



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

10561

5
24

CATALIZADORES DE ÓXIDOS MULTIMETÁLICOS PARA LA
SÍNTESIS DE ALCOHOLES E HIDROCARBUROS.

MAESTRIA EN FÍSICOQUÍMICA
(MÉTODO Y METROLOGÍA)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
P R E S E N T A:
QUIM. MIGUEL PÉREZ LUNA

DIRECTOR DE TESIS: DR. MANUEL SALMON SALAZAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN
COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES - Cuautitlán
P r e s e n t e .

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "CATALIZADORES DE OXIDOS MULTIMETALICOS PARA LA SINTESIS DE ALCOHOLES E HIDROCARBUROS".

que presenta el (la) alumno (a) MIGUEL PEREZ LUNA

con Núm. de cuenta 6240004-4 N° Exp. 6240
para obtener el grado de MAESTRIA EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

_____ a _____ de _____ de 19 _____

NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: M.C. RENE MIRANDA RIVALCABA

VOCAL: DR. MANUEL J. SALMON SALAZAR

SECRETARIO DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

1er. SUPL. DR. ARMANDO CABRERA ORITZ

2do. SUPL. DR. NOE ROSAS ESPINOZA

A TODA MI FAMILIA

AGRADEZCO PROFUNDAMENTE:
al DR. MANUEL J. SALMON SALAZAR
y M.en C. RENE MIRANDA RUVALCABA
Por su valiosa confianza para la realizacion
de este trabajo.

AL M.en C. VICTOR M. GONZALEZ ROBLES
y DRA. SUSANA MEDOZA ELVIRA
por el apoyo vertido.

A la F.E.S.- CUAUTITLAN y TODOS SUS PROFESORES
Que intervinieron para la cristalizacion de esta Tesis.

A MIS SINODALES
Por sus apreciados comentarios.

CONTENIDO

	Pag.
RESUMEN.	1
INTRODUCCION.	3
GENERALIDADES.	4
1.1-REACCION DE FISCHER-TROPSCH.	4
1.2- ESTRUCTURA DE PRODUCTOS EN LA SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH.	5
1.3.- ESTEQUIOMETRIA PARA LA SINTESIS DE ALCOHOLES.	7
1.4- CATALIZADORES CON ELEMENTOS DE FISCHER-TROPSCH.	7
1.4.1.-EFECTO DE LA COMPOSICION SOBRE LA SELECTIVIDAD A PRODUCTOS PARA UN SISTEMA TERCIARIO DE CuO-Co-Cr ₂ O ₃	9
1.4.2.-ACCION DE PROMOTORES ALCALINOS.	11
1.5- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCION.	12
1.5.1-RELACION DE H ₂ /CO.	12
1.5.2- EFECTO DE LA PRESION.	13
1.5.3.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	13
1.5.4.-ESPACIO VELOCIDAD.	14
1.6.- MECANISMO DE LA FORMACION HACIA ALCOHOLES SUPERIORES	15
PARTE EXPERIMENTAL.	19
2.1.- SINTESIS DE CATALIZADORES.	19
2.2.- DATOS OBTENIDOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES.	21
2.2.1.- RESULTADOS DE ABSORCION ATOMICA.	21
2.2.2.- RESULTADOS DE FISORCION DE NITROGENO	22
2.2.3.- RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X	22
2.2.4.- RESULTADOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA).	22
2.3.- EVALUACION DE LA ACTIVIDAD.	25
2.3.1.- SISTEMA DE REACCION.	25
2.3.2.- CONDICIONES DE OPERACION.	25
2.3.3.- IDENTIFICACION DE PRODUCTOS DE REACCION.	28
2.3.4.- PARAMETROS CINETICOS.	29
2.3.5.- RESULTADOS.	29
2.4.- CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION.	31

	Pag.
DISCUSION DE RESULTADOS.	33
3.1- EFECTO DE LA NATURALEZA DE LOS CATALIZADORES.	33
3.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION.	42
3.2.1.- RESULTADOS DE ACTIVIDAD.	42
3.2.2.- RENDIMIENTO A PRODUCTOS.	42
3.2.3.- SELECTIVIDAD A HIDROCARBUROS.	44
3.2.4.- SELECTIVIDAD A ALCOHOLES.	44
3.3.- DATOS CINETICOS OBTENIDOS CON LOS MATERIALES PROBADOS.	48
3.4.- EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES.	49
CONCLUSIONES.	53
BIBLIOGRAFIA.	54

RESUMEN

En este trabajo se dan los resultados obtenidos con materiales constituidos por Cu-Co-Cr-M con M=Litio, Sodio, Potasio, Rubidio y Cesio. Estas composiciones fueron utilizadas en el estudio de la reacción de gas de síntesis, con el objeto de obtener alcoholes superiores de C_1-C_4 . La importancia de esta reacción que ha tenido últimamente es debido a que estos compuestos hidroxílicos se pueden utilizar como aditivos para incrementar el número de octano y disminuir la volatilidad de las gasolinas y pueden ser utilizadas en muchos procesos petroquímicos.

Este desarrollo está basado en la síntesis de materiales catalíticos, caracterización de sus propiedades físico-químicas y determinación de su actividad con gas de síntesis.

La determinación de sus propiedades texturales se realizó mediante las técnicas de Absorción Atómica Fisisorción de Nitrógeno y Análisis térmico diferencial.

Para la evaluación catalítica de los materiales sintetizados se utilizó un equipo de microrreacción, acoplado a un sistema de análisis cromatográfico, se experimento en régimen integral continuo debido a las características de la reacción.

Se muestra el efecto de las propiedades de los metales alcalinos utilizados en las diferentes preparaciones, sobre los datos de conversión, rendimiento y selectividad de los productos obtenidos. Se experimento en condiciones de temperatura de 300 y 350°C, presión de 40 Kg/cm² como parámetros importantes. Los productos obtenidos estuvieron constituidos por alcoholes, hidrocarburos y dióxido de carbono.

Abstract: A series of Cu-Co-Cr oxides doped with alkaline metals (M), were prepared by the coprecipitation method with metal nitrates (Cu^{II}, Co^{II}, Cr^{III}) and (M)₂CO₃ in aqueous solution. The calcined products were used as catalysts for the Fisher-Tropsch synthesis in an stainless-steel fixed bed microreactor. The material was characterized by x-ray diffraction and the specific surface area, pore size and nitrogen adsorption-desorption properties were also determined. The alkaline

metals favoured the methanol synthesis and prevent the dehydration reactions whereas the hydrocarbon is independent to these metals.

INTRODUCCION

Actualmente los alcoholes han mostrado tener mucha importancia en los procedimientos petroquímicos debido a sus variadas aplicaciones. La obtención de metanol con gas de síntesis y una serie de materiales catalíticos ha tenido mucha atención en la industria del petróleo y química en su uso con otros alcoholes, ya que como se sabe aumentan la tolerancia de adición de agua a las gasolinas, esto se ha utilizado como una alternativa para incrementar el número de octano y para sustituir el tetraetil de plomo y éteres de este tipo de combustibles [1].

Los catalizadores para la síntesis de metanol están constituidos usualmente por elementos como: zinc, cobre, cromo, aluminio y otros del grupo VIII de la tabla periódica modificados por un componente alcalino.

Las reacciones para la síntesis de alcoholes a partir de monóxido de carbono e hidrógeno generalmente se realizan a presiones del orden de 100 Kg/cm^2 y temperaturas del orden de $250\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo estas variables las que actúan categóricamente en la actividad de los materiales catalíticos para esta reacción.

Todos estas plantas utilizaron catalizadores a base de cobalto. Al presentarse la segunda guerra mundial fueron incluidos algunos catalizadores de fierro. De acuerdo con esto, los descubrimientos mas importantes en que esta basada la reacción de F-T son:

-La adición de un álcali que incrementa la actividad y selectividad hacia la formación de compuestos líquidos.

-El uso de presión

A finales de la segunda guerra mundial y debido al aumento de mas descubrimientos de mantos petrolíferos los procesos de F-T disminuyeron su importancia, solo reservándose algunas plantas en algunos países de America, Europa y Africa.

1.2- ESTRUCTURAS DE PRODUCTOS EN LA SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH.

La reacción de gas de síntesis (H_2 , CO , CO_2) presenta diferentes etapas ya que tiene un comportamiento exotérmico.

$$\Delta H \text{ Total} = -170 \text{ KJ/C átomo}$$

De esta manera se pueden presentar las siguientes reacciones:



Además de las reacciones antes dichas con gas de síntesis y debido a la naturaleza del catalizador y a las condiciones de operación que se operen pueden ocurrir otras reacciones como las de Mutación y Boudouard.

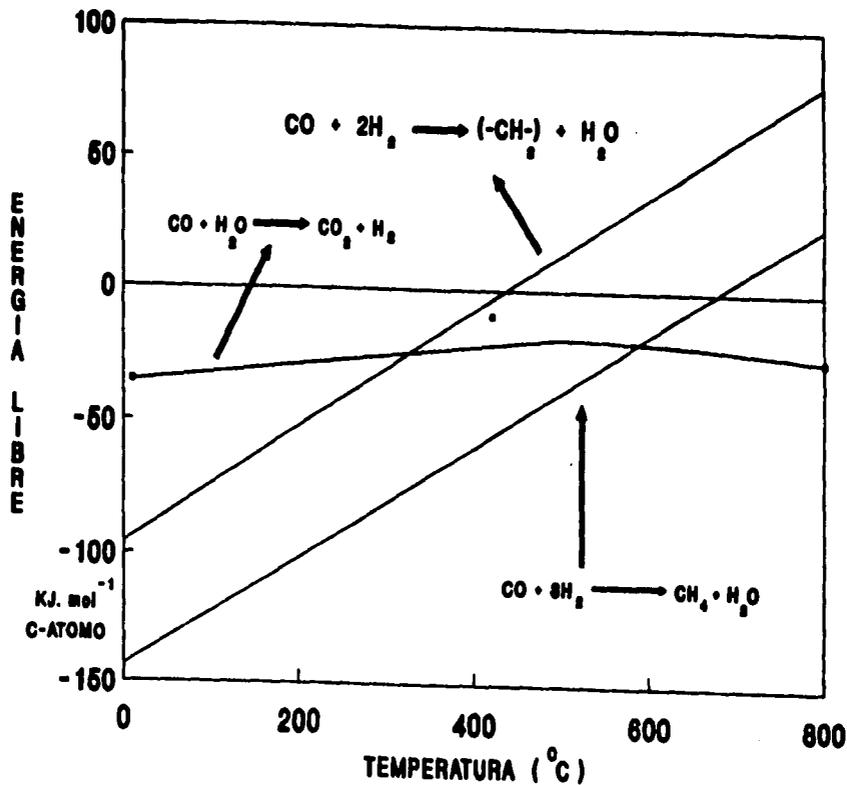
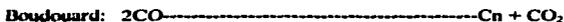


FIG.1 ENERGIA LIBRE VS. TEMPERATURA



El cambio de energía de energía libre de Gibbs (ΔG°) para las anteriores reacciones son favorecidas a temperaturas inferiores a 400°C, esto se puede observar en la fig 1; de acuerdo a esto se deduce que en el intervalo de 200-400°C el metano es el mas favorecido en su formación, sin embargo aunque el equilibrio termodinámico es alcanzado lentamente en la síntesis de F-T, ha sido posible lograr algunos factores cinéticos por la aplicación de catalizadores adecuados para favorecer la formación de otros hidrocarburos como los alcoholes en cantidades importantes.

