/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction. I. Characterization and reactor studies. *Applied Catalysis A: General*, 153(1), 43–67. doi:10.1016/S0926-860X(96)00326-2

Exxon, research and engineering company. (1985). Cobalt-promoted catalysts for use in Fischer-Tropsch slurry process. Estados Unidos, 4544672. 01 de octubre.

Exxon, research and engineering company. (1985). Process for preparing high surface area iron/cobalt Fischer-Tropsch slurry catalysts. Estados Unidos, 4,518,707. 20 de mayo.

Exxon, research and engineering company. (1986). Copper promoted iron/cobalt spinels and their preparation. Estados Unidos, 4,607,020. 18 de agosto.

Farrauto, R. J., Bartholomew, C. H. (1997). *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*. London-Weinhein. Blackie Academic & Professional.

Fischer, F., Pichler, H. (1937). Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 13, 407.

Fischer, F., Tropsch, H. (1923). Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Brennstoff-Chemie*, 4, 276-285.

Fischer, F., Tropsch, H. (1923). Über die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan am Eisenkontakt unter Druck. *Brennstoff-Chemie*, 4, 193-197.

Fischer, F., Tropsch, H. (1924). *Brennstoff-Chemie*, 5, 201-208.

Fischer, F., Tropsch, H. (1925). Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege. *Alemania*, 484,337. 22 de julio.

Fischer, F., Tropsch, H. (1926). Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen. *Brennstoff Chemie*, 7, 97-104.

Frohning, C. D., Kölbel, H., Ralek, M., Rottig, W., Schnur, F., & Schulz, H. (1977). en J. Falbe (eds). *Chemierohstoffe aus Kohle*. Stuttgart, Alemania, Georg Thieme Verlag.

Geerlings, J. J. C., Wilson, J. H., Kramer, G. J., Kuipers, H. P., Hoek, A., & Huisman, H. M. (1999). Fischer–Tropsch technology—from active site to commercial process. *Applied Catalysis A: General*, 186, 27–40. doi:10.1016/S0926-860X(99)00162-3

Goldemberg, J., Coelho, S. T., Nastari, P. M., & Lucon, O. (2004). Ethanol learning curve - the Brazilian experience. *Biomass Bioenergy*, 26, 301-304. doi:10.1016/S0961-9534(03)00125-9

González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F. y Martínez, J. R. (2000). Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*, 11, 1-16.

Hekkert, M. P., Hendriks, F. H., Faaij, A. P. & Neelis, M. L. (2005). Natural gas as an alternative to crude oil in automotive fuel chains well-to-wheel analysis and transition strategy development. *Energy Policy*, 33, 579-594. doi:10.1016/j.enpol.2003.08.018

Iglesia, E. (1997). Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 161, 59–78. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5

Iglesia, E., Soled, S. L. & Fiato, R. A. (1992). Fischer-Tropsch synthesis on cobalt

and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. *Journal of Catalysis*, 137(1), 212–224. doi:10.1016/0021-9517(92)90150-G

IUPAC. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

Kaleńczuk, R. J. (1994). Study on the properties of iron–cobalt alumina supported catalyst for ammonia. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(1), 73-81. doi:10.1002/jctb.280590112

Kaufmann, E. (2003). *Characterization of Materials*. New Jersey, USA. J. Wiley & Sons (ed.).

Kim, D. J., Dunn, B. C., Cole, P., Turpin, G., Ernst, R. D., Pugmire, R. J., Kang, M., Kim, M. J., & Eyring, E. M. (2005). Enhancement in the reducibility of cobalt oxides on a mesoporous silica supported cobalt catalyst. *Chemical Communications*, 11, 1462-1464. doi:10.1039/b417536k

Larson, E. D. (2006). A review of life-cycle analysis studies on liquid biofuel systems for the transport sector. *Energy for Sustainable Development*, 10(2), 109-126.

Lira, E., López, C. M., Oropeza, F., Bartolini, M., Alvarez, J., Goldwasser, M., López-Linares, F., Lamonier, J. F., & M. Pérez-Zurita, M. J. (2008). HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 146–153. doi:10.1016/j.molcata.2007.11.014

Liu, H., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., & Wang, J. (2008). Study on the synthesis and the catalytic properties of Fe-HMS materials in the hydroxylation of phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 108, 56–64. doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.027

Lynch, T. R. (2007). *Process chemistry of lubricant base stocks*. 1<sup>st</sup> Ed. Ontario, Canada, CRC Press.

