

# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES**

## **TESIS**

**“ESTUDIO DE LA REACCIÓN FISCHER–TROPSCH  
A BAJA PRESIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDROCARBUROS LÍQUIDOS UTILIZANDO UNA  
MEZCLA DE GAS DE SÍNTESIS RICA EN CO<sub>2</sub>.”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN MATERIALES Y SISTEMAS  
ENERGÉTICOS RENOVABLES.**

**PRESENTA**

**DIDIER SANTIAGO SALAZAR.**

**DIRECTORES DE TESIS  
DR. JOSÉ FRANCISCO POLA ALBORES.  
DR. SAMUEL ENCISO SÁENZ.**

**Tuxtla Gutiérrez, Chiapas**

**FEBRERO 2026**





# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

## SECRETARÍA ACADÉMICA

Dirección de Investigación y Posgrado

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 16 de febrero de 2026

Oficio No. SA/DIP/0211/2026

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Didier Santiago Salazar

CVU: 966559

Candidato al Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

UNICACH

Presente

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **Estudio de la reacción Fischer- Tropsch a baja presión para la producción de hidrocarburos líquidos utilizando una mezcla de gas de síntesis rica en CO<sub>2</sub>** y como Director de tesis Dr. José Francisco Pola Albores (CVU: 161707) y Co-director Dr. Samuel Enciso Sáenz (CVU: 202024) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento, así como entregar en esta Dirección una copia de la *Constancia de Entrega de Documento Recepcional* que expide el Centro Universitario de Información y Documentación (CUID) de esta Casa de estudios, en sustitución al ejemplar empastado.

ATENTAMENTE  
"POR LA CULTURA DE MI RAZA"

Dra. Dulce Karol Ramírez López  
DIRECTORA



C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.

Mtro. Francisco Salvador Nigenda Blanco, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento. Archivo/minutario.

EPL/DKRL/igp/gtr



2026, Año de Margarita Maza  
Año de Jaime Sabines



Ciudad Universitaria, Libramiento Norte  
Poniente 1150, Col. Lajas Maciel  
C.P. 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel: (961) 6170440 Ext. 4360  
[investigacionyposgrado@unicach.mx](mailto:investigacionyposgrado@unicach.mx)

# ***DEDICATORIA***

*A mis padres, **Lesvia** y **Didier**, por enseñarme con su ejemplo el valor del esfuerzo, la honestidad y el amor incondicional. Gracias por ser mi guía en cada paso y por creer en mí incluso en los momentos más difíciles.*

*A mi hermano **Erick**, por ser mi compañero en esta vida, mi amigo y mi apoyo constante.*

*A mi amada esposa, **Lidia**, por caminar a mi lado en este viaje, por su paciencia, comprensión y amor que han sido mi refugio y fortaleza.*

*Y a mi pequeña **Débora**, mi mayor inspiración, quien con su sonrisa me recuerda cada día por qué vale la pena esforzarse.*

*Este logro es tanto mío como de ustedes.*

*Con todo mi amor.*

# **AGRADECIMIENTOS**

*Primeramente, agradezco a **Dios**, quien me ha dado la fortaleza, la sabiduría y la guía necesarias para completar este proyecto. Sin Su presencia en mi vida, este logro no habría sido posible.*

*A mis directores de tesis, el **Dr. Francisco Pola** y el **Dr. Samuel Enciso**, por su invaluable orientación, paciencia y apoyo durante este proceso. Sus conocimientos y experiencia fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo, y siempre estaré agradecido por su dedicación y confianza en mí.*

*A mis compañeros en esta etapa, **Selene, Vicente, Mario** y **Luis Javier** ustedes hicieron más divertidos los días en el laboratorio y a todos aquellos que de alguna manera contribuyeron a este proyecto. Su compañía, ideas y apoyo constante hicieron de este camino una experiencia enriquecedora y memorable.*

*Al **Laboratorio de Catálisis de Materiales de la ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional** por las facilidades otorgadas y por haberme recibido durante la realización de la estancia de investigación, lo cual contribuyó de manera significativa al desarrollo del presente trabajo.*

*A la **Agencia Digital Tecnológica del Estado de Chiapas** por el apoyo brindado a través del programa **Beca Tesis Posgrado 2025**. Su respaldo ha sido fundamental para la conclusión de este trabajo de investigación.*

*Finalmente, a la **Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti)** antes **Conacyt**, por la beca otorgada, cuyo apoyo financiero fue clave para llevar a cabo este proyecto y alcanzar este importante logro académico.*

*A cada uno de ustedes, mi más sincero agradecimiento por haber sido parte de este recorrido.*

## ***RESUMEN***

La síntesis Fischer–Tropsch (FT) es un proceso clave para la conversión de gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) en hidrocarburos sintéticos, utilizando fuentes como carbón, gas natural y biomasa. Este estudio investiga la actividad catalítica de catalizadores basados en Fe y Co soportados en SBA-15 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , empleando una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  como alimentación. Los soportes se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), adsorción de gases (BET), fluorescencia de rayos X (WD-XRF), reducción programada en temperatura ( $\text{H}_2$ -TPR), dispersión de luz dinámica (DLS) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (F-TIR).

La impregnación de la fase metálica Fe y Co se realizó por el método de impregnación húmeda incipiente y los catalizadores se activaron a una temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con un flujo de  $35\text{ ml/min}$  de  $\text{H}_2$  y  $50\text{ ml/min}$  de  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. La reacción FT se llevó a cabo durante 120 minutos a una temperatura de  $240\text{ }^\circ\text{C}$  para los catalizadores de Co y  $270\text{ }^\circ\text{C}$  para los catalizadores de Fe, ambos con un flujo de  $\text{H}_2$  de  $26\text{ ml/min}$ , un flujo de mezcla de aire/ $\text{CO}/\text{CO}_2$  de  $40\text{ ml/min}$  y una presión de  $110\text{ psig}$ . Los productos gaseosos y líquidos obtenidos se analizaron en tiempo real mediante F-TIR y cromatografía de gases. Los resultados mostraron que los soportes SBA-15 ofrecen una mayor área superficial y volumen de poro, mejorando la dispersión metálica y potencialmente la actividad catalítica. Los catalizadores con Co mostraron una conversión de CO significativamente mayor (65-99%) y más estable en comparación con los de Fe, produciendo un hidrocarburo líquido con enlaces C-H y C=C.

Asimismo, la conversión de  $\text{CO}_2$  fue alta y estable en todos los catalizadores. Los soportes de SBA-15 favorecieron la formación de ciertos tipos de hidrocarburos frente a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , destacando la influencia del soporte y el metal activo en la selectividad y el rendimiento del proceso FT.

# ***ABSTRACT***

Fischer–Tropsch Synthesis (FT) is a key process for converting syngas (CO and H<sub>2</sub>) into synthetic hydrocarbons using sources such as coal, natural gas, and biomass. This study investigates the catalytic activity of Fe- and Co-based catalysts supported on SBA-15 and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, using a CO/CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> mixture as feedstock. The supports were characterized by X-ray diffraction (XRD), gas adsorption (BET), X-ray fluorescence (WD-XRF), temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), dynamic light scattering (DLS), and infrared spectroscopy (F-TIR).

The Fe and Co metallic phases were impregnated using the incipient wetness impregnation method, and the catalysts were activated at 600 °C with a flow of 35 ml/min H<sub>2</sub> and 50 ml/min N<sub>2</sub> as the carrier gas. The FT reaction was conducted for 120 minutes at a temperature of 240 °C for Co catalysts and 270 °C for Fe catalysts, both with an H<sub>2</sub> flow of 26 ml/min, an air/CO/CO<sub>2</sub> mixture flow of 40 ml/min, and a pressure of 110 psig. The gaseous and liquid products obtained were analyzed in real-time using F-TIR and gas chromatography.

The results showed that SBA-15 supports provide a larger surface area and pore volume, improving metal dispersion and potentially enhancing catalytic activity. Co catalysts exhibited significantly higher (65–99%) and more stable CO conversion compared to Fe catalysts, producing a liquid hydrocarbon with C-H and C=C bonds.

Additionally, CO<sub>2</sub> conversion was high and stable across all catalysts. SBA-15 supports favored the formation of certain types of hydrocarbons over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, highlighting the influence of the support and active metal on selectivity and performance in the FT process.