1.3- ESTEQUIOMETRIA PARA LA SINTESIS DE ALCOHOLES SUPERIORES

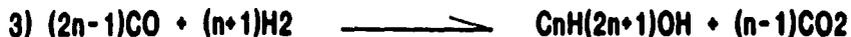
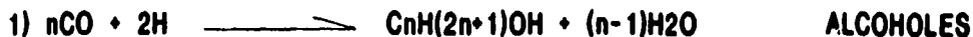
La preparación de alcoholes con gas de síntesis presenta un complejo de numerosas reacciones, por lo que su estudio requiere de mucha atención en las propiedades de los catalizadores que se aplican al proceso. La formación de alcoholes alifáticos por la hidrogenación de monóxido de carbono esta representada por la ecuaciones que se ven en la fig 2. La hidrogenación de monóxido de carbono a hidrocarburos es termodinamicamente más favorable que la hidrogenación a alcoholes [8], debido a que la formación de alcoholes requiere de catalizadores que aminoren la presencia de hidrocarburos. De esta manera se han realizado investigaciones utilizando catalizadores modificados de metanol con elementos alcalinos lograndose incrementar la producción de alcoholes superiores

1.4- CATALIZADORES CON ELEMENTOS DE FISCHER- TROPSCH

El grupo de catalizadores de F-T esta basado principalmente en elementos de cobalto, fierro o níquel y han sido modificados por la incorporación de cobre y un elemento alcalino. El IFP (Instituto Francés del Petróleo) ha desarrollado catalizadores para la obtención de alcoholes superiores (IAS High Alcohols Superior) constituidos por óxidos alcalinos mezclados con cobalto y otros elementos conteniendo un metal trivalente como cromo o fierro.

El IFP reporta algunas preparaciones del tipo Cu/Cu obtenidos por diferentes métodos [9] entre los que se encuentran la coprecipitación de sus nitratos para obtener los componentes básicos en los catalizadores, además se han encontrado que sus estructuras son del tipo amorfo con composición

ESTEQUIOMETRIA REACCION CON GAS DE SINTESIS.



Combinacion de ecuacion 1 y 2, favorece la obtencion de alcoholes superiores con relacion $\text{H}_2/\text{CO} = 1$.



FIG. 2

homogénea las cuales eventualmente están constituidas por sistemas de óxidos con una relación de M^{+2}/M^{+3} y que después de ser calcinados ambas fases son transformadas a espínelas con estructura general de AB_2O_4 ($A=M+2$, $B=M+3$) con óxido de cobre segregado. En el medio de reacción con gas de síntesis la fase de la espínela es fuertemente reducida, obteniéndose cobre y cobalto finamente dividido que han sido observados por medio de rayos x. Estas aleaciones han sido propuestas de ser los centros activos en la síntesis de alcoholes.

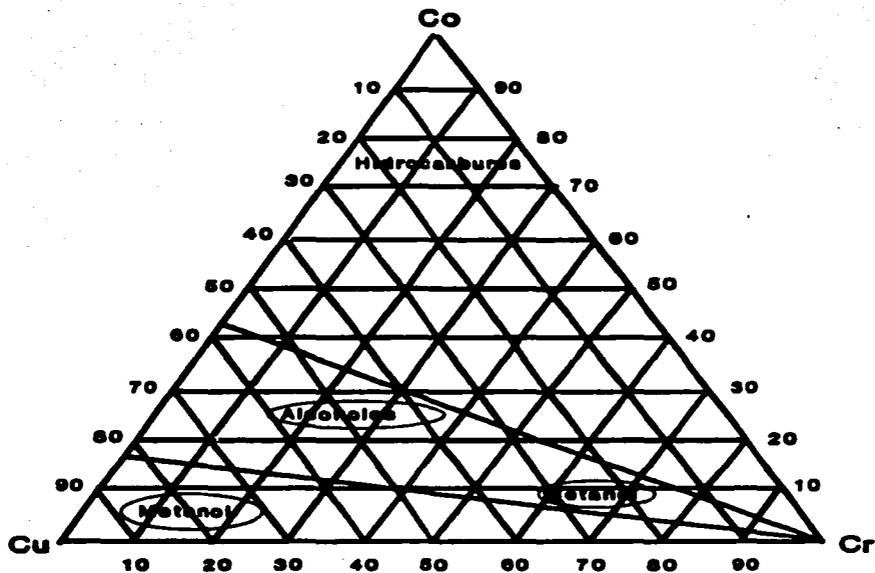
Diferentes métodos han sido empleados para la introducción de los elementos alcalinos en los que se incluyen la impregnación en seco en la mezcla con los óxidos precalcificados o también con una alcalinización en fase acuosa, o también usando un carbonato. En cualquiera de los casos, en la reacción de gas de síntesis la parte alcalina es redispersada por lo que la distribución de este elemento llega a ser homogénea.

1.4.1-- EFECTO DE LA COMPOSICION SOBRE LA SELECTIVIDAD A PRODUCTOS PARA UN SISTEMA TERCARIO DE $CuO-CoO-Cr_2O_3$.

La fig 3 muestra la selectividad hacia productos como una función de la composición para un sistema terciario ($CuO-CoO-Cr_2O_3$). El metanol es el producto principal cuando el catalizador es rico en Co y contenido parecido de Cu y Cr, el incremento de Cu para estas preparaciones favorecerá la selectividad hacia metano, sin embargo cuando estos materiales mantienen la relación $Cu/Cr > 1$ la selectividad estará dirigida hacia la formación de alcoholes superiores y finalmente de acuerdo con la figura 3 también se muestra que con composiciones ricas en Cr y Co se favorecerá mayor selectividad hacia hidrocarburos.

La alcalinización de estos materiales ha dado como consecuencia una mayor selectividad hacia alcoholes y su ausencia o disminución dirigen la reacción hacia una metanación no controlada principalmente al rededor de $290^{\circ}C$. Estas tendencias fueron igualmente vistas en algunos sistemas de $Cu-Co-Al_2O_3$.

Entre las condiciones obtenidas de reacción probadas por el IFP (Instituto frances del Petroleo) en la síntesis de alcoholes superiores, se han reportado temperaturas de 270 a $300^{\circ}C$, $P=6$ a 10 Mpa, $GHSV=3000$ a 8000 h^{-1} con catalizadores de cobre y cobalto obteniéndose de esta manera



EFFECTO DE LA COMPOSICION SOBRE LA SELECTIVIDAD PARA UN SISTEMA TERCARIO DE $\text{CuO-CoO-Cr}_2\text{O}_3$ (10).

FIG. 3

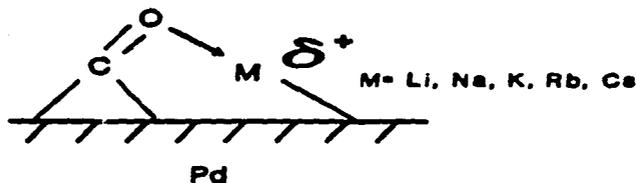
$\text{Mpa, GHSV}=3000$ a 8000 h^{-1} con catalizadores de cobre y cobalto obteniéndose de esta manera selectividad en la formación de alcoholes entre 70 a 80%. La relación de H_2/CO empleada fue de 1 y 2. Aun así la selectividad a hidrocarburos (esencialmente metano) es bastante significativa y se encuentra en el intervalo de 20 a 50%. Ahora bien la existencia de un elemento de un catalizador de F-T en especial cobalto o cobre induce la reacción especialmente hacia la producción de alcoholes primarios e hidrocarburos, sin embargo en todos los casos el comportamiento de la reacción de F-T es la que se ha visto que predomina aun en los catalizadores promovidos por un metal alcalino.

1.4.2- ACCION DE PROMOTORES ALCALINOS

La adición de componentes básicos a la reacción de F-T puede neutralizar la superficie ácida y dar como resultado la eliminación de reacciones laterales tales como, isomerización, dehidrogenación, formación de carbono, (coke) por mencionar algunas reacciones . Por otra parte otros autores sugieren que un elemento alcalino disminuye la formación de metano [11] con materiales de Cu-Co y por otra parte pueden incrementar el tamaño de las cadenas. Este efecto se ha mostrado como una función de los elementos alcalinos en estos catalizadores, y desde este punto de vista también se ha encontrado que algunos elementos alcalinoterreos también actúan como promotores en la formación de alcoholes superiores [12]. Por otra parte aunque la acción de un metal alcalino no ha sido totalmente explicada, se ha sugerido que se debe a una disminución de la velocidad de hidrogenación de CO decreciendo la presencia de productos característicos de la síntesis de F-T.

Por otra parte también se ha sugerido que los elementos alcalinos actúan como electroaceptores y si este efecto es realizado en la síntesis de alcoholes superiores, representará una mayor disociación de monóxido de carbono causando un efecto en la densidad electrónica en el sitio del metal activo generando de esta manera un incremento en la inestabilidad de la unión de la molécula de carbono adsorbida y resultado de esto una mayor velocidad de conversión de CO.

Por otra parte, también los iones de manganeso y hierro pueden promover la velocidad de conversión de CO sobre catalizadores de rodio esto se explica debido al aumento de puentes de CO del tipo físicoquímico efectuado por afinidad de los iones del promotor (metal alcalino), este efecto se explica para un catalizador de paladio alcalinizado como se ve en la fig 4.



**FIG. 4 INFLUENCIA DE IONES ALCALI
SOBRE LA DISOCIACION DE CO.**

La adición de un elemento alcalino normalmente da como resultado una disminución del área superficial y la distribución de poro puede ser modificada [13]. Además de que afecta la segregación y sinterización de estos materiales como por ejemplo en el óxido de cobre la presencia de cobre metálico y la estructura de la espínela puede ser promovida.

Los metales alcalinos también modifican las funciones de los materiales para la síntesis de alcoholes superiores pero un exceso de estos afectara la selectividad hacia estos por lo que es necesario mantener bajo ciertos límites la existencia de estos.

1.5- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCION

1.5.1- RELACIÓN DE H_2/CO [14]

La relación de H_2/CO es un parámetro importante en la reacción de gas de síntesis, como por ejemplo en el proceso de metanación que es una reacción paralela de las reacciones de F-T la relación de H_2/CO no siempre se establecen con un valor determinado a la entrada del reactor, ya que es conveniente hacer pruebas preliminares, así como por ejemplo con una mayor presión parcial de hidrógeno se formara menor carbón (coke) lo que es favorable para mantener la actividad del catalizador especialmente cuando se trabaja a altas temperaturas.

Por otra parte aunque el mecanismo de síntesis de alcoholes es complejo el cambio de H_2/CO afecta la velocidad de reacción y la selectividad así como por ejemplo al disminuir esta relación se incrementará la presencia de compuestos de mayor peso molecular permitiendo con esto la producción de alcoholes superiores o de hidrocarburos, mientras que en el caso contrario el efecto del monóxido de carbono se dirigirá hacia compuestos de bajo peso molecular.

1.5.2-EFECTO DE LA PRESION

Se ha observado que se obtienen incrementos considerables sobre la selectividad cuando es mayor la presión, para considerar tal influencia se relaciona con la contracción volumétrica en donde esta relación (volumen de reactivos entre volumen de productos) se puede realizar con cambios de dichos volúmenes, de acuerdo con esto la ganancia de energía libre de Gibbs (ΔG) es siempre negativa cuando la presión se incrementa pero difiere de un caso a otro debido a los incrementos de Δn (numero total de reactivos -numero total de moléculas formadas).