Ma, W., Kugler, E. L., Wright, J., & Dadyburjor, D. B. (2006). Mo Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer-Tropsch Process: Effect of Mo Addition on Reducibility, Activity, and Hydrocarbon Selectivity. *Energy & Fuels*, 20, 2299-2307. doi:10.1021/ef0602372

MacLean, H. L., Lave, L. B. (2003). *Evaluating automobile fuel/propulsion system*

technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 1–69. doi:10.1016/S0360-1285(02)00032-1

Matralis, H., Papadopoulou, Ch., & Lycourghiotis, A. (1994). Fluorinated hydrotreatment catalysts effect of the deposition order of F<sup>-</sup> ions on F-CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 116(1–2), 221–236. doi:10.1016/0926-860X(94)80291-2

McDonald, M. A., Storm, D. A., & Boudart, M. (1986). Hydrocarbon synthesis from CO:H<sub>2</sub> on supported iron: Effect of particle size and interstitials. *Journal of Catalysis*, 102, 386-400. doi:10.1016/0021-9517(86)90175-2

Niemanstsverdriet, J. W. (2000). *Spectroscopy in Catalysis, an introduction*. Second completely revised edition. Weinheim, Germany. Wiley-VCH.

Okamoto, Y., Nagata, K., Adachi, T., Imanaka, T., Inamura, K., & Takyu, T. (1991). Preparation and characterization of highly dispersed cobalt oxide and sulfide catalysts supported on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(1), 310–319. doi:10.1021/j100154a057

Olah, G. A., Goepper, A. & Surya-Prakash, G. K. (2006). *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Wiley-VCH. Weinheim.

Perego, C., Bortolo, R., & Zennaro, R. (2009). Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience. *Catalysis Today*, 142, 9–16. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.006

Perkampus, H.H. (1992). *UV-VIS spectroscopy and its applications*. 1<sup>st</sup> edition. Berlin, Germany. Springer-Verlag.

Perkin-Elmer. (2004). *Technical Note ICP-Mass Spectrometry: The 30-Minute Guide to ICP-MS*. Consultado el 27 de julio de 2012, de [http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf)

Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1-3), 129-137. doi:10.1016/S0920-5861(98)00043-1

Radstake, P. B., den Breejen, J. P., Bezemer, G. L., Bitter, J. H., de Jong, K. P., Frøseth, V., & Holmen, A. (2007). On the origin of the cobalt particle size effect in the fischer-tropsch synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 167, 85–90. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80113-3

Samanta, S., Giri, S., Sastry, P. U., Mal, N. K., Manna, A., & Bhaumik, A. (2003). Synthesis and Characterization of Iron-Rich Highly Ordered Mesoporous Fe-MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(13), 3012-3018.

doi:10.1021/ie020905g

Shafiee, S., Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37, 181–189. doi:10.1016/j.enpol.2008.08.016

Steynberg, A. P. (2004). Introduction to Fischer-Tropsch Technology. En: Steynberg, A.P. y M.E. Dry (eds.). *Fischer-Tropsch Technology*. Elsevier Science & Technology Books, London, 1-63.

Suo, H., Wang, S., Zhang, C., Xu, J., Wu, B., Yang, Y., Xiang, H., & Li, Y. (2012). Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Catalysis*, 286, 111–123. doi:10.1016/j.jcat.2011.10.024

Szegedi, A., Popova, M., Dimitrova, A., Cherkezova-Zheleva, Z., & Mitov, I. (2010). Effect of the pretreatment conditions on the physico-chemical and catalytic properties of cobalt- and iron-containing Ti-MCM-41 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 136, 106–114. doi:10.1016/j.micromeso.2010.08.004

Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J. (1996). Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chemistry of Materials*, 8, 2068-2079. doi:10.1021/cm950549a

Tuel, A., Arcon I., & Millet, J. M. M. (1998). Investigation of structural iron species in Fe-mesoporous silicas by spectroscopic techniques. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3501-3510.

Van Vilet, O. P. R., Faaij, A. P. C., & Turkenburg, W. C. (2009). Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis. *Energy Conversion and Management*, 50, 855-876. doi:10.1016/j.enconman.2009.01.008

Viswanathan, B., Gopalakrishnan, R. (1986). Effect of support and promoter in Fischer-Tropsch cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*, 99, 342–348.