# ÍNDICE

|                            | <b>Página</b> |
|----------------------------|---------------|
| Dedicatoria                | i             |
| Agradecimientos            | ii            |
| Resumen                    | iii           |
| Abstract                   | iv            |
| Índice                     | v             |
| Índice de figuras y tablas | ix            |
| Nomenclatura               | xi            |

## CAPÍTULO 1

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. INTRODUCCIÓN                                                   | 2  |
| 1.2. ANTECEDENTES                                                   | 4  |
| 1.2.1. Proceso Fischer–Tropsch                                      | 4  |
| 1.2.2. Proceso Fischer–Tropsch con mezcla de Syngas-CO <sub>2</sub> | 6  |
| 1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA                                     | 12 |
| 1.4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN                                     | 12 |
| 1.5. OBJETIVOS                                                      | 13 |
| 1.5.1. Objetivo general                                             | 13 |
| 1.5.2. Objetivos específicos                                        | 13 |
| 1.6. JUSTIFICACIÓN                                                  | 14 |
| 1.7. HIPÓTESIS                                                      | 14 |

## CAPÍTULO 2

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 2.1. DEMANDA MUNDIAL DE ENERGÍA        | 16 |
| 2.2. PETRÓLEO E HIDROCARBUROS          | 21 |
| 2.3. RECURSOS Y RESERVAS               | 23 |
| 2.4. RECURSOS Y RESERVAS DE PETRÓLEO   | 23 |
| 2.5. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO 2019- 2020 | 24 |

---

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 2.6. EMISIONES                                         | 25 |
| 2.7. REDUCCIÓN DEL CONSUMO DE PETRÓLEO A NIVEL MUNDIAL | 26 |
| 2.7.1. El mercado de los vehículos eléctricos          | 26 |
| 2.7.2. Eficiencia y demanda de combustibles            | 27 |
| 2.8. CATÁLISIS                                         | 27 |
| 2.8.1. Catálisis homogénea                             | 28 |
| 2.8.2. Catálisis heterogénea                           | 29 |
| 2.8.3. Comparación entre diferentes tipos de catálisis | 30 |
| 2.9. GAS DE SÍNTESIS                                   | 32 |
| 2.10. PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS                    | 32 |
| 2.10.1. Reformado con vapor (RMV)                      | 33 |
| 2.10.2. Oxidación parcial                              | 34 |
| 2.10.3. Reformación autotérmica                        | 34 |
| 2.10.4. Reformado en seco del metano                   | 35 |
| 2.11. PROCESO FISCHER–TROPSCH                          | 36 |
| 2.12. CATALIZADORES PARA EL PROCESO FISCHER–TROPSCH    | 39 |
| 2.12.1. Catalizadores de Co                            | 40 |
| 2.12.2. Catalizadores de Fe                            | 41 |
| 2.13 REACTORES CATALÍTICOS                             | 41 |
| 2.13.1. Reactores tubulares                            | 43 |

## **CAPÍTULO 3**

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 3.1. SÍNTESIS DE LOS SOPORTES                      | 46 |
| 3.1.1. Síntesis de SBA-15                          | 46 |
| 3.2. IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA                | 46 |
| 3.3. ACTIVACIÓN CATALÍTICA                         | 48 |
| 3.4. EVALUACIÓN EN EL PROCESO FT                   | 48 |
| 3.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN                    | 51 |
| 3.5.1. Difracción de rayos X (XRD)                 | 51 |
| 3.5.2. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS) | 54 |

---

---

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5.3. Análisis BET o Fisisorción de N <sub>2</sub>                                | 54 |
| 3.5.4. Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -TPR) | 56 |
| 3.5.5. Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersa (WD-XRF)              | 57 |
| 3.5.6. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (F-TIR)                | 59 |
| 3.5.7. Espectroscopía de correlación de fotones                                    | 60 |
| 3.5.7.1. Preparación de la muestra de prueba                                       | 61 |
| 3.5.7.2. Límites de concentración                                                  | 62 |
| 3.5.7.3. Comprobaciones de la idoneidad de la concentración                        | 63 |
| 3.5.8. Cromatografía de gases                                                      | 63 |
| <br><b>CAPÍTULO 4</b>                                                              |    |
| 4.1. ANÁLISIS BET DE LOS SOPORTES                                                  | 66 |
| 4.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN SBA-15                                      | 67 |
| 4.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 68 |
| 4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS SOPORTES                                         | 69 |
| 4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA<br>DE FOURIER (F-TIR)               | 71 |
| 4.6. XRD DE CATALIZADORES FRESCOS                                                  | 73 |
| 4.7. ANÁLISIS H <sub>2</sub> - TPR                                                 | 75 |
| 4.8. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE LOS<br>CATALIZADORES FRESCOS             | 77 |
| 4.9. ANÁLISIS BET Y DLS DE LOS CATALIZADORES FRESCOS                               | 78 |
| 4.10. WD-XRF                                                                       | 80 |
| 4.11. EVALUACIÓN POR CROMATOGRFÍA DE GASES                                         | 81 |
| 4.11.1. Conversión catalítica de CO                                                | 84 |
| 4.11.2. Conversión catalítica de CO <sub>2</sub>                                   | 85 |
| 4.11.3. Conversión catalítica de H <sub>2</sub>                                    | 86 |
| 4.12. EVALUACIÓN CATALÍTICA POR ESPECTROSCOPIA F-TIR                               | 87 |
| 4.12.1. Catalizador SBA-15/Fe (S1)                                                 | 88 |

---

|                                                                       |                |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------|
| 4.12.2. Catalizador $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe (S2) | 89             |
| 4.12.3. Catalizador SBA-15/Co (S3)                                    | 90             |
| 4.12.4. Catalizador $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co (S4) | 92             |
| 4.13. COMPARACIÓN CATALÍTICA Fe vs Co                                 | 93             |
| 4.14. ANÁLISIS F-TIR DE LOS PRODUCTOS                                 | 94             |
| 4.15. MECANISMO DE REACCIÓN                                           | 95             |
| <br><b>CAPÍTULO 5</b>                                                 |                |
| 5.1. CONCLUSIONES                                                     | 98             |
| 5.2. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN                                 | 99             |
| 5.3. TRABAJOS A FUTURO                                                | 99             |
| <br><b>REFERENCIAS Y ANEXOS</b>                                       | <br><b>101</b> |

# ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

|                                                                                                              | <b>Página</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Tabla 1.1.</b> Antecedentes con los catalizadores y reactantes de esta investigación                      | 10            |
| <b>Tabla 2.1.</b> Métodos de producción de gas de síntesis                                                   | 33            |
| <b>Tabla 3.1.</b> Impregnación de la fase activa                                                             | 47            |
| <b>Tabla 4.1.</b> Análisis BET de los soportes                                                               | 66            |
| <b>Tabla 4.2.</b> Nomenclatura de los materiales usados                                                      | 67            |
| <b>Tabla 4.3.</b> Análisis BET y DLS de los catalizadores frescos.                                           | 78            |
| <b>Tabla 4.4.</b> Análisis elemental de los catalizadores sintetizados                                       | 80            |
| <b>Tabla 4.5.</b> Condiciones de Operación del cromatógrafo durante la reacción                              | 82            |
| <b>Tabla 4.6.</b> Condiciones de reacción                                                                    | 82            |
| <b>Tabla 4.7.</b> Mecanismo de Maitlis                                                                       | 96            |
| <b>Tabla 4.8.</b> Mecanismo de Gaube                                                                         | 96            |
| <br>                                                                                                         |               |
| <b>Figura 2.1.</b> Teoría del pico de Hubbert                                                                | 17            |
| <b>Figura 2.2.</b> Generación global de energía 2022                                                         | 18            |
| <b>Figura 2.3.</b> Consumo total nacional de energía 2022.                                                   | 21            |
| <b>Figura 2.4.</b> Diagramas esquemáticos de sección transversal de la roca fuente y<br>la roca impermeable. | 22            |
| <b>Figura 2.5.</b> Distribución de Anderson- Schulz-Flory (ASF).                                             | 38            |
| <b>Figura. 2.6.</b> Tipos de reactores tubulares                                                             | 43            |
| <b>Figura 3.1.</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental empleada en este trabajo.                | 45            |
| <b>Figura 3.2.</b> Diseño de sistema de reacción Fischer–Tropsch                                             | 49            |
| <b>Figura 3.3.</b> Método volumétrico Fisisorción de N <sub>2</sub>                                          | 55            |
| <b>Figura 3.4.</b> Esquema de operación de un cromatógrafo de gases                                          | 63            |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.1.</b> Isotherma de adsorción de SBA-15.                                                               | 67  |
| <b>Figura 4.2.</b> Isotherma de adsorción de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .                                  | 68  |
| <b>Figura 4.3.</b> Difractograma del soporte $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$                                    | 69  |
| <b>Figura 4.4.</b> Difractograma del soporte SBA-15 por SAXS                                                       | 70  |
| <b>Figura 4.5.</b> Espectro F-TIR del soporte SBA-15                                                               | 71  |
| <b>Figura 4.6.</b> Espectro F-TIR soporte $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$                                       | 72  |
| <b>Figura 4.7.</b> Difractogramas de los catalizadores frescos                                                     | 73  |
| <b>Figura 4.8.</b> Perfil de reducción los catalizadores estudiados                                                | 75  |
| <b>Figura 4.9.</b> Isotermas de adsorción desorción de los catalizadores frescos                                   | 77  |
| <b>Figura 4.10.</b> Conversión catalítica de CO en función del tiempo de reacción                                  | 84  |
| <b>Figura 4.11.</b> Conversión catalítica de $\text{CO}_2$ en función del tiempo de reacción                       | 85  |
| <b>Figura 4.12.</b> Conversión catalítica de $\text{H}_2$ en función del tiempo de reacción                        | 86  |
| <b>Figura 4.13.</b> Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S1                                     | 88  |
| <b>Figura 4.14.</b> Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S2                                     | 89  |
| <b>Figura 4.15.</b> Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S3                                     | 90  |
| <b>Figura 4.16.</b> Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S4                                     | 92  |
| <b>Figura 4.17.</b> Espectro F-TIR del líquido formado en la evaluación catalítica de los materiales a) S3, b) S4. | 94  |
| <b>Figura 4.18.</b> Conversión de CO vs presión de reacción.                                                       | 109 |
| <b>Figura 4.19.</b> Conversión de CO vs temperatura de reacción.                                                   | 110 |
| <b>Figura 4.20.</b> Sistema de reacción real utilizado                                                             | 113 |
| <b>Figura 4.21.</b> Productos líquidos obtenidos                                                                   | 113 |

# ***NOMENCLATURA***

| <b>Abreviatura</b>  | <b>Significado</b>                                                            |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| APS                 | Escenario de Compromisos Anunciados.                                          |
| ASF                 | Modelo de Anderson–Schulz–Flory.                                              |
| ATR                 | Reflectancia total atenuada.                                                  |
| BB                  | Billones de barriles.                                                         |
| BBL                 | Barriles.                                                                     |
| BET                 | Análisis de superficie y porosidad.                                           |
| BJH                 | Método Barrett–Joyner–Halenda.                                                |
| BTL                 | Biomasa a combustibles líquidos.                                              |
| CO/CO <sub>2</sub>  | Mezcla de monóxido y dióxido de carbono.                                      |
| CPO                 | oxidación parcial catalítica.                                                 |
| DLS                 | Dispersión de Luz Dinámica.                                                   |
| DME                 | Dimetil Éter.                                                                 |
| DRIFTS              | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa. |
| DRM                 | Reformado en Seco del Metano.                                                 |
| EDS                 | Espectroscopía de Rayos X Dispersiva en Energía.                              |
| FBR                 | Reactor de Lecho Fijo.                                                        |
| FID                 | Detector de Ionización de flama.                                              |
| F-TIR               | Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.                         |
| FTS                 | Síntesis Fischer–Tropsch.                                                     |
| GC                  | Cromatografía de gases                                                        |
| GEI                 | Gases de Efecto Invernadero.                                                  |
| GHSV                | Velocidad Espacial Horaria del Gas.                                           |
| H <sub>2</sub> -TPR | Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno.                             |
| INEGI               | Instituto Nacional de Estadística y Geografía.                                |

---

|        |                                                                |
|--------|----------------------------------------------------------------|
| MB/D   | Millones de barriles al día.                                   |
| NZE    | Escenario de Neutralidad en Emisiones.                         |
| OPEP+  | Organización de países exportadores de petróleo y sus aliados. |
| POX    | oxidación parcial no catalítica.                               |
| PSIG   | Libras por pulgada cuadrada manométricas.                      |
| RMV    | Reformado de metano con vapor.                                 |
| RWGS   | Reacción Inversa de Cambio de Agua-Gas.                        |
| SAXS   | Difracción de Rayos X de Ángulo Bajo.                          |
| SEM    | Microscopía Electrónica de Barrido.                            |
| SBA-15 | Santa Barbara Amorphous.                                       |
| SYNGAS | Gas de síntesis.                                               |
| STEPS  | Escenario de Políticas Establecidas.                           |
| TCD    | Detector de conductividad térmica.                             |
| TEP    | Toneladas de Equivalente de Petróleo.                          |
| TPH    | Hidrocarburos Totales del Petróleo.                            |
| UE     | Unión Europea.                                                 |
| VE     | Vehículos Eléctricos.                                          |
| WD-XRF | Fluorescencia de Rayos X de Longitud de Onda Dispersa.         |
| WGS    | Reacción de cambio de agua- gas.                               |
| WTI    | Petróleo crudo tipo Intermedio de Texas Occidental.            |
| XPS    | Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X.                  |
| XRD    | Difracción de Rayos X.                                         |

---

# ***CAPÍTULO 1***

## ***Introducción***

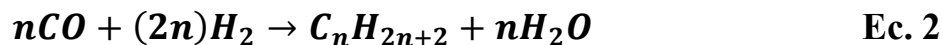
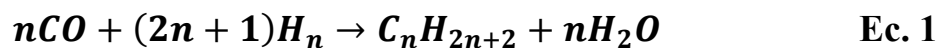
*“En este capítulo se presenta una visión general del contexto, la relevancia y los objetivos del presente trabajo, estableciendo las bases teóricas y científicas que sustentan esta investigación”.*

## 1.1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de energía y los problemas asociados con el uso de combustibles fósiles constituyen uno de los desafíos científicos y tecnológicos más importantes del siglo XXI. Este desafío está impulsado por el incremento constante de la población, lo que conlleva a satisfacer una constante creciente demanda energética de manera eficiente y sostenible. Además, la necesidad de una transición hacia energías limpias o renovables resulta esencial para mitigar los efectos negativos derivados del uso de fuentes fósiles, como el petróleo y el carbón. Entre estos efectos se destacan las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), que están relacionadas con el calentamiento global y diversos problemas medioambientales.

En particular, la producción y el uso de combustibles derivados del petróleo, como la gasolina y el diésel, representan actividades altamente contaminantes. A nivel global, el parque vehicular actual es de aproximadamente 1.42 mil millones de vehículos, y en México, el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) reportó un total de 55,167,421 automóviles hasta septiembre de 2023. Aunque los avances tecnológicos han permitido mejorar la eficiencia de los motores de combustión interna y reducir en parte las emisiones mediante catalizadores, el impacto ambiental de estos combustibles sigue siendo significativo.

Una alternativa prometedora para abordar estos problemas es el proceso Fischer–Tropsch (FT), el cual permite convertir gas de síntesis (*syngas*) —una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>)— en hidrocarburos líquidos, que luego pueden refinarse para producir combustibles como gasolina y diésel. A diferencia de los combustibles derivados del petróleo, los productos FT son libres de azufre, lo cual reduce significativamente las emisiones contaminantes. Este proceso es particularmente relevante, dado que la industria de refinación de petróleo es uno de los mayores emisores de GEI en el mundo. El proceso FT se basa en reacciones químicas que ocurren sobre catalizadores como hierro (Fe) y cobalto (Co). Las reacciones generales de este proceso (Ec. 1 y Ec. 2), que resultan en la formación de alcanos lineales y alquenos, se expresan como:



Si bien estas reacciones producen principalmente alcanos y alquenos, es posible obtener también compuestos oxigenados, como alcoholes, dependiendo de las condiciones de reacción y los catalizadores empleados. Los catalizadores más comunes en el proceso FT están basados en Co y Fe, los cuales suelen soportarse en materiales como SBA-15 y  $\gamma$ - $Al_2O_3$  debido a su alta área superficial y estructura mesoporosa, lo cual facilita la dispersión de la fase activa y mejora la actividad catalítica.