Los cambios de presión no influyen en las reacciones de mutación e isomerización mientras que un cambio en la presión tendrá también cambios en la distribución de productos con gas de síntesis. Ahora bien la influencia de la presión sobre los valores de la energía libre diferirá de un caso a otro, así como las variaciones de Δn ya que para valores grandes de este parámetro el equilibrio será dirigido hacia productos diferentes esto puede ser observado en la Tabla I para el caso de la formación de metanol a diferentes presiones y temperaturas,

1.5.3.-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La tabla I muestra también el efecto de la temperatura en la reacción con gas de síntesis. Cuando esta es incrementada desfavorece termodinámicamente la síntesis de metanol y por lo tanto la de alcoholes superiores, por lo que a altas temperaturas del orden de 450°C algunos compuestos oxigenados no son suficientemente estables y se degradan, así de una manera general a temperaturas altas se favorecerán las reacciones de acuerdo al siguiente orden decreciente: reacción de F-T, > síntesis de alcoholes superiores, síntesis de metanol > ; también a altas temperaturas de

reacción se favorece la eliminación de posibles limitaciones de transferencia de masa por lo que, formaran moléculas más pequeñas, sin embargo los costos de energía llegarán a ser más altos y la desactivación del catalizador será más rápida por lo que con esto se puede indicar que las temperaturas bajas favorecen la mayor producción de alcoholes superiores.

TABLA I

EQUILIBRIO DE FORMACION % MEOH A VARIAS TEMPERATURAS Y PRESIONES [15]

T °C	P. BAR	50	100	200	300
250		33	52	73	82
300		8	24	48	62
350		3	7	25	40
450		<1	2	4	7

1.5.4.-ESPACIO VELOCIDAD.[16]

Altos valores de espacio velocidad reflejan tiempos de contacto bajos, así cuando las reacciones son cinéticamente controladas, un aumento en el espacio velocidad afectará la conversión de reacción quedando disminuida, sin embargo un aumento en el espacio velocidad será favorable para una transferencia de masa de los reactivos hacia las partículas del catalizador desfavoreciendo de esta manera las reacciones secundarias, y aunque la influencia de esta acción en varias reacciones es

diferente (mas severo para la reacción hacia alcoholes e hidrocarburos superiores), un aumento en el espacio velocidad será benéfico para la síntesis de alcoholes superiores. Este efecto fue observado cuando se operó un catalizador de MoS₂ [17], se encontró que con un espacio velocidad alto la selectividad a alcoholes fue mayor. Además en una patente del IRI [18] Se muestra que la velocidad específica (relación de velocidad de flujo entre la sección del reactor cruzado) es también necesaria para obtener buenos valores de selectividad, esto puede ser explicado debido a la eliminación de reacciones laterales ya que con tiempos de contacto cortos se reducen los cambios de reacciones secundarias. Por otra parte también ya se ha dicho que las olefinas son consideradas como productos intermediarios de la síntesis de F-T por lo que con valores altos de espacio velocidad se formaran mayores relaciones de olefina a parafina en la reacción de gas de síntesis con catalizadores de F-T.

1.6- MECANISMO DE FORMACION HACIA ALCOHOLES SUPERIORES

Una idea del probable mecanismo de formación de alcoholes superiores con gas de síntesis puede ejemplificarse a continuación (19)



M=Sitio de disociación de H₂, sobre un metal M que podría ser cobre o cobalto

H* = Especie de átomo de hidrogeno adsorbido

K_{1(a)}} = Constante de velocidad de disociación del hidrógeno



*a = Sitio de adsorción de CO sobre el ión del metal cobre o cobalto

CO* = Molecula de CO adsorbido.

K_a = Constante de velocidad de adsorción del monóxido de carbono.



$*d$ = Sitio de disociación de CO sobre el metal de cobre o cobalto.

C^* = Especie de carbon formado.

O^* = átomo de oxígeno formado.

K_d = Constante de velocidad del monóxido de carbono disociado.



La ecuación 4 se considera de Boudouard y genera especies de C^* , sin embargo hay evidencias de que este paso de F-T no es el mejor, y por lo tanto se considera la formación de C^* para la ecuación 3



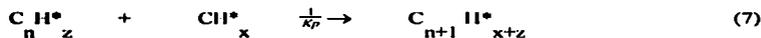
CH_x^* = Especie de átomo de carbono parcialmente hidrogenado (donde X puede ser mayor de 1 y menor de 4)

K_j = Constante de velocidad de formación del CH_x^* a partir de C^* .



C_2H_y^* = Dos átomos de carbono parcialmente hidrogenados (el numero de carbonos es menor de 6)

k_p = Constante de velocidad de propagación en la union C-C para el incremento de las cadenas por continuas adiciones de CH_x^* hasta la formación de las especies C_nH_z^* sin cambio en el numero de átomos de carbono.



$\text{C}_{n+1}\text{H}_{x+z}^*$ y C_nH_z^* son especies parcialmente hidrógenadas conteniendo respectivamente "n" y "n+1" átomos de carbono donde "z" es menor de "n+2" y "x+z" es menor de "n+4" respectivamente y "z", "x" y "n" son enteros.



k_{H_2} = Constante de velocidad de hidrógenación de la especie C_nH_z^* y no cambia con "n" (numero de átomos de carbono en las especies de C_nH_z^*)



k_{CO} = Constante de velocidad de CO^* para la formación de las especies $\text{C}_n\text{H}_z\text{CO}^*$.

K_H^* = Constante de velocidad de hidrogenación de las especies $C_n H_z CO^*$ que llevan a la formación de C_{n+1} alcoholes. En este paso se observa que la inserción de CO representa el paso final de propagación.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1-SINTESIS DE CATALIZADORES

Por los datos de la literatura técnica se llegó a concluir que los materiales utilizados para algunos procedimientos de síntesis de alcoholes están constituidos por elementos del grupo VIII de la tabla periódica [8], entre los que destacan el cobre, cobalto, hierro, manganeso y zinc.

Las composiciones con estos elementos han dado como resultado la formación de catalizadores que se les conoce como mezcla de óxidos mixtos y al ser impregnados con diferentes metales alcalinos han demostrado actividad hacia la producción de alcoholes de C₁-C₂ utilizando gas de síntesis.

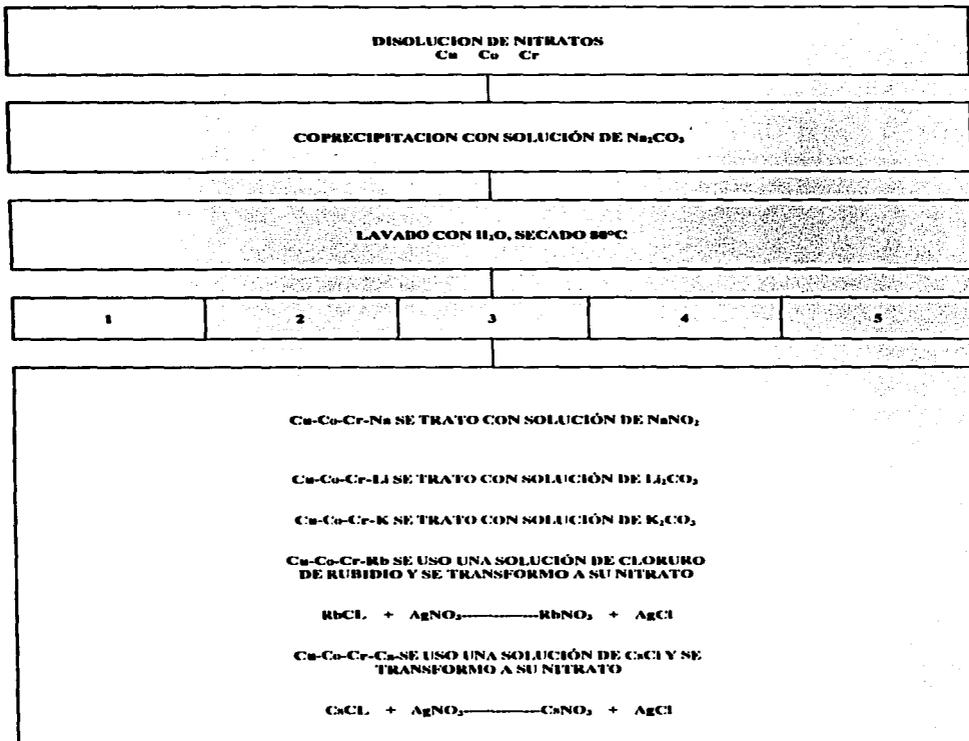
Debido a esto, se acordó estudiar las composiciones de óxidos mixtos constituidos por elementos de Cu-Co-Cr-M en donde M=Litio, Sodio, Potasio, Rubidio y Cesio.

De esta manera se optó por sintetizar los materiales siguiendo el esquema 1 para materiales de Cu-Co-Cr-M, fueron utilizadas las sales de nitratos de los correspondientes metales y fueron disueltos en agua, posteriormente la disolución fue tratada con otra de carbonato de sodio 0.66M, la cual fue adicionada lentamente hasta alcanzar un pH de 9, así el precipitado obtenido fue lavado varias veces con agua para posteriormente secarse a 80°C hasta presentar una apariencia pastosa homogénea.

El material así obtenido fue dividido en cinco partes y cada porción fue tratada con una solución diferente conteniendo un metal alcalino calculado a igual concentración; La adición de cada elemento alcalino se realiza de diferente manera ya que no se logró obtener la misma sal para cada catión de los metales alcalinos, de acuerdo con esto se siguió el procedimiento que a continuación se indica:

Para Litio fue utilizada una solución de su carbonato

PREPARACION DE MATERIALES



Esquema 1

Para Sodio fue utilizado su nitrito en solución

Para Potasio se utilizó su carbonato en solución

Para Rubidio y Cesio ante la imposibilidad de obtener los óxidos o carbonatos, se optó por utilizar sus correspondientes cloruros y estos fueron transformados a nitratos con una solución de nitrato de plata, el filtrado fue adicionado a la porción correspondiente después de recuperar el precipitado de cloruro de plata formado. finalmente cada preparación fue secada nuevamente hasta tener consistencia para ser extrudada en cilindros de 1/8", y cada parte fue calcinada a 350°C durante 4 horas.

Los catalizadores resultaron ser:

Cu-Co-Cr-Li

Cu-Co-Cr-Na

Cu-Co-Cr-K

Cu-Co-Cr-Rb

Cu-Co-Cr-Cs

Todos los materiales fueron caracterizados en sus técnicas de Espectroscopia de absorción atómica, Difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno y Análisis térmico diferencial.

2.2.-DATOS OBTENIDOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES.

2.2.1-RESULTADOS DE ABSORCION ATOMICA

Los datos obtenidos por absorción atómica se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo S-2380 equipado con una lámpara de cátodo hueco que contiene Argón, y como gas de combustión se empleó una mezcla de acetileno -aire; este equipo se calibra previamente con una solución de concentración conocida del mismo elemento a determinar, .

los resultados obtenidos por esta técnica para los materiales sintetizados se ven en la tabla 2

2.2.2.- RESULTADOS DE FISISORCIÓN DE NITROGENO

Para determinar las características texturales de los materiales preparados se utilizó un equipo Digisorb modelo 2600, con aplicación de las técnicas ASTM-D3663 y ASTM-D4222. La absorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77,3 °K y los valores son proporcionados por un integrador acoplado al equipo, los resultados de los materiales caracterizados por esta técnica se ven en la tabla

3

2.2.3.- RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Este método se emplea en la caracterización físico-química de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea y sirve para determinar los parámetros tales como cristalinidad, composición de las fases y otras más. En el presente trabajo el parámetro importante que se definió fue la de establecer la estructura correspondientes de los sólidos estudiados. El análisis por esta técnica se desarrolló en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D500

La figura 5 muestra el difractograma de rayos x para la preparación Cu-Co-Cr-LI, este espectro es característico para un material amorfo ya que no presenta señales definidas. Sin embargo se observan los picos correspondientes a un material constituido por óxidos mixtos de CuO y CoO además de la señal de CuO libre. Por lo que se relaciona a la presencia de Cr₂O₃ este no pudo ser identificado debido a que este componente se relacionó como un óxido amorfo. Los difractogramas de las restantes preparaciones mostraron un comportamiento semejante ya que la presencia de los metales alcalinos no se pudieron distinguir debido a la baja concentración de estos.

2.2.4.-RESULTADOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA).