Vradman, L., Landau, M. V., Kantorovich, D., Kolytyn, Y., & Gedanken, A. (2005). Evaluation of metal oxide phase assembling mode inside the nanotubular pores of mesostructured silica. *Microporous and mesoporous materials*, 79, 307-318. doi:10.1016/j.micromeso.2004.11.023

Wartewig, S. (2003). *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*. Weinheim, Germany. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.

Wu, M., Wu, Y. & Wang, M. (2006). Energy and emission benefits of alternative transportation liquid fuels derived from switchgrass: a fuel life cycle assessment.

Biotechnology Progress. 22, 1012.

Zepeda, T. A., Halachev, T., Pawelec, B., Nava, R., Klimova, T., Fuentes, G. A., & Fierro, J. L. G. (2005). Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS Oxide Materials with Varying Ti Content. *Chemistry of Materials*, 17, 4062. doi:10.1021/cm0500051

Zepeda, T. A., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Montesinos A., Olivas, A., Fuentes, S., & Halachev, T. (2008). Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS–Ti catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 493–506. doi:10.1016/j.micromeso.2007.08.027

Zhang, W., Pauly, T. R., & Pinnavaia, T. J. (1997). Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral ( $S^{\circ}I^{\circ}$ ) Assembly Pathway. *Chemistry of Materials*, 9(11), 2491–2498.

## Apéndice A

### Ficha de XRD para $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

<b>PDF Card:</b> 791744													
<b>Formula:</b> ( Co Fe2 ) O4 Cobalt Iron Oxide													
<b>Crystal Data:</b> a=5.93660 c=14.54300 (RHOMBOHEDRAL) SG: R-3m (166) Z= 6													
<b>Comments:</b> CuK $\alpha$ 1 1.54060 Calculated from ICSD using POWD-12++ 1997; Structure ref.: Yoop Hakhoechi 31 62 1994; Shin, H.S., Lee, J.H., Kwon, S.-J. 066759 REM RVP. ITF Quality: Calculated pattern													
<b>Lambda (used for 2Theta)= 1.5406</b>													
n°	2Theta	d	I	h	k	l	n°	2Theta	d	I	h	k	l
1	18.288	4.84726	113	0	0	3	37	86.723	1.12191	25	3	2	4
2	18.288	4.84726	113	1	0	1	38	86.723	1.12191	25	4	1	0
3	21.147	4.19794	1	0	1	2	39	89.618	1.09302	91	4	1	3
4	30.082	2.96830	296	1	0	4							
5	30.082	2.96830	296	1	1	0							
6	35.431	2.53144	999	1	1	3							
7	35.431	2.53144	999	0	2	1							
8	37.063	2.42363	81	0	0	6							
9	37.063	2.42363	81	2	0	2							
10	43.060	2.09897	206	0	2	4							
11	47.148	1.92609	5	2	0	5							
12	47.148	1.92609	5	2	1	1							
13	48.447	1.87742	1	1	1	6							
14	48.447	1.87742	1	1	2	2							
15	53.420	1.71378	82	2	1	4							
16	53.420	1.71378	82	3	0	0							
17	56.945	1.61578	276	1	2	5							
18	56.945	1.61578	276	0	3	3							
19	62.529	1.48424	355	2	0	8							
20	62.529	1.48424	355	2	2	0							
21	65.744	1.41922	10	1	1	9							
22	65.744	1.41922	10	1	3	1							
23	66.796	1.39939	1	1	0	10							
24	66.796	1.39939	1	3	0	6							
25	70.936	1.32753	26	1	2	8							
26	70.936	1.32753	26	1	3	4							
27	73.974	1.28034	66	3	1	5							
28	73.974	1.28034	66	4	0	1							
29	74.975	1.26572	30	2	2	6							
30	74.975	1.26572	30	0	4	2							
31	78.937	1.21182	21	0	0	12							
32	78.937	1.21182	21	4	0	4							
33	81.874	1.17562	5	0	4	5							
34	81.874	1.17562	5	3	2	1							
35	82.841	1.16433	1	2	1	10							
36	82.841	1.16433	1	2	3	2							

## Apéndice B

---

Micrografías de TEM representativas son sus correspondientes distribuciones de tamaño de nanopartícula. Como se observa en las micrografías del catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{05}/\text{HMS}$ , las nanopartículas de Co y Fe de forma pseudo-esférica (identificadas por su mayor contraste) dispersas sobre las laminas del soporte (de menor contraste).