Sin embargo, uno de los principales desafíos del proceso de Fischer–Tropsch es la desactivación de los catalizadores, asociada a fenómenos como la sinterización y la formación de depósitos carbonosos. Con el fin de maximizar la eficiencia y prolongar la vida útil de los catalizadores. A diferencia de estudios previos, este proyecto propone el diseño y construcción de un sistema de reacción de baja presión que integra un generador directamente acoplado al reactor, lo que permite la producción in situ de una mezcla controlada de CO/CO<sub>2</sub> rica en CO<sub>2</sub>, la cual posteriormente se mezcla con H<sub>2</sub> para alimentar el proceso de Fischer–Tropsch. Dicha mezcla rica en CO<sub>2</sub> se obtiene mediante la oxidación parcial de grafito de grado reactivo.

En este sistema se evaluarán catalizadores de Fe y Co soportados sobre materiales mesoporosos, enfocándose en la producción de hidrocarburos y en la evaluación de la actividad catalítica, sin considerar el refinamiento posterior de los productos.

En los capítulos siguientes, se aborda una revisión de la demanda energética global y su relación con el uso de hidrocarburos, se exploran los diferentes métodos de producción de *syngas* y los tipos de catálisis aplicables al proceso FT, se describen los catalizadores y soportes utilizados en el proceso. Posteriormente, se detalla el desarrollo experimental de los catalizadores, así como los métodos de caracterización empleados para evaluar su desempeño en la síntesis de hidrocarburos a partir de *syngas*. Finalmente, se presentan los resultados experimentales y las conclusiones sobre el trabajo de investigación que se desarrolló.

## 1.2. ANTECEDENTES

Desde su descubrimiento en la década de 1920, la síntesis de Fischer–Tropsch (FTS) ha pasado por períodos de rápido desarrollo y períodos de inacción. Diez años después del descubrimiento de Fischer y Tropsch a mediados de la década de 1920, las empresas alemanas estaban construyendo plantas comerciales. Los alemanes detuvieron la construcción de nuevas plantas alrededor de 1940, pero las plantas existentes continuaron operando durante la Segunda Guerra Mundial y se llevaron a cabo extensos programas de investigación durante el período de guerra [1]. Actualmente, el proceso Fischer–Tropsch vuelve a sonar como una alternativa a las estrategias de mitigación de los gases de efecto invernadero, ya que presenta una alternativa sustentable a la producción de hidrocarburos a partir de *syngas* obtenido por métodos que involucran  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  como sus principales reactantes.

### 1.2.1. Proceso Fischer–Tropsch

A continuación, se presentan algunos antecedentes relevantes sobre la reacción Fischer–Tropsch (FTS). Desde hace muchos años, se sabe que el cobalto, el hierro, el níquel y el rutenio son catalíticamente activos en la reacción FTS [2]–[4]. Sin embargo, el níquel es altamente selectivo hacia la formación de metano [5], mientras que el rutenio, aunque muy activo, es un metal escaso y costoso [6]. Por esta razón, la reacción FTS se lleva a cabo principalmente con catalizadores heterogéneos a base de cobalto o hierro, los cuales se emplean comercialmente debido a su alta actividad y estabilidad [7].

En 2022, Toncon- Leal et al. sintetizaron catalizadores de hierro, cobalto y bimetálicos a partir de sus soluciones catiónicas y se impregnaron sobre un soporte de sílice mesoporosa (es decir, SBA-15) para estudiar su comportamiento en la hidrogenación catalítica de CO (Síntesis de Fischer–Tropsch). En su investigación, las isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K mostraron que la estructura mesoporosa permaneció sin cambios después de la impregnación del metal; sin embargo, las propiedades texturales generales de los materiales impregnados disminuyeron. Las imágenes SEM no mostraron la presencia de depósitos metálicos en la superficie del soporte; sin embargo, tanto el análisis EDS como el XRF indicaron la presencia de hierro y cobalto.

Tanto XPS como TPR identificaron la hematita y el óxido de cobalto como los principales componentes de los catalizadores. En la Síntesis de Fischer–Tropsch, los catalizadores bimetalicos presentaron mayor actividad que los catalizadores monometalicos.

Los dos catalizadores bimetalicos presentaron una disminuci3n en la selectividad al metano y una alta producci3n de gasolina y cadenas hidrocarbonadas mayores que el decano [2].

Por otra parte, en 2014, Nattawut Osakoo et. al. investigaron la influencia de la morfologí del soporte y el promotor de paladio (Pd) en las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico de Co/SBA-15 en la síntesis de Fischer–Tropsch (FTS). SBA-15(M) de una síntesis hidrotermal con adici3n de decano tení un tamaño de partícula más pequeño, un tamaño de poro más grande y una longitud de cavidad más corta, lo que mejoró la dispersi3n de los óxidos de cobalto, facilitó la difusi3n de los reactivos y mejoró el rendimiento del FTS. 10Co/SBA15(M) proporcionó las conversiones más altas y constantes de CO y H<sub>2</sub> con el mayor rendimiento de productos C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>. La adici3n de Pd mejoró la reducci3n de óxidos de cobalto, pero produjo más metano y parafinas ligeras.

En las pruebas catalíticas para la síntesis de Fischer–Tropsch, las conversiones de CO y H<sub>2</sub> en el catalizador de Co/SBA-15(M) fueron más altas y más estables que las de Co/SBA-15, probablemente debido a la facilidad de difusi3n de los reactivos a y de los sitios activos. La adici3n de Pd mejoró la reducci3n de óxidos de cobalto y cambi3n la actividad de FTS. Los catalizadores bimetalicos dieron menor conversi3n de CO, formaci3n de olefinas y probabilidad de crecimiento de cadena, pero mayor alcohol, parafinas ligeras y selectividad C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> que los monometalicos. Sin embargo, el mayor rendimiento de productos C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> se obtuvo con 10Co/SBA-15(M) [3].

En 2008, Qin Cai et. al. Evaluaron catalizadores de Co/SBA-15 promovidos por Ru. Los materiales se prepararon mediante impregnaci3n húmeda incipiente y se caracterizaron por XRD, H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-TPD, titulaci3n de O<sub>2</sub> y DRIFTS. La actividad catalítica del material para la síntesis de Fischer–Tropsch se investigó en un reactor de lecho fijo (FBR). Su reducibilidad, capacidad de adsorci3n de CO, actividad de síntesis de Fischer–Tropsch y selectividad de hidrocarburos C<sup>5+</sup> aumentaron con el aumento de la carga de Ru. Los aumentos en la actividad y la selectividad se atribuyeron al mayor número de sitios activos como resultado de la mayor reducibilidad, así como al efecto sinérgico de Ru y Co.

### 1.2.2. Proceso Fischer–Tropsch con mezcla de *Syngas*-CO<sub>2</sub>

A continuación, se presentan una serie de trabajos relevantes los cuales analizan la posibilidad de utilizar CO<sub>2</sub> en la síntesis de hidrocarburos a través de la tecnología Fischer–Tropsch (FTS), en ellos se examina el impacto del CO<sub>2</sub> en reacciones FTS con *syngas* rico en CO<sub>2</sub>. En los trabajos presentados, se destaca que la reacción de cambio de agua-gas (WGS) puede ajustar la relación H<sub>2</sub>/CO al nivel óptimo para la síntesis de hidrocarburos.

Los catalizadores activos en la reacción WGS no afectan significativamente la distribución de productos, mientras que aquellos con baja actividad en la WGS tienden a generar más metano[4]. Se señala que el CO<sub>2</sub> puede reducir la formación de CO<sub>2</sub> durante la FTS, lo que mejora la selectividad hacia hidrocarburos C<sup>5+</sup> y olefinas en los productos [4]. En conjunto, este enfoque plantea oportunidades para una mayor utilización de CO<sub>2</sub> en la producción de hidrocarburos, lo que podría tener implicaciones importantes para el desarrollo sostenible y económico en la industria energética.

Guilera et. al. en 2021, evaluaron el papel de los lantánidos como promotores en catalizadores a base de cobalto para la síntesis de Fischer–Tropsch en mezclas de *syngas* derivadas de biomasa relevantes. En su investigación, impregnaron cerio, lantano y una combinación de ambos en un microcatalizador de cobalto industrial. La incorporación de lantánidos no tuvo un impacto significativo en la morfología del catalizador, aunque redujo la superficie de cobalto disponible[5].