El método de análisis térmico diferencial es utilizado ampliamente en catálisis para investigar la estabilidad térmica de los materiales en los procesos de absorción-desorción. La figura 6 muestra los resultados de DTA para las preparaciones de Cu-Co-Cr-M, realizadas en atmósfera de gas inerte con velocidad de calentamiento de 15 °C por minuto y de temperatura ambiente hasta 1000 °C, en general todas las preparaciones muestran la presencia de señales endotérmicas al rededor de 160 °C,

DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X

(CuCoCrNa)

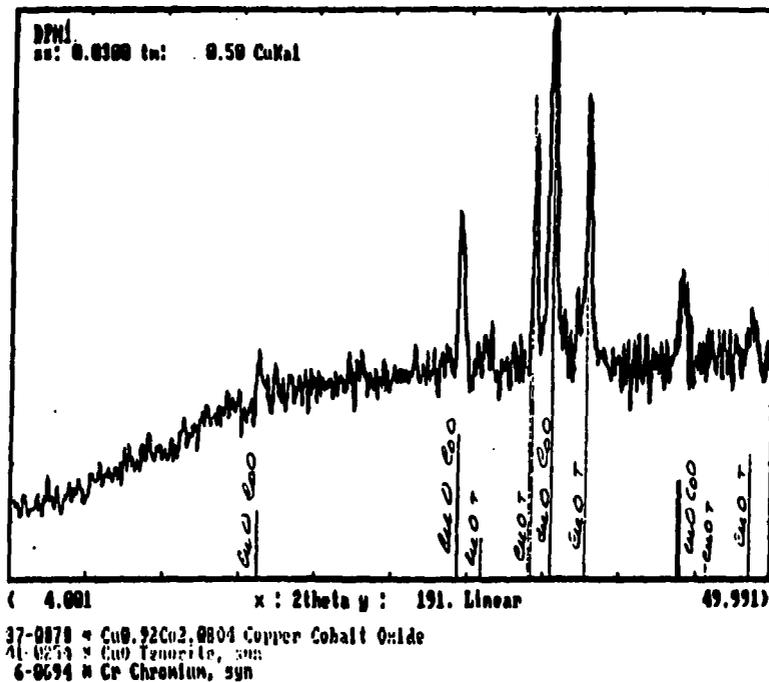


FIG. 5

TABLA 2

COMPOSICION DE MATERIALES % PESO

PREPARACION	CuO	CoO	Cr₂O₃	M₂O
Cu-Co-Cr-LI	28.10	43.32	5.01	2.07
Cu-Co-Cr-Na	36.10	41.06	20.05	2.11
Cu-Co-Cr-K	33.40	43.01	20.12	2.56
Cu-Co-Cr-Rb	30.00	41.05	20.74	2.17
Cu-Co-Cr-Cs	36.20	41.06	20.65	2.04

TABLA 3

**PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES
OBTENIDAS POR FISISORCION DE NITROGENO**

PREPARACION	AREA m²/g	VOL. DE PORO cc/g	DIAM. DE PORO A°
Cu-Co-Cr-LI	12.32	0.09	291.6
Cu-Co-Cr-Na	60.71	0.41	269.7
Cu-Co-Cr-K	77.56	0.34	176.3
Cu-Co-Cr-Rb	96.83	0.39	232.2
Cu-Co-Cr-Cs	116.24	0.49	168

esto puede atribuirse a pérdidas de agua, y otra señal al rededor de los 800 °C la cual es debida al efecto de deshidroxilación del material. La presencia de señales exotérmicas no fueron identificadas en ninguna composición por lo que se atribuye a la no existencia de cambios estructurales de los materiales con la temperatura.

2.3.-EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

2.3.1.-SISTEMA DE REACCION.

Los materiales catalíticos fueron evaluados en un equipo de microreacción operando en régimen intermitente continuo, trabajando a presión de 40 Kg/Cm² la figura 7 muestra las partes esenciales de esta distinguiéndose entre estas:

Sistema de alimentación de reactivos.

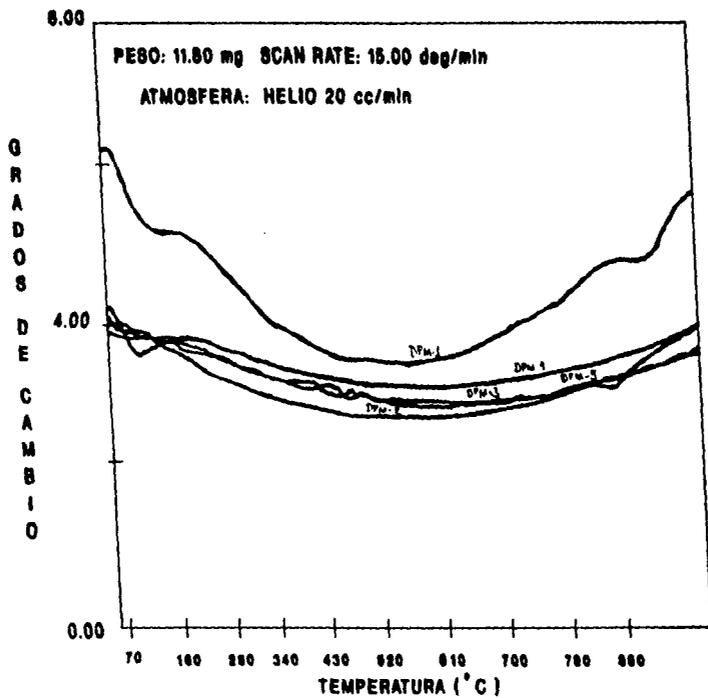
Sistema de reacción química.

Sistema de análisis y procesador de datos.

La primera parte esta formada por un tanque de alimentación de la mezcla de gas de síntesis y por válvulas de control de flujo. La segunda parte se ve constituida por un reactor (r) de acero inoxidable de 24 cm de largo y un centímetro de diámetro interno, un horno de calentamiento (H) y controladores de temperatura. La tercera parte comprende una unidad de análisis constituida por un cromatógrafo de gases (GC) HP-5890 equipado con una columna empacada con una fase de Porapak-Q con longitud de cinco metros y 1/8" de diámetro, el detector empleado fue de conductividad térmica.

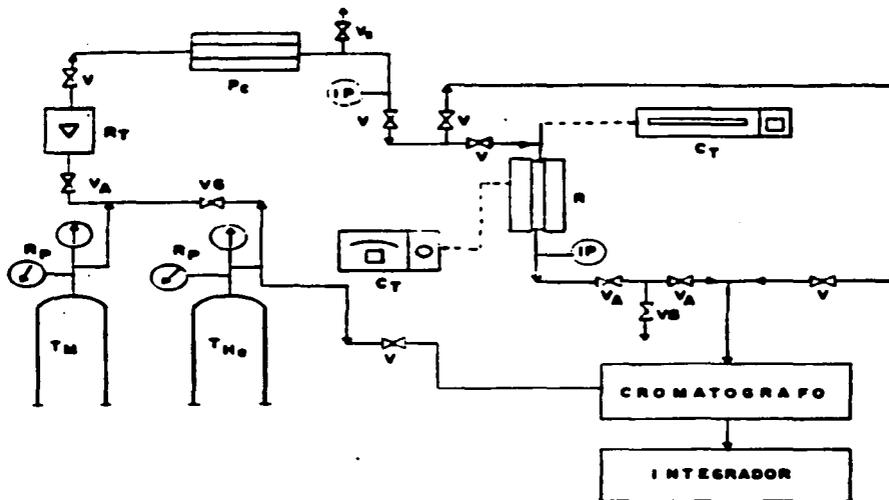
2.3.2.- CONDICIONES DE OPERACION.

Con el objeto de observar el efecto térmico con el gas de síntesis se realizaron pruebas de reacción sin catalizador demostrándose con esto que no hubo formación de ningún compuesto cuando se operó en el intervalo de 200 a 400 °C; por lo que el efecto de la temperatura sin catalizador es nulo.



DATOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL PARA
 Cu-Co-Cr-Na Cu-Co-Cr-Li Cu-Co-Cr-K
 Cu-Co-Cr-Rb Cu-Co-Cr

FIG. 6



NOMENCLATURA

- V_b** VALVULA DE SEGURIDAD
V VALVULA DE CONTROL DE FLUJO
V_A VALVULA DE AGUJA
V_G VALVULA DE GLOBO
RT ROTAMETRO
R REACTOR
IP INDICADOR DE PRESION
P_c PRECALENTADOR
CT CONTROLADOR E INDICADOR DE TEMPERATURA
T_M TANQUE DE MEZCLA (H₂ + H_e + CO)
T_{He} TANQUE DE HELIO DE PRETRATAMIENTO
 Y PARA EL GAS DE ANNASTRE DEL CROMATOGRAFO
R_p REGULADORES DE PRESION

FIG. 7

SISTEMA DE MEDICION DE ACTIVIDAD DE
LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Después de experimentar bajo diferentes condiciones de operación se estableció un criterio para hacer las comparaciones de actividad de los materiales sintetizados, resultando de esto las condiciones de operación siguientes:

Temperatura de reacción	300 y 350°C
Temperatura de precalentamiento	400 °C
Presión de reactor	40 Kg/cm ²
Relación molar H ₂ /CO	1
Flujo de Helio de pretratamiento	30 ml/min
Masa de catalizador	0.2 g
Velocidad espacial (GHSV)	7377.3 h ⁻¹

Donde GHSV es la velocidad espacial, y es la relación del flujo volumen de reactivo entre el volumen de catalizador .

Las pruebas se realizaron durante cinco horas de operación continua con las condiciones antes indicadas.

La figura 8 muestra un cromatograma característico de los productos de reacción observados en el sistema de reacción.

2.3.3.-IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

La identificación de los productos de reacción obtenidos con gas de síntesis y con los distintos catalizadores experimentados fue realizado con un espectrometro de masas (EM). El espectro obtenido mostró las señales correspondientes para hidrocarburos, monóxido de carbono y alcoholes como productos principales. La identificación de cada compuesto se efectuó mediante la

determinación cromatográfica de mezclas constituidas por olefinas, parafinas, alcoholes y agua, de esta manera se logró demostrar la presencia de los compuestos como se ve en la figura 8.

2.3.4.-PARAMETROS CINETICOS.

La conversión de CO a productos de reacción fueron calculados considerando sus factores cromatográficos de acuerdo al criterio reportado por Smith [20]. Para detectores de conductividad térmica, estos datos son independientes de la temperatura, flujo de gas de arrastre y concentración de la muestra. Los factores utilizados en este trabajo se emplearon de la siguiente manera:

El área bajo la curva de cada señal cromatográfica se divide por el factor de respuesta, posteriormente se normalizan los resultados y se obtiene el porcentaje mol para cada componente, los parámetros cinéticos de conversión, selectividad, rendimiento y velocidad de reacción se determinaron mediante un programa de computo con los siguientes datos: Masa de catalizador, peso molecular de los componentes de los productos y reactivos, flujo volumétrico de la mezcla de reacción, temperatura y presión de operación del reactor, área cromatográfica total y el factor cromatográfico de cada componente.

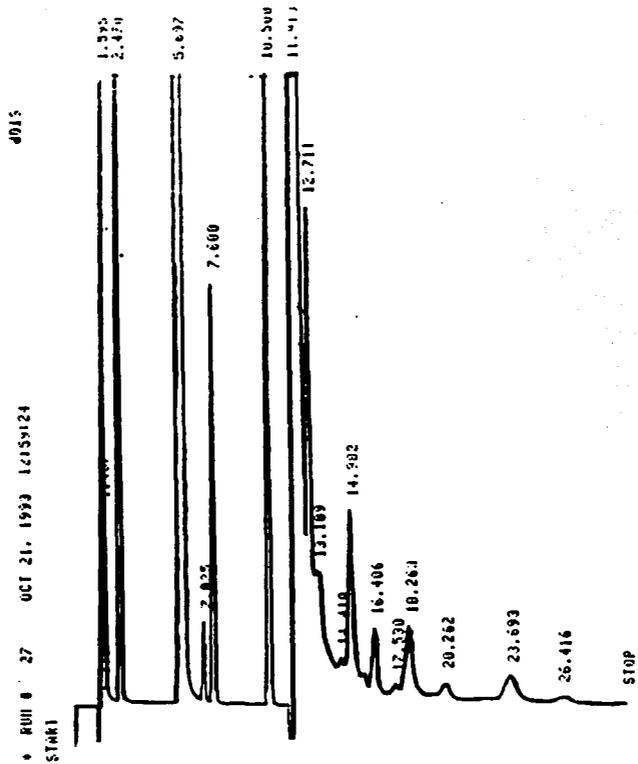
2.3.5.-RESULTADOS.

Todas las preparaciones mostraron actividad para la reacción de hidrogenación de monóxido de carbono a temperaturas de 300 y 350 °C bajo las condiciones de operación establecidas.

Las figuras 9 y 10 muestran los datos de conversión trazados con el tiempo de experimentación para los materiales de Cu-Co-Cr-M con M=Li, Na, K, Rb y Cs.

Se observaron para todos los materiales datos de conversión a las temperaturas de 300 y 350 °C; en general la mayor actividad se exhibió a 350 °C; a menor temperatura de 250 °C no se observó ningún producto de reacción.

Las figuras 11 y 12 presentan los resultados de rendimiento a compuestos obtenidos en una hora de reacción apreciándose la mayor formación de dióxido de carbono este comportamiento es más singular cuando M=Cs. La presencia de hidrocarburos y alcoholes mostraron niveles bajos de



RT	1.000	2.470	6.007	7.000	7.000	10.000	11.018	12.711
Compounds	CO	CH4	CO2	C-C	C-C	C-C-C	N2O	C-C-C
RT	10.100	10.000	10.400	10.000	20.200	20.000	20.410	
Compounds	C10H	C20H	IC20H	2-C20H	2-C40H	1-C40H	CSH	

FIG. 8

rendimiento y en este orden la de hidrocarburos resulto mayor en comparación a la de los alcoholes. Por otra parte los mejores datos de rendimiento a alcoholes fueron también obtenidos con M=Cs a temperatura de 300 °C ya que a 350 °C se encontraron los rendimientos aproximadamente iguales para todas las preparaciones.

En las figuras 13 y 14 se muestran los datos de selectividad obtenidos a hidrocarburos, las estructuras identificadas corresponden a metano, etileno, etano, propileno y propano. A temperatura de 300 °C se ve mayor presencia de parafinas singularmente hacia metano siendo los materiales que favorecen este comportamiento cuando M=Cs y K, a 350 °C se nota un incremento de selectividad sin embargo esto se mostró también a metano cuando M=Cs.

Los datos de selectividad hacia alcoholes se ven en las figuras 15 y 16, los compuestos identificados correspondieron a metanol, etanol, isopropanol, propanol y butanol; todos los materiales generaron actividad a estos alcoholes con valores altos de selectividad y se distinguió entre los materiales probados la composición cuando M=Cs. A 350 °C se noto distinto comportamiento con M=Li,Na y Cs con los valores mas altos.

2.4.-.- CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION

Cuando la relación de H₂/CO es entre 1 y 3, Karn [21], Dry y colaboradores [22] observaron que la reacción de F-T es de primer orden con respecto al monóxido de carbono.

Para el calculo de las constantes de reacción (k) se adoptó como orden uno a la reacción de los materiales de Cu-Co-Cr-M con monóxido de carbono.

Para un régimen integral se utiliza la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo de flujo de pistón (PFR), la cual es representada por la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{m}{V_0} = C_{in} \int_0^{x_0} \frac{dx}{-r_a} \quad (1)$$

Por otra parte la velocidad específica de reacción, a volumen constante y orden uno, esta representada por la siguiente ecuación:

$$\bullet -r_a = k C_{ao} (1-X_a) \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la (1) e integrando se obtiene :

$$\bullet -r_a = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-X_a} \quad (3)$$

• donde:

• m= masa de catalizador (g)

V_o = flujo volumétrico total (h^{-1})

$-r_a$ = rapidez específica de reacción ($mol/g h$)

• C_{ao} = concentración de reactivo entrante ($g mol/l$)

X_a = conversión de CO (% mol)

τ = masa-tiempo ($g h/l$)

k = constante de velocidad de reacción a la temperatura de operación (h^{-1}).

Despejando K de la ecuación 3 se tiene:

$$\bullet K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-X_a} \quad (4)$$

• Sustituyendo los datos de conversión a 1 h de reacción en la ecuación (4), se obtuvieron los valores de constantes de velocidad de reacción (k) que se muestran en la tabla 4.

• TABLA 4

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN A 300 Y 350°C A UNA HORA DE PRUEBA

CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN l/g.h

PREPARACION	300°C	350°C
Cu-Co-Cr-Li	7.450	13.765
Cu-Co-Cr-Na	9.234	20.756
Cu-Co-Cr-K	11.162	20.747
Cu-Co-Cr-Rb	5.684	13.396
Cu-Co-Cr-Cs	7.855	20.126

DISCUSION DE RESULTADOS.

3.1.-EFECTO DE LA NATURALEZA DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados para la síntesis de alcoholes a partir de H₂ y CO. Se observo que muestran su actividad debido a su composición, por lo que los resultados de este trabajo están influenciados en gran parte a la acción de los óxidos de Cu, Co y Cr pero en especial a la acción de los elementos de Litio, Sodio, Potasio, Rubidio y Cesio.

De los análisis de la composición química de los materiales constituidos por Cu-Co-Cr-M tabla 6 se observa que el contenido de los óxidos de cobre, cobalto y cromo resultaron prácticamente ser constantes así como, también de su contenido de metales alcalinos. La única diferencia que se puede indicar para estas composiciones es la de la naturaleza del promotor alcalino; La relación atómica de sus elementos de transición fueron prácticamente constantes.