Sus pruebas catalíticas revelaron que tanto la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación como los lantánidos en el catalizador condujeron a resultados similares: una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga, a expensas de la reactividad. Los experimentos de reacción se alinearon bien con las mediciones in-situ de DRIFTS, que evidenciaron la modificación del mecanismo de reacción inicial, la conversión de CO<sub>2</sub> y la presencia de coberturas de CO-cobalto más bajas. Este trabajo informa de dos hallazgos relevantes para el desarrollo de la síntesis de Fischer–Tropsch. En primer lugar, la presencia de CO<sub>2</sub> es beneficiosa para la producción de hidrocarburos de cadena larga. En segundo lugar, la incorporación de lantánidos aumenta la producción de fracciones de gasolina, queroseno y diésel [5].

En 2017 Sirikulbodee et. al. realizaron una investigación en la cual se enfocaron en el rendimiento catalítico de un catalizador a base de hierro en la Síntesis de Fischer–Tropsch (FTS) utilizando *syngas* que contenía  $\text{CO}_2$ . Sintetizaron los catalizadores mediante el método de impregnación húmeda incipiente de sílice con una solución de nitrato de hierro, seguido de una calcinación en aire. Durante el desarrollo de su investigación, llevaron a cabo pruebas de propiedades físicas y químicas del catalizador a base de hierro utilizando adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , TPR de  $\text{H}_2$ , TPR de  $\text{CO}$  y TPH. Los catalizadores se probaron en condiciones de Fischer–Tropsch ( $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $\text{GHSV} = 300 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 0.5$ )[6].

Los resultados mostraron que el catalizador a base de hierro activado por  $\text{CO}$  es más activo para la hidrogenación que el catalizador activado por  $\text{H}_2$ . La activación del catalizador a base de hierro por  $\text{CO}$  forma carburo de hierro combinado con óxido de hierro que se reduce parcialmente. Por otro lado, se esperaría que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (óxido de hierro parcialmente reducido) esté presente en el catalizador a base de hierro tratado previamente con  $\text{CO}$ . Esta fase de óxido permite la conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  a través de la reacción inversa de cambio de agua-gas (RWGS). Por lo tanto, el catalizador a base de hierro activado por  $\text{CO}$  es un candidato para la FTS utilizando *syngas* que contiene  $\text{CO}_2$ . El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mejora la actividad de RWGS, mientras que el carburo de hierro es efectivo para la hidrogenación. Las diferentes distribuciones de productos en mezclas de  $\text{H}_2$ - $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  se deben a las diferentes vías de reacción de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . La clave de la vía de reacción es el sitio activo generado a partir del método de tratamiento previo [6].

Yao et. al. en 2012, realizaron una investigación en la cual evaluaron el proceso Fischer–Tropsch (FTS) utilizando mezclas de *syngas*  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  sobre catalizadores a base de cobalto y hierro en un reactor de lecho fijo. Encontraron que, los flujos ricos en  $\text{CO}_2$  generan productos que consisten principalmente en hidrocarburos ligeros con una mayor proporción molar de parafinas a olefinas (P/O), mientras que los flujos ricos en  $\text{CO}$  desplazan la composición del producto hacia un tipo de producto FT con una mayor selectividad de productos de olefinas, tanto sobre catalizadores a base de hierro como de cobalto.

Aunque la relación P/O en el proceso FTS depende en gran medida de las condiciones de operación, la evidencia experimental muestra que la relación lineal entre  $P_{(n+1)}/O_{(n+1)}$  y  $P_{(n)}/O_{(n)}$  se mantiene constante en un gran número de experimentos, independientemente del tipo de reactor, la composición del *syngas*, las condiciones de reacción y el tipo de catalizador [7].

En octubre de 2024 Grainca y colaboradores reportaron el desarrollo de nano-hidrotalcitas basadas en hierro como una nueva clase de catalizadores para la reacción de Fischer–Tropsch, con énfasis en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Estos materiales fueron sintetizados mediante métodos ambientalmente amigables, como la coprecipitación asistida por ultrasonido y la síntesis mecanoquímica libre de solventes, los cuales permiten reducir el consumo energético y los tiempos de preparación[8].

Los catalizadores mostraron conversiones satisfactorias de CO y  $\text{CO}_2$ , así como una selectividad favorable hacia hidrocarburos de mayor peso molecular. En particular, los materiales preparados por ultrasonido presentaron una actividad catalítica aproximadamente 10 % superior bajo ciertas condiciones de reacción, lo que evidencia la influencia del método de síntesis en el desempeño catalítico. La caracterización fisicoquímica mediante técnicas como XRD, BET, TPR, FTIR y microscopías electrónicas permitió correlacionar sus propiedades estructurales y redox con la actividad y distribución de productos[8].

La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para la producción de hidrocarburos líquidos se perfila como una estrategia prometedora para la descarbonización del sector aeronáutico. Este proceso puede llevarse a cabo mediante catálisis en tándem, principalmente a través de dos rutas: la reacción de Fischer–Tropsch a partir de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ -FTS) y la vía metanol ( $\text{CO}_2$ -MeOH), siendo la ruta predominante fuertemente dependiente del material catalítico empleado[9].

En un artículo de revisión publicado por Marinho et al. en 2022 se enfocan en el estado del arte de la hidrogenación directa de  $\text{CO}_2$  para la producción de hidrocarburos líquidos en su revisión, encontraron que estudios recientes han analizado de manera sistemática el efecto de dopantes metálicos y promotores sobre el desempeño catalítico, así como la evolución de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Asimismo, se han reportado avances significativos en modelos cinéticos y mecanísticos, junto con el desarrollo de tecnologías de reactor y aplicaciones a escala mundial. A partir del análisis comparativo de un amplio conjunto de datos experimentales, se ha concluido que, en el estado actual de desarrollo, la ruta  $\text{CO}_2$ -FTS resulta más adecuada para la producción de hidrocarburos de cadena larga, al presentar mayores selectividades hacia hidrocarburos líquidos a elevadas conversiones de  $\text{CO}_2$ [9].

En junio de 2025 Bepari y colaboradores, reportaron el uso de un catalizador bimetálico Co–Ru soportado en KIT-6, sintetizado mediante un método hidrotermal *one-pot*, para la reacción Fischer–Tropsch utilizando gas de síntesis con alto contenido de CO<sub>2</sub>. El catalizador conservó la estructura mesoporosa ordenada del soporte, además de que presentó elevada área superficial y buena reducibilidad de las fases metálicas, lo que favoreció su desempeño catalítico[10].

El catalizador evaluado en un microreactor de microcanales a presión moderada mostró que la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura, mientras que altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación afectan la conversión de CO. No obstante, el catalizador Co–Ru–KIT-6 exhibió alta actividad y selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga, incluso en mezclas de gas de síntesis ricas en CO<sub>2</sub>, evidenciando su potencial para procesos Fischer–Tropsch modificados orientados a la producción de hidrocarburos líquidos[10].

En enero de 2025, Chen y colaboradores analizaron las limitaciones termodinámicas del sistema CO<sub>2</sub>-FTS y el efecto de la conversión de CO<sub>2</sub> y del tamaño de nanopartícula de Fe en catalizadores soportados en carbono inerte, con el fin de minimizar efectos de interacción metal-soporte. Bajo condiciones de reacción típicas (300 °C, 11 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 3/1/1), observaron que a conversiones de CO<sub>2</sub> inferiores al equilibrio de RWGS (~23 %) esta reacción domina el proceso, mientras que, a conversiones mayores, hasta el umbral de CO<sub>2</sub>-FTS (~42 %), la reacción Fischer–Tropsch se vuelve predominante[11].

Asimismo, se reportó una relación no lineal entre la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad a CO, así como un efecto significativo del tamaño de partícula de Fe. Catalizadores con nanopartículas de aproximadamente 8 nm mostraron mayor actividad, mayor grado de carburización y una selectividad superior hacia hidrocarburos de cadena larga en comparación con partículas más pequeñas, lo que resalta la importancia del control estructural en el diseño de catalizadores Fe-promovidos para CO<sub>2</sub>-FTS[11].