Conversion de CO con Cu-Co-Cr-M,

T=300°C, P=40Kg/Cm², H₂/CO=1

conversion % mol

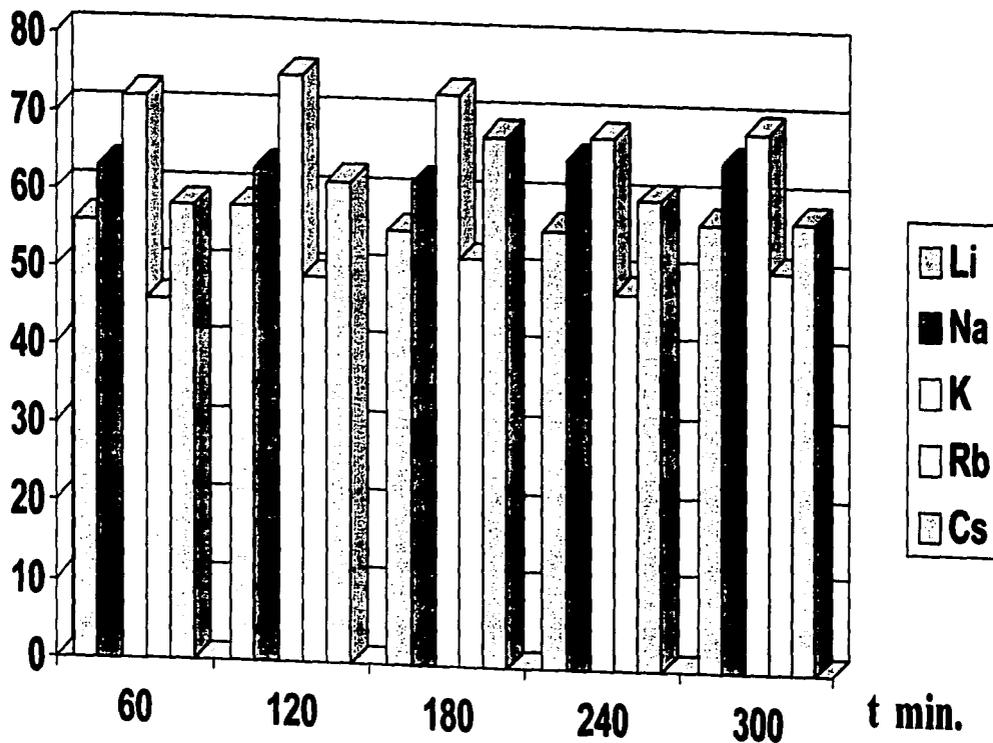


fig 9

Conversion de CO con Cu-Co-Cr-

M,T=350°C,P=40Kg/Cm²,GHSV=7377.3h⁻¹,H₂/CO=1

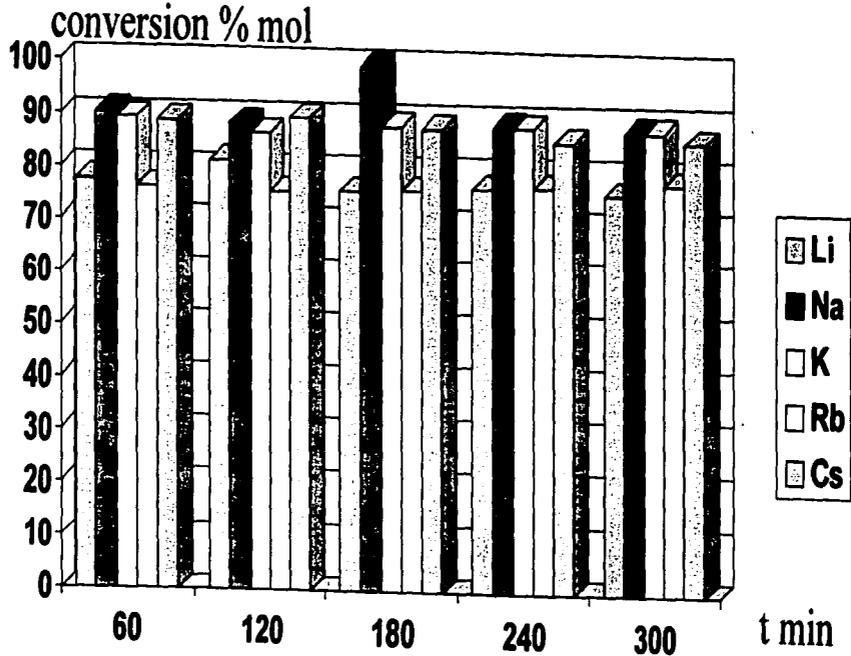


fig-10

RENDIMIENTO A PRODUCTOS A 1 h DE REACCION CON Cu-Co-
Cr-M, T=300°C,P=40Kg/Cm²,GHSV=7377.3 h⁻¹,H₂/CO=1

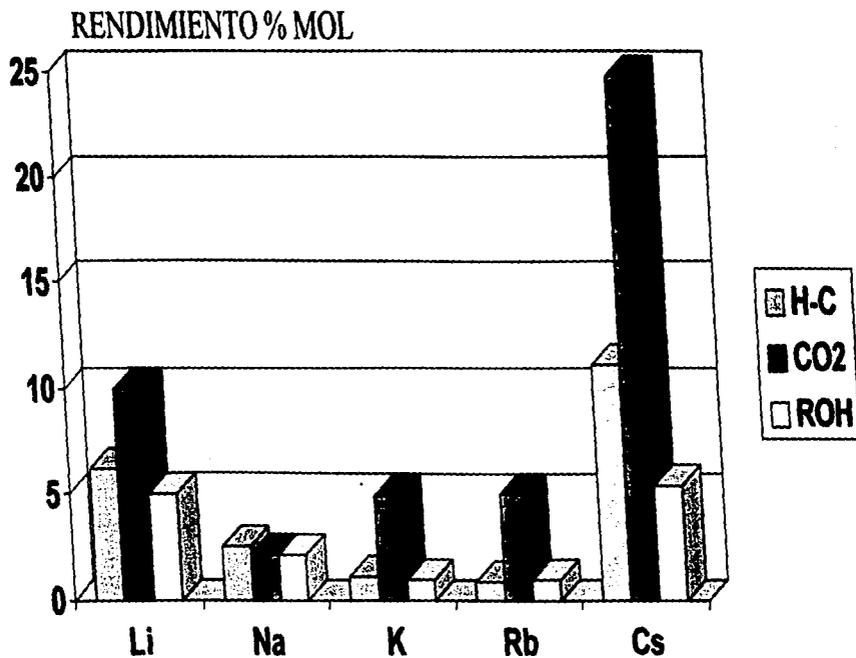


fig-11

RENDIMIENTO A PRODUCTOS A 1 h DE REACCION
CON Cu-Co-Cr-M, T=350°C, P=40 Kg./Cm²,
GHSV=7377.3h⁻¹, H₂/CO=1

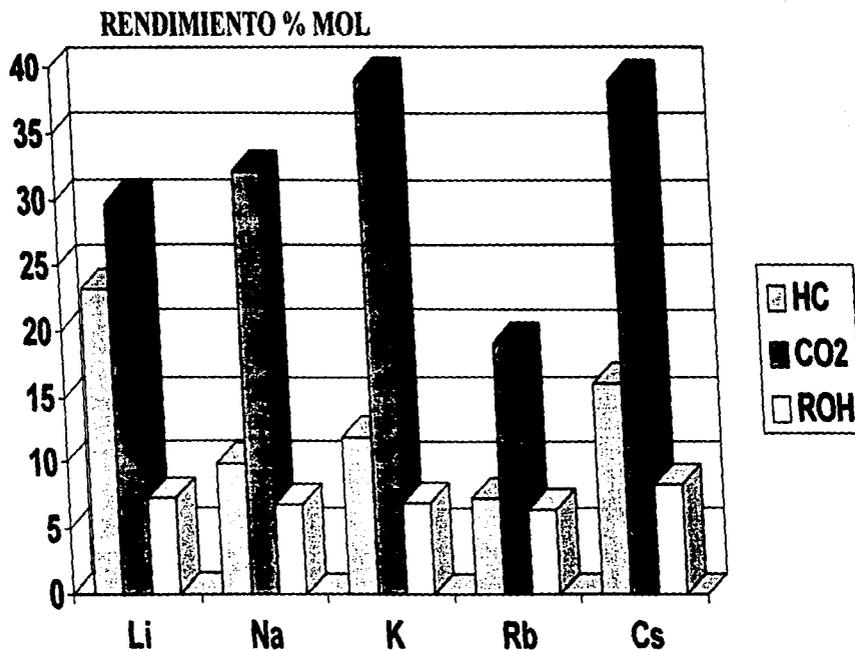


fig-12

SELECTIVIDAD A HIDROCARBUROS CON Cu-Co-Cr-M A 1 h DE REACCION, T=300°C, P=40Kg/Cm², GHSV=7377.3 h⁻¹, H₂/CO=1

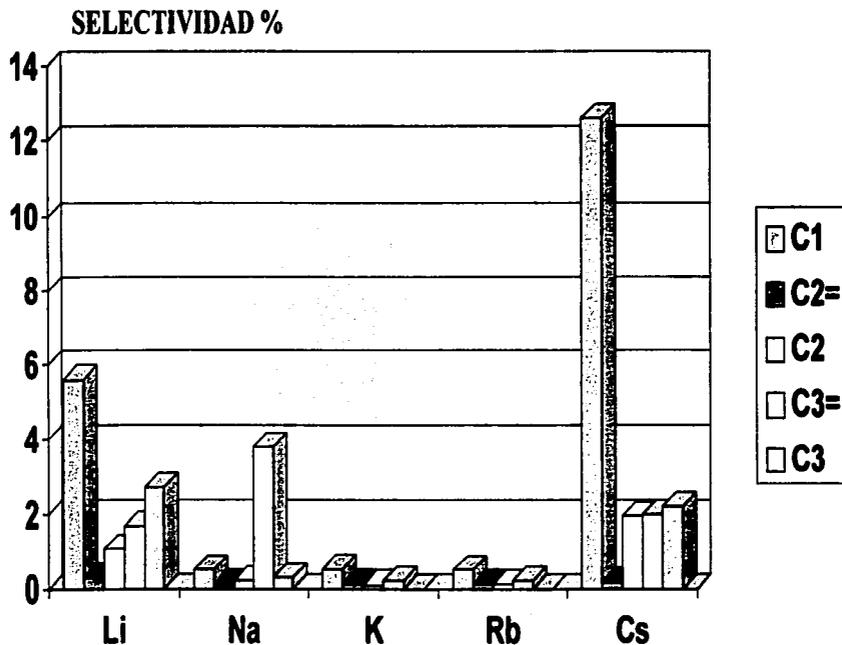


fig-13

SELECTIVIDAD A HIDROCARBUROS CON Cu-Co-Cr-M A 1 h DE REACCION, T=350 °C, P=40Kg/Cm², GHSV=7377.3 h⁻¹, H₂/CO=1

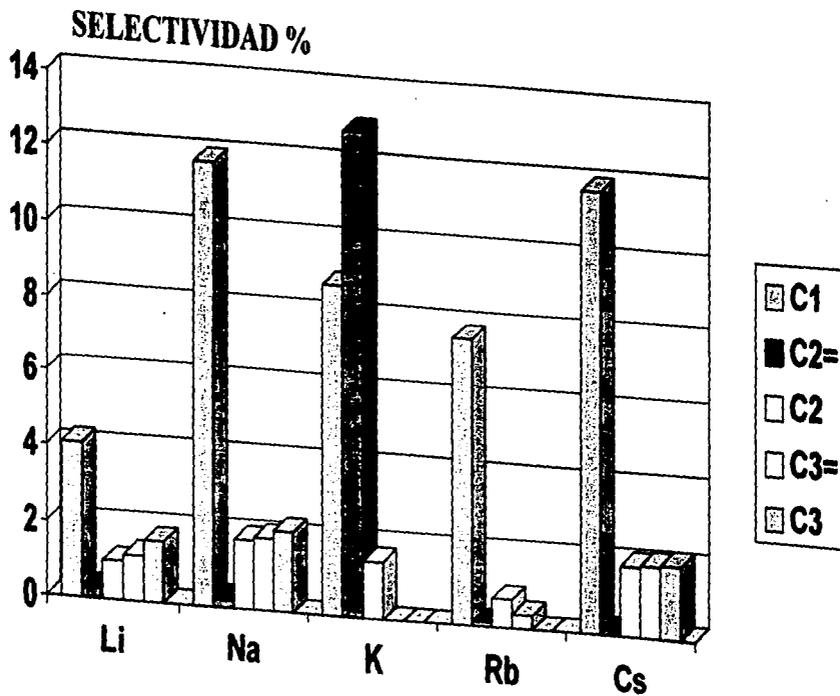


fig-14

SELECTIVIDAD A ALCOHOLES CON Cu-Co-Cr-M A 1 h DE REACCION, T=300°C, P=40Kg/Cm², GHSV=7377.3 h⁻¹, H₂/CO=1

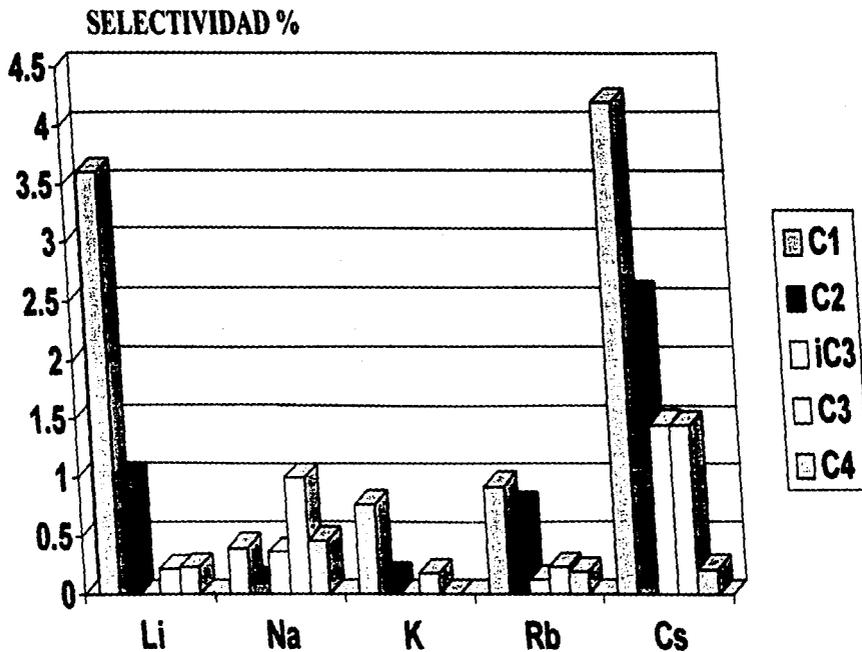


fig-15

SELECTIVIDAD A ALCOHOLES CON Cu-Co-Cr-M A 1 h DE REACCION, T=350°C, P=40Kg/Cm², GHSV=7377.3 h⁻¹, H₂/CO=1

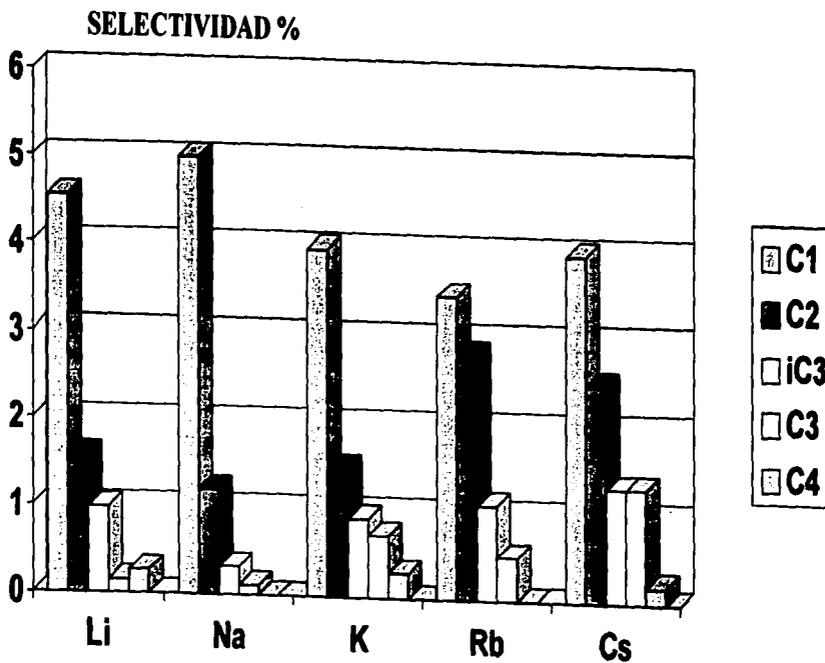


fig-16

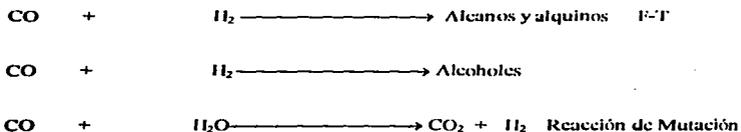
3.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION.

3.2.1.-RESULTADOS DE ACTIVIDAD.

En las figura 17 se muestran los resultados de conversión obtenidos para los distintos materiales cuando se determino su actividad a 300 y 350°C, la observación general de estos resultados muestran los mayores datos cuando se operó a 350 °C.