A continuación, se presentan algunos trabajos relacionados con el presente trabajo de investigación.

**Tabla 1.1.** Antecedentes con los catalizadores y reactantes de esta investigación.

| Artículo                                                                                                                                                                      | Año  | Catalizador                         | Alimentación  | Referencia |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------|---------------|------------|
| Síntesis de Fischer–Tropsch utilizando mezclas de gas de síntesis $H_2/CO/CO_2$ sobre un catalizador de cobalto.                                                              | 2010 | Co                                  |               | [12]       |
| Síntesis de Fischer–Tropsch utilizando mezclas de gas de síntesis $H_2/CO/CO_2$ sobre un catalizador de hierro.                                                               | 2011 | Fe                                  |               | [13]       |
| Síntesis de Fischer–Tropsch utilizando mezclas de gas de síntesis $H_2/CO/CO_2$ : comparación de las relaciones parafina/olefina en catalizadores a base de hierro y cobalto. | 2012 | Fe/Co                               |               | [7]        |
| Catalizadores de Fischer–Tropsch a base de hierro altamente selectivos activados con gas de síntesis que contiene $CO_2$ .                                                    | 2014 | Fe                                  | $H_2/CO/CO_2$ | [14]       |
| Desempeño catalítico de un catalizador a base de hierro en la síntesis de Fischer–Tropsch utilizando gas de síntesis que contiene $CO_2$ .                                    | 2017 | Fe                                  |               | [15]       |
| Catalizador KCuFe soportado en alúmina mesoporosa y alúmina- titania para la síntesis de Fischer–Tropsch: efectos del $CO_2$ y $CH_4$ presentes en el gas de síntesis.        | 2017 | KCuFe soportado en Alúmina- Titania |               | [16]       |
| Estado del arte de la hidrogenación directa de $CO_2$ a hidrocarburos líquidos: análisis de las rutas de Fischer–Tropsch y mediadas por metanol.                              | 2022 | Artículo review                     |               | [9]        |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |      |                      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------|------|
| Síntesis sonoquímica y mecanoquímica de nano-hidrotalcitas a base de hierro promovidas con Cu y K como catalizadores para la síntesis Fischer–Tropsch a partir de CO y CO <sub>2</sub> .                                                        | 2024 | MgFeCu hidrotalcitas | [8]  |
| Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores Co/Fe soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SBA-15 para su desempeño catalítico en la reacción de Fischer–Tropsch alimentada con gas de síntesis y CO <sub>2</sub> . | 2024 | Fe/Co                | [17] |
| Síntesis de Fischer–Tropsch a partir de gas de síntesis rico en CO <sub>2</sub> utilizando un catalizador CoRu-KIT-6 en un micro reactor de micro canales de acero inoxidable (SS) impreso en 3D.                                               | 2025 | CoRu- KIT-6          | [10] |
| Valorización del gas de cola para la obtención superior de hidrocarburos en la síntesis de Fischer–Tropsch basada en CO <sub>2</sub> .                                                                                                          | 2025 | KFeZn                | [11] |

### 1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La síntesis de Fischer–Tropsch ha vuelto a llamar la atención de los investigadores porque presenta una alternativa a la producción de hidrocarburos superiores ya que exhibe ventajas económicas de producción en comparación con las técnicas convencionales a partir de combustibles fósiles. La variación en los precios internacionales del petróleo, junto con las políticas ambientales vigentes para la reducción de las emisiones de GEI, han favorecido el interés en la síntesis Fischer–Tropsch, ya que, la materia prima (gas de síntesis) puede ser obtenida a través de procesos donde se aprovechan los recursos renovables (biomasa).

Sin embargo, a pesar de ser un proceso ya estudiado desde hace muchos años, también presenta ciertos problemas, ya que, al ser una reacción catalítica, necesita un catalizador para que la reacción pueda llevarse a cabo, esto trae consigo adversidades como la desactivación del catalizador, muchos procesos diferentes interactúan simultáneamente, de los cuales la sinterización la re-oxidación, reacciones de soporte de metal, y deposición de carbono son solo algunos ejemplos, además es un proceso que puede ocurrir bajo 2 condiciones distintas, altas presiones y bajas temperaturas o presiones bajas y temperaturas altas.

La síntesis de Fischer–Tropsch puede presentar algunos problemas, pero es una ruta viable para lograr la síntesis de gasolinas o diésel completamente provenientes de fuentes renovables de energía, lo cual conlleva a una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero. Es por ello que los trabajos se centran en el desarrollo y la optimización de los procesos y catalizadores para la síntesis Fischer–Tropsch para aumentar la actividad catalítica sin comprometer su tiempo de vida.

### 1.4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

- ¿Es posible llevar a cabo la reacción FT en un sistema alimentado por  $H_2$  reactivo y una mezcla de  $CO/CO_2$  generado por oxidación parcial de grafito?
- ¿La adición de  $CO_2$  al gas de síntesis aumentará la eficiencia de catalizadores Fe-Co soportados sobre materiales mesoporosos?
- ¿El SBA-15 y  $\gamma-Al_2O_3$  juegan un papel en la conversión catalítica de la mezcla  $CO/H_2/CO_2$ ?

## **1.5. OBJETIVOS**

### **1.5.1.Objetivo general**

Desarrollar, sintetizar y caracterizar catalizadores de hierro (Fe) y cobalto (Co) soportados en óxidos mesoporosos, con el propósito de evaluar su desempeño en el proceso Fischer–Tropsch a baja presión, empleando una mezcla de gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) junto con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) generado a partir de la oxidación parcial de grafito, con el fin de convertir dicha mezcla gaseosa en hidrocarburos de bajo peso molecular. Explorando alternativas para producir combustibles más limpios y reducir la dependencia de fuentes fósiles.

### **1.5.2.Objetivos específicos**

- Revisar y definir los mecanismos de reacción presentes en el proceso Fischer–Tropsch y realizar el estudio termodinámico de las reacciones involucradas.
- Sintetizar los materiales utilizados como soportes en los catalizadores de Co y Fe y caracterizar por técnicas como XRD, Área BET, SAXS, DLS.
- Impregnar en los soportes sintetizados la fase activa por el método de impregnación húmeda incipiente, activación de los catalizadores por el proceso de reducción, y caracterización por técnicas como XRD, WD- XRF,  $H_2$ - TPR, F- TIR.
- Evaluar la actividad de los catalizadores por cromatografía de gases en el proceso Fischer–Tropsch.

## 1.6. JUSTIFICACIÓN

Los logros tecnológicos en la conversión de gas de síntesis en combustibles limpios como el diésel a través de rutas avanzadas de FTS han atraído intereses de aplicación industrial en el contexto del precio inestable del petróleo que ha impuesto preocupaciones sensibles para muchos países. Actualmente la producción de combustibles líquidos se basa predominantemente en el petróleo alrededor del mundo.

Las estrictas regulaciones ambientales han empujado a las refinerías convencionales a utilizar tecnologías de hidrogenación profunda más costosas para eliminar las impurezas que causan la contaminación ambiental en el aceite crudo y para mejorar la calidad del combustible, especialmente de los combustibles diésel, que se ha combinado con éxito con la tecnología moderna de motores diésel, obteniendo beneficios tanto de la alta eficiencia energética como de los efectos ambientales mejorados como se practica en los países de Europa occidental en las últimas décadas.

Sin embargo, el desarrollo sostenible del marco actual de suministro de combustible se ha visto amenazado en gran medida por el agotamiento del petróleo crudo. Bajo este contexto, la producción de gas de síntesis a partir de gas natural, carbón y biomasa y la conversión de gas de síntesis en combustibles / productos químicos de alta calidad a través de FTS se vuelven cada vez más de interés.

## 1.7. HIPÓTESIS

La reacción Fischer–Tropsch operada con una mezcla de gas de síntesis rica en  $\text{CO}_2$  generada mediante la oxidación parcial del grafito presentará conversiones significativas de CO y  $\text{CO}_2$ , donde la presencia de  $\text{CO}_2$  favorecerá indirectamente la disponibilidad de CO a través de reacciones secundarias. Asimismo, se plantea que la naturaleza del soporte catalítico (SBA-15 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), particularmente sus propiedades texturales y estructurales, influirá de manera determinante en la conversión del gas de alimentación y en la formación de hidrocarburos, al modificar la dispersión de la fase metálica, la accesibilidad a los sitios activos y los fenómenos de transferencia de masa, lo que se reflejará en diferencias en el comportamiento catalítico entre sistemas basados en Fe y Co.

# ***CAPÍTULO 2***

## ***Revisión literaria***

*“Este capítulo aborda la revisión de la literatura relevante, proporcionando un análisis de los estudios previos y el estado del arte en el área de investigación, con el propósito de identificar avances, desafíos y oportunidades relacionados con el tema.”*

## 2.1. DEMANDA MUNDIAL DE ENERGÍA

Desde el inicio del siglo XIX, la biomasa tradicional era prácticamente la única fuente de energía utilizada, con una mínima contribución del carbón.

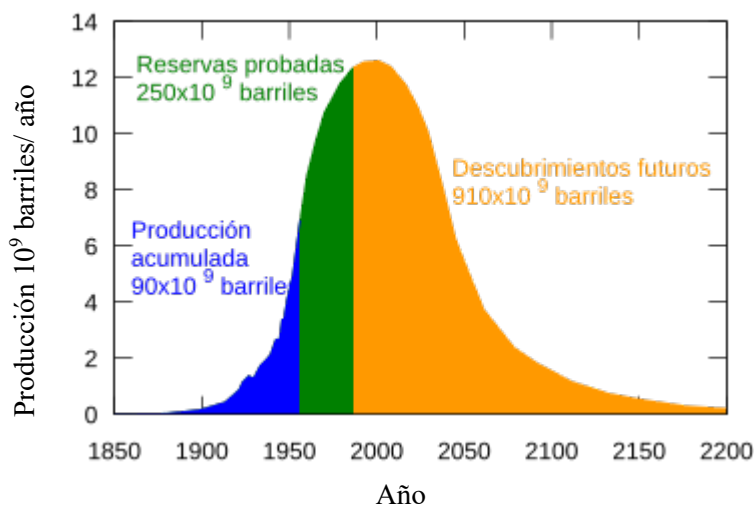
Aunque el carbón ya se conocía desde siglos atrás y se utilizaba de manera limitada, su importancia no se estableció hasta la Primera Revolución Industrial a mediados del siglo XVIII. A lo largo del siglo XIX, el consumo de carbón siguió en aumento. Después de casi un siglo de predominio de la biomasa tradicional y el carbón, surgieron nuevas fuentes de energía, como el petróleo (descubierto en América en 1859), el gas natural y la energía hidroeléctrica, como fuentes de energía significativas a nivel mundial a principios del siglo XX. Es importante tener en cuenta que diferentes países o regiones podrían haber tenido mezclas energéticas históricas distintas[18].

Durante el siglo XX, el carbón mantuvo su dominio, mientras que la energía generada a partir del petróleo y el gas natural experimentó un aumento constante. A mediados de siglo, la tecnología nuclear avanzó y se convirtió en una nueva forma prometedora de energía. Los avances sostenidos en la proporción global de la energía provinieron principalmente de la energía hidroeléctrica y, sorprendentemente, del carbón. Las fuentes de energía renovable, excepto la hidroeléctrica, eólica y solar principalmente, comenzaron a aparecer en la composición del consumo de energía global durante la segunda mitad del siglo XX y continuaron experimentando un aumento constante en el siglo XXI[18].

En 2021, aproximadamente el 80% del consumo total de energía y el 61% de la electricidad global provinieron de combustibles fósiles. Estos combustibles son indispensables para el transporte en todo el mundo, ya que el petróleo, principalmente, se quema en motores de combustión interna para alimentar vehículos, autobuses, trenes, aviones y barcos. Además, el carbón, utilizado en plantas de energía térmica, suministra la mayor parte de la electricidad utilizada en hogares, empresas e industrias, y también se emplea en el transporte de trenes o para cargar baterías en vehículos eléctricos. Mientras tanto, el gas natural se utiliza principalmente para proporcionar calor en los hogares, aunque también se utiliza en la generación de electricidad, el transporte y la manufactura[18].

Estos combustibles fósiles se formaron a lo largo de cientos de miles de años a partir de la descomposición de materia orgánica bajo condiciones de calor y presión en la corteza terrestre, produciendo sólidos (carbón), líquidos (petróleo) y gases (gas natural) con un alto valor energético. Sin embargo, este proceso de formación es extremadamente lento, con una velocidad de producción mucho menor que la tasa actual de extracción y consumo[18].

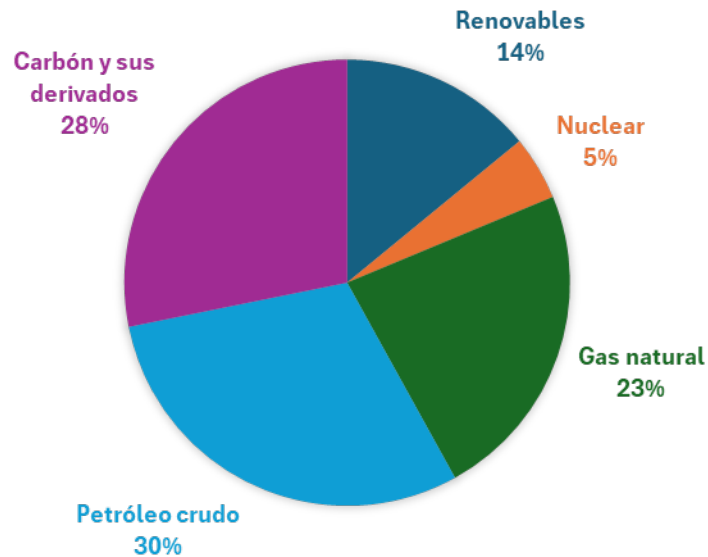
Por lo tanto, estamos utilizando reservas de combustibles fósiles que se crearon hace miles, incluso millones de años, y eventualmente estas reservas se agotarán. Se han realizado numerosas predicciones sobre cuándo se agotarán estos recursos, basadas en modelos históricos como la Curva de Hubbert figura 2.1, que sugiere que, una vez alcanzado un pico de producción de petróleo en una región determinada, todas las reservas conocidas han sido descubiertas y su explotación disminuirá hasta agotarse por completo. Esto subraya la conclusión crucial de que las reservas de petróleo y otros combustibles fósiles en la Tierra son finitas, y nuestro consumo continuo conducirá a su agotamiento[18].



**Figura 2.1.** Teoría del pico de Hubbert.

Para evaluar la disponibilidad futura de los combustibles fósiles, se utiliza la relación reservas-producción (R/P), que indica cuántos años una fuente puede seguir siendo explotada a una tasa de producción constante. Observando las R/P, se proyecta que el petróleo se agotará en las próximas décadas, seguido por el gas natural, mientras que el carbón podría continuar siendo una fuente de energía durante al menos un par de siglos.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que estas proyecciones pueden variar según la región y el campo petrolífero, pero el hecho fundamental sigue siendo el mismo: los combustibles fósiles son recursos finitos y su agotamiento es inevitable. En consecuencia, se espera que el costo de su extracción aumente con el tiempo, lo que eventualmente hará que las fuentes de energía renovable, como la eólica, la hidroeléctrica, la solar y la biomasa, sean más económicas y viables[18].



**Figura 2.2.** Generación global de energía 2022[19].

La energía en general se utiliza en forma de calor o electricidad, y el panorama cambia cuando hablamos en términos de contribución de electricidad global producida. En la figura 2.2 podemos apreciar la generación global de energía en 2022 y, aunque el petróleo es la principal fuente de energía para el transporte y alimenta los motores de combustión interna, su impacto en la producción de electricidad es mínimo, representando solo el 3%. En contraste, el carbón, cuando se quema en las estaciones de energía térmica, emerge como el mayor contribuyente a la generación de electricidad a nivel mundial. A este le siguen el gas natural, también utilizado en estaciones de energía térmica, la energía hidroeléctrica y la energía nuclear.

Los estudios sobre el futuro de los suministros energéticos mundiales apuntan al dominio continuo de los combustibles fósiles hasta bien entrado este siglo. En World Energy Outlook 2012, la Agencia Internacional de Energía presentó tres escenarios con proyecciones energéticas al 2035:

el Escenario de Políticas Actuales, el Escenario de Nuevas Políticas y el Escenario 450.