3.2.2.-RENDIMIENTO A PRODUCTOS.

Los productos obtenidos principalmente están constituidos por hidrocarburos, dióxido de carbono y alcoholes, como ya se ha indicado la naturaleza de los materiales esta formada por elementos de los catalizadores usados para la síntesis de F-T y de metanol; la adición de un elemento alcalino da como resultado un catalizador para metanol modificado, viable a ser utilizado en la síntesis de alcoholes superiores; por lo anterior, es lógico encontrar en los productos de reacción una competencia entre las siguientes reacciones:



La figura 18 muestra los resultados de rendimiento a hidrocarburos a una hora de reacción para los diferentes materiales a temperatura de 300 y 350°C, la observación de esta figura muestra una mayor tendencia a la formación de hidrocarburos al incrementar la temperatura, este comportamiento esta de acuerdo para materiales que distinguen la reacción con gas de síntesis hacia un comportamiento de F-T. Es significativo observar que entre las composiciones con rubidio son las que presentaron los resultados más bajos.

La figura 19 indica los datos obtenidos de rendimiento a bióxido de carbono a una hora de reacción también a 300 y 350°C. La formación de CO₂ sigue un mecanismo de mutación a temperatura de 350°C de esta manera se explica los resultados de formación del gas carbónico..

DATOS DE CONVERSION A UNA HORA DE REACCION A T=300 Y 350 °C PARA LA PREPARACION Cu-Co-Cr-M

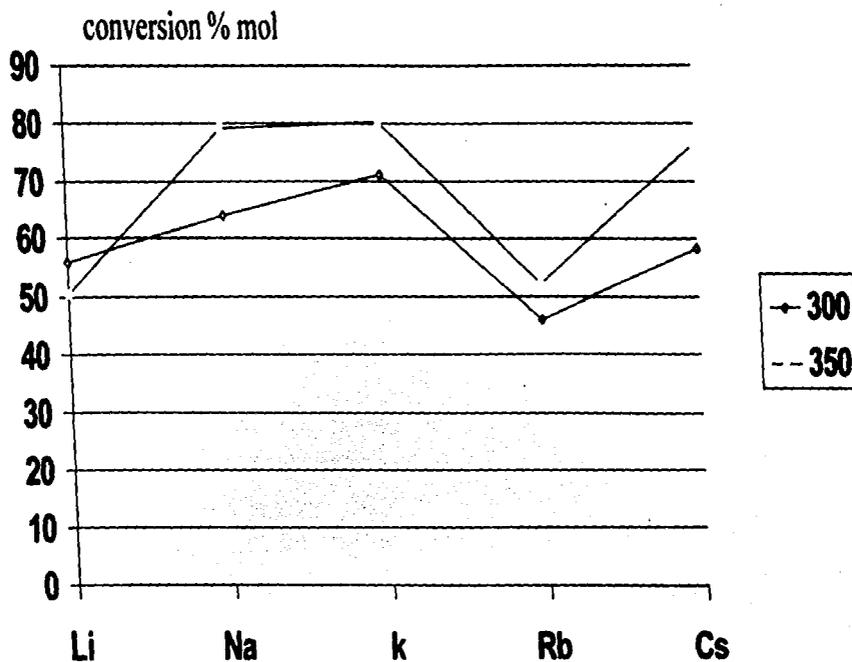


fig.17

En la figura 20 se ven los datos de rendimiento hacia alcoholes, el análisis de estos resultados muestran las siguientes observaciones: En general los rendimientos de hidrocarburos y dióxido de carbono se mostraron mayores en comparación con los alcoholes, este comportamiento esta de acuerdo con los datos que se reportan en la literatura para procesos que se efectúan con materiales modificados para la obtención de metanol con gas de síntesis [26]. Estos resultados además, señalan los efectos sobre el rendimiento cuando se opera 350 °C resultado ser mayores. Por otra parte también se ve la tendencia de la acción del metal alcalino ya que con la preparación con M=Cs fue el que más influyó en los resultados hacia los alcoholes superiores.

3.2.3.-SELECTIVIDAD A HIDROCARBUROS.

Los resultados de selectividad a hidrocarburos se ven en las figuras 13 y 14 los resultados que aquí se muestran indican que los únicos compuestos con carbon-hidrógeno correspondieron a estructuras de metano, etano, etileno, propileno y propano exclusivamente. El panorama general en los resultados indican que el metano es el hidrocarburo que se generó como el producto principal en todos los materiales experimentados con las condiciones trabajadas.

La reacción de metanación:



Es considerada como una reacción importante cuando se usan catalizadores con metales con cobre y cobalto, estos elementos son importantes en la composición de catalizadores de F-T, y esta puede ser la razón de la formación de hidrocarburos. El efecto de la temperatura está de acuerdo también con estos resultados para la producción de las olefinas observándose mejores datos de selectividad hacia etileno y propileno cuando la temperatura es mayor.

3.2.4.-SELECTIVIDAD A ALCOHOLES

Una de las razones más importantes de este trabajo es la posibilidad de obtener alcoholes a partir de gas de síntesis y materiales constituidos por composiciones de catalizadores utilizados en la síntesis de metano; Como ya se ha dicho anteriormente la incorporación de elementos alcalinos abren de

**DATOS DE RENDIMIENTO A HIDROCARBUROS A UNA
HORA DE REACCION A T=300 Y 350 PARA LA
PREPARACION Cu-Co-Cr-M**

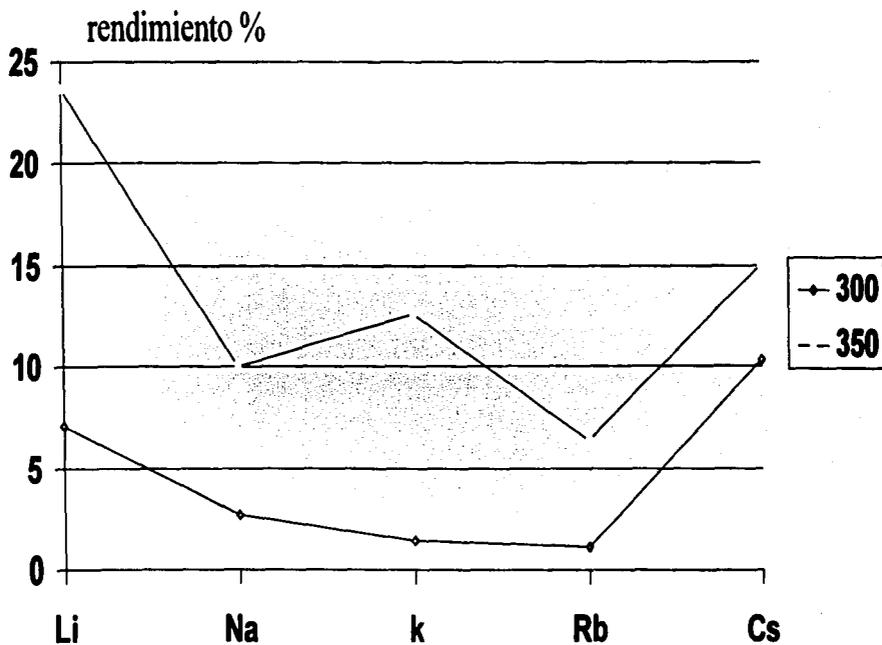


fig.18

RENDIMIENTO A CO₂ A UNA HORA DE REACCION A 300 Y 350 °C PARA LA PREPARACION DE Cu-Co-Cr-M

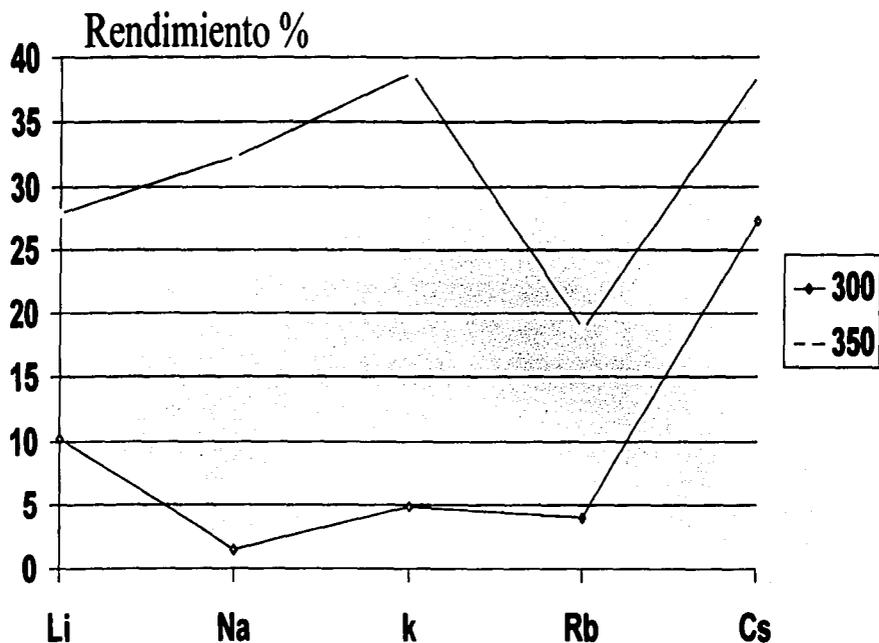


fig 19

RENDIMIENTO A ALCOHOLES A UNA HORA DE REACCION A 300 Y 350 °C PARA LA PREPARACION DE Cu-Co-Cr-M

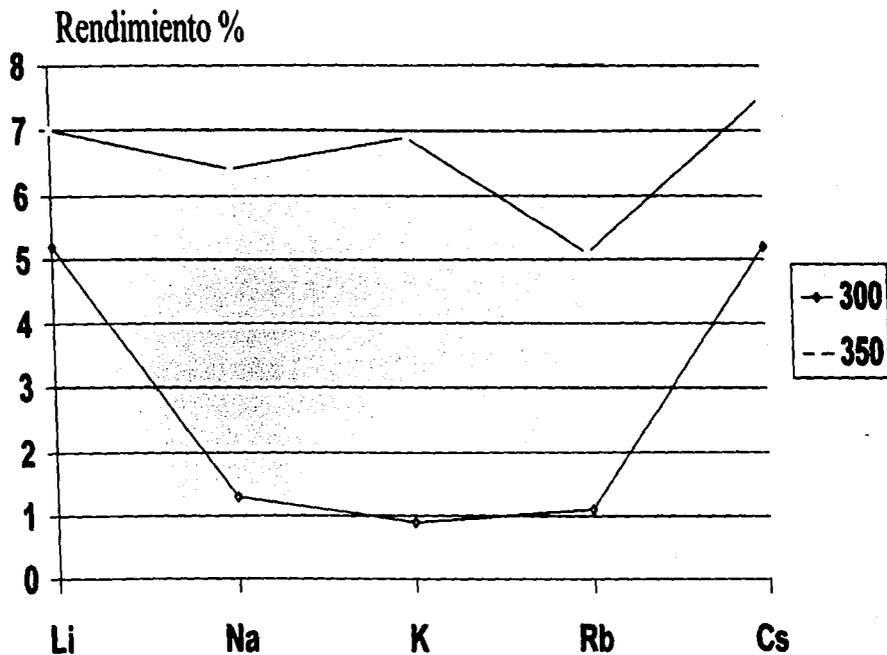


fig.20

esta manera un campo factible hacia la preparación de alcoholes superiores a partir de hidrógeno y monóxido de carbono.

Los datos que se presentaron en la figura 15 y 16 muestran los resultados de selectividad hacia la formación de alcoholes con las diferentes preparaciones; De los productos hidroxílicos más favorecidos fueron el metanol, etanol, isopropanol, propanol y butanol y con algunos materiales alcalinos se logró identificar huellas de pentanol pero sus datos resultaron de poco valor. El análisis de las figuras antes indicadas muestran además un panorama general en la selectividad hacia los alcoholes y de estos se distingue claramente la tendencia hacia la mayor formación de metanol, a las temperaturas de 300 y 350 °C. Estos resultados concuerdan con muchos reportes de la literatura técnica [28].

El efecto de la temperatura mostró que se obtuvieron los mejores datos de selectividad a 300°C confirmándose de esta manera que la síntesis de alcoholes con los catalizadores modificados de metanol se favorece a temperaturas bajas [25]. De los materiales que mejor resultaron con datos selectividad fue la composición de Cu-Co-Cr-Cs.

Por otra parte también es importante indicar que dentro de los alcoholes superiores obtenidos, los de mayor selectividad fueron los de C₂ y C₃ , y cabe señalar también que de acuerdo a las condiciones de operación experimentadas, se trabajo a presión de 40 kg./cm², siendo esta una limitación muy importante ya que el mayor numero de resultados observados en la literatura [24] sobre estos estudios recomiendan operar a presiones del orden de 80-100 kg./cm², de esto se desprende por lo tanto la viabilidad de utilizar los resultados hasta aquí obtenidos para operar en condiciones más factibles.

3.3-DATOS CINÉTICOS OBTENIDOS CON LOS MATERIALES PROBADOS.

La síntesis de alcoholes superiores con catalizadores modificados de metanol con gas de síntesis, corresponden a un modelo de reacción de primer orden [24]. Por lo que de acuerdo a esto, para el cálculo de las constantes de rapidez de reacción (k) y energías de activación (E_a) se adoptó este orden uno, para la reacción en estudio de este trabajo. La figura 21 muestra los resultados de la energía de activación obtenidas a 300 y 350 °C para los materiales experimentados.

Las preparaciones con M=Rb y Cs son los que obtuvieron los resultados mas altos, y como la E_a es un parámetro que representa la mínima cantidad de energía necesaria para efectuar la reacción, se puede desprender que por el análisis de la figura 21 este tipo de materiales resultaron ser los más sensibles a la acción de la temperatura

3.4.-EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES.

La tabla 3 muestra los resultados texturales de las preparaciones experimentadas. Los datos de área superficial se encontraron en general en el intervalo de 10-140 m^2/g , estos datos también son característicos para materiales de tipo másico, en la figura 22 se puede apreciar los datos obtenidos y en especial para el material con M=Cs resultó con el mayor valor indicando con esto un efecto de la naturaleza del metal alcalino sobre este parámetro.

Por otra parte en la figura 23 se ven los valores obtenidos para el volumen de poro de los materiales experimentados, de aquí se distingue un ligero incremento de estos datos con el peso atómico del metal alcalino siendo para M=Cs el mas alto. La correlación de estos parámetros con los resultados de energía de activación y velocidad de reacción pueden dar la pauta del comportamiento de los catalizadores, y como se sabe que en una reacción cuando se obtienen datos de energía de activación bajos se presentan mayores efectos difusionales en la superficie de un material, por lo que de acuerdo a esto se puede deducir que los datos de volumen de poro, area superficial y energía de activación, resulta que la composición con M=Cs se puede considerar dentro de un comportamiento más cinético con relación al efecto de los metales alcalinos de litio, sodio, potasio y rubidio.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Ea A 300 Y 350°C PARA LOS MATERIALES DE Cu-Co-Cr-M

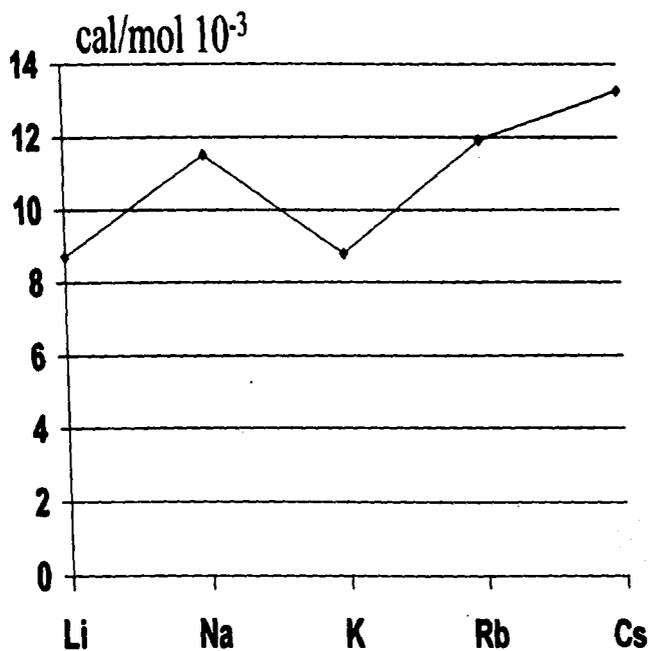


fig. 21

Area superficial para materiales de Cu-Co-Cr-M

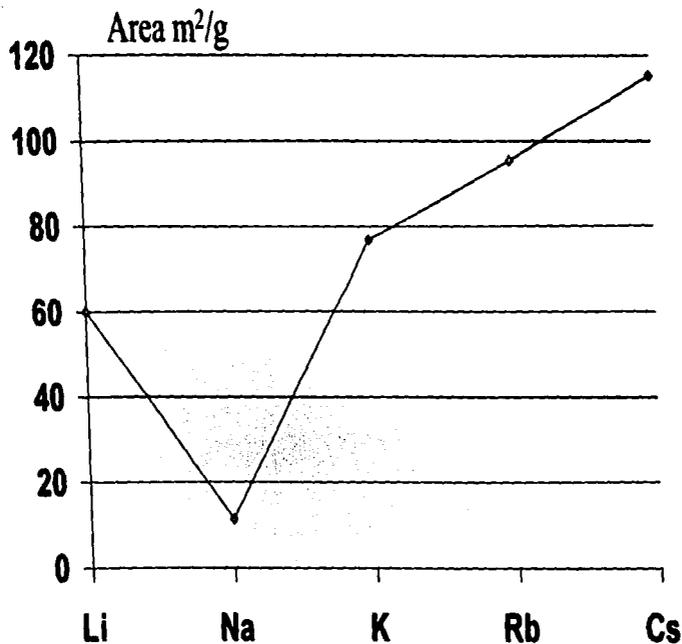


fig 22

VOLUMEN DE PORO PARA LOS MATERIALES DE Cu-Co-Cr-M

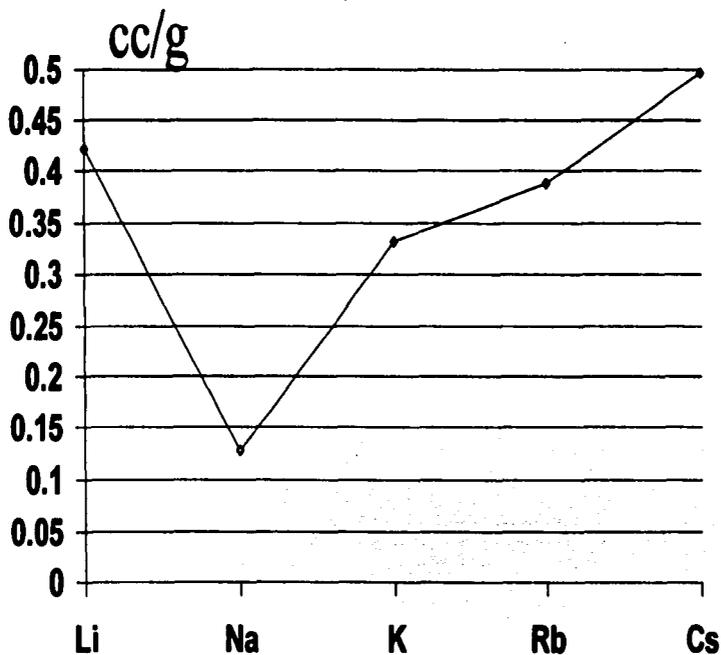


fig.23

CONCLUSIONES.

- Todos los materiales sintetizados mostraron actividad a la reacción de hidrogenación de monóxido de carbón, en general las preparaciones de M=Cs y Na resultaron ser las más activas.**
- Los datos de formación de productos para todos los materiales mostraron mayores rendimientos hacia la presencia de dióxido de carbono > hidrocarburos > alcoholes, este comportamiento esta de acuerdo con los resultados hallados en la literatura técnica con diferentes preparaciones para la síntesis de alcoholes.**
- Los resultados de selectividad a hidrocarburos muestran la formación de compuestos de C₁-C₃ obtenidos con los catalizadores experimentados, siendo el metano el que mayormente se formó.**
- Las estructuras de los alcoholes obtenidos se identificaron como metanol, etanol, isopropanol y butanol; mostrándose el metanol con los mayores datos de selectividad y en general con todos los materiales experimentados fue obtenido. Este comportamiento se encuentra dentro de los lineamientos para la síntesis de alcoholes con catalizadores modificados de metanol.**
- Los mayores datos de selectividad hacia alcoholes superiores fueron obtenidos con la preparación de M=Cs mostrándose con esto el mayor efecto de este elemento alcalino para catalizadores modificados del tipo de CuO-CoO-Cr₂O₃-M en la reacción con gas de síntesis, bajo las condiciones de operación que se realizaron en este trabajo.**

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Shah, A.J. Perrotta, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 15 (1976) 123
- 2.- P. Sabatier, J. B. Senderens, **Hbd. Seances. Acad. Sci.** 134 (1902) 154.
- 3.-Vannice M. A. The catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, **Catal. Rev. Sci.** 14 (1976) 151
- 4.- Badische Anilin and Soda Fabrik, **German Patents** 293, 787, (1913) y 295, 202, 203 (1914).
- 5.- F. Fischer, H. Tropsch, **Brennet. Chem.** 4 (1923) 276.
- 6.- F. Fischer, H. Tropsch, **German Patent** 484, 337 (1925).
- 7.- H. Pichler, A. Hector , Kirk-Othmer, **Encycl. Chem. Technol.** 2nd Ed. 4 (1964) 446.
- 8.- **Canadian Patent**, C.C.A.-3254.
- 9.- P. Courty, C. Marcilly, P. A. **Preparation of Catalysts III Jacobs Eds. Amsterdam** (1983) 485.
- 10.- P.Courty, D. Durand. E.Freund, A. Sugier, **J. Mol. Catal.** 17 (1965) 185
- 11.- A. Sugier, E. Freund. **US Patent** 4122110 (1978).
- 12.-ASugier, E. Freund. **US patent** 4291126 (1979).
- 13.- K: C. Waugh, **J. Catal.** 97 (1986) 280.
- 14.- H. Orita, S. Naito, K. Tamaru, **J. Catal.** 90 (1984) 183.
- 15.-G. J. Quardere, G. A. Cochran. **EP**. 0119609-A1.(1984).

- 16.-N.E.Kindack, **B.P.**- 0149255 (1985).
- 17.- **Japs. Chem. Week**, Nov. (1985) 429.
- 18.- P. Chaummette, P. Courty, D. Durandad C. Travers, **GB. Patent** 2158730 (1985).
- 19.- W.M.H. Sachtler, D. F. Schriver, **J. Catal.** 92 (1985) 21.
- 20.- Smith B. D, **AIChE**. 5 (1959) 26.
- 21.- F. S. Karn, J. F. Schltz, R. B. Anderson, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.** 4 (1965) 275.
- 22.- M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, **J. Catal.** 25 (1972) 99.
- 23.- H.Schaltz, Zein E. , **Dalch. Fuel. Process Technol.** 1 (1977) 31.
- 24.- E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, **J. Catalysis.** 35 (1972) 99.
- 25.- P. Forzatti, E. Tronconi, I. Pasquon, **Catal. Rev. Sci. Eng.** 33 (1991) 109.