- El Escenario de Políticas Actuales asume que no hay cambios en las políticas y medidas gubernamentales, es decir, el escenario de “negocios como siempre”;
- El escenario de nuevas políticas asume que se han introducido nuevas medidas para implementar compromisos políticos amplios, incluyendo compromisos nacionales para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y, en algunos países, planes para eliminar gradualmente los subsidios a la energía de combustibles fósiles;
- El escenario 450 está destinado a limitar el aumento de la temperatura global futura a 2 grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), que asume que las concentraciones de GEI se pueden estabilizar en la atmósfera a un nivel de 450 partes por millón de  $\text{CO}_2$  equivalente ( $\text{ppm CO}_2 - \text{eq}$ ) [20].

Se prevé que la demanda mundial de energía aumente en los tres escenarios hasta 2035 aunque, en el escenario 450, la demanda mundial de energía primaria aumentaría más lentamente, alcanzando 14,870 millones de toneladas de equivalente de petróleo (TEP), que es solo una parte (20%) por encima del nivel actual. A pesar de una fuerte caída en 2009, resultado directo de la crisis económica mundial, la demanda de energía seguirá aumentando, promediando un 76% proyectado en los Escenarios de políticas actuales y un 1,10% anual en el Escenario 450 de 2010-2035 [20].

Incluso en el Escenario de Nuevas Políticas, los combustibles fósiles siguen siendo el contribuyente dominante al crecimiento de la demanda de energía, proporcionando aproximadamente el 59% de la demanda incremental durante el período. Sin embargo, su participación en la demanda mundial de energía disminuye ligeramente del 81% al 75%. El petróleo sigue siendo el combustible más grande, aunque su participación en el total cae del 32% al 27%.

El gas muestra el mayor aumento, aumentando en aproximadamente un 50% [20]. Los tres escenarios explorados en el informe Mundial de la Energía (World Energy Outlook) 2022 se diferencian principalmente por las suposiciones realizadas sobre las políticas gubernamentales:

- Escenario de Políticas Establecidas (STEPS): Este escenario muestra la trayectoria implícita en la configuración actual de las políticas.
- Escenario de Compromisos Anunciados (APS): En este escenario, se asume que se

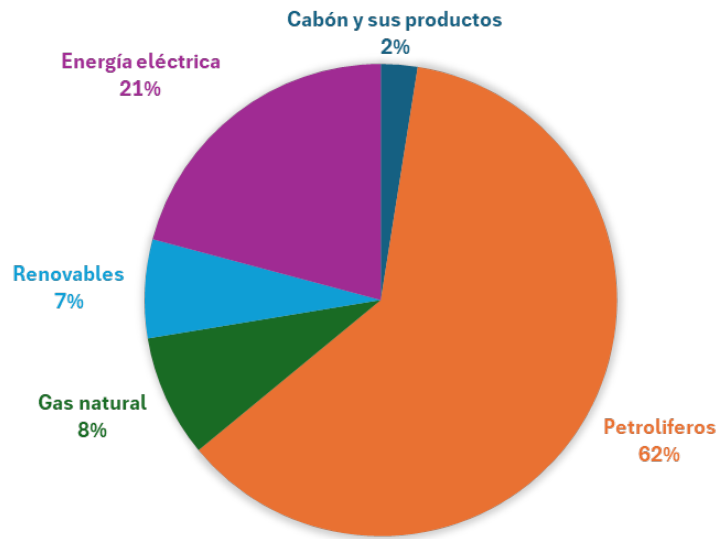
cumplen a tiempo y en su totalidad todos los objetivos aspiracionales anunciados por los gobiernos, incluyendo sus objetivos a largo plazo de cero emisiones netas y acceso a la energía.

- Escenario de Neutralidad en Emisiones para 2050 (NZE): Este escenario traza un camino para lograr una estabilización de 1.5 °C en el aumento de las temperaturas promedio globales, junto con el acceso universal a la energía moderna para 2030.

De acuerdo a este informe, la demanda de petróleo está programada para aumentar un 0.8% por año en esta década en el escenario STEPS (Stated Policies Scenario), pero la adopción de vehículos eléctricos (EVs, por sus siglas en inglés) hace que la demanda de petróleo alcance su punto máximo alrededor de 103 millones de barriles por día (mb/d) a mediados de la década de 2030, ya que la disminución de la demanda en las economías avanzadas supera el crecimiento continuo de la demanda en las economías emergentes y en desarrollo.

En el escenario APS (Announced Pledges Scenario), la demanda de petróleo alcanza su punto máximo a mediados de la década de 2020 a medida que aumentan las ventas de vehículos eléctricos de pasajeros, reflejando los objetivos nacionales y corporativos, con los precios actuales del petróleo y el apoyo político que aumenta el interés de los consumidores en vehículos totalmente eléctricos o híbridos enchufables. Los vehículos eléctricos representan el 20% de las ventas globales de automóviles para 2025, frente al 9% actual. En el Escenario de Neutralidad en Emisiones (NZE), la demanda de petróleo disminuye a 75 mb/d en 2030, ya que el sector de transporte por carretera experimenta una rápida electrificación, y los automóviles eléctricos representan el 60% de las ventas globales de automóviles para 2030 [21].

De acuerdo con los datos presentados en la última edición del Balance Nacional de Energía de la SENER, para el año 2022 en la Figura 2.3 se muestra que el consumo de energía final a nivel mundial alcanzó un valor de 421,857.41 PJ. Tanto el consumo energético global como el nacional mantienen una fuerte dependencia de los petrolíferos, aunque en distinta magnitud: a nivel mundial, estos combustibles representan el 39.85% del consumo final, mientras que en México su participación se eleva a 61.53%.

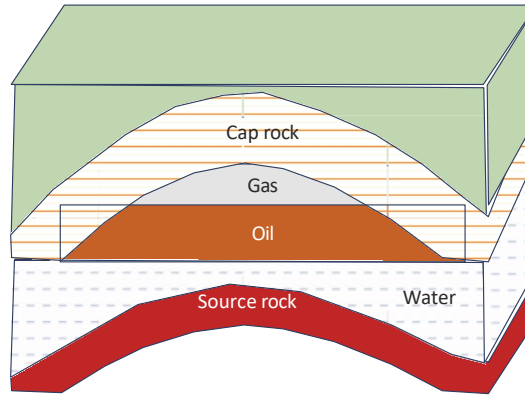


**Figura 2.3.** Consumo total nacional de energía 2022[19].

En segundo lugar, se encuentra la energía eléctrica, con una participación muy similar en ambos contextos: 20.96% a nivel mundial y 20.85% a nivel nacional. Le sigue el gas natural, que aporta 16.77% del consumo final global y 8.37% del nacional. Las energías renovables muestran una contribución de 13.57% en la matriz mundial y 6.75% en la mexicana. Finalmente, el carbón y sus derivados cierran ambas matrices con una participación de 8.85% a nivel global y 2.50% en el ámbito nacional[19].

## 2.2. PETRÓLEO E HIDROCARBUROS

El petróleo crudo, también conocido como petróleo (que deriva de "aceite de roca"), es un combustible fósil compuesto por una mezcla de hidrocarburos que se origina a partir de los restos de animales y plantas marinas. Este material orgánico estuvo enterrado bajo capas de roca, limo y arena durante millones de años, sometido a condiciones de calor y presión que, aunque lentas, dieron lugar a su transformación en el petróleo que utilizamos hoy en día. El petróleo se encuentra en la roca del reservorio y está cubierto por una roca impermeable. La extracción se realiza perforando a través de esta roca impermeable (Figura 2.4)[18].



**Figura 2.4.** Diagramas esquemáticos de sección transversal de la roca fuente y la roca impermeable[18].

El petróleo crudo contiene una variedad de hidrocarburos y debe ser refinado mediante la separación de diferentes fracciones basadas en sus puntos de ebullición. Por ejemplo, de un barril de crudo, que equivale a 42 galones, típicamente se obtienen 19.5 galones de gasolina, 9.2 galones de aceite combustible, 4.1 galones de combustible para aviones, 2.3 galones de asfalto, 0.2 galones de queroseno, 0.5 galones de lubricantes y 6.5 galones de otros productos petroquímicos[18].

El consumo mundial actual de petróleo es de aproximadamente 35 mil millones de barriles al año, mientras que las reservas se estiman en unos mil seiscientos cincuenta millones de barriles. Esto implica que, a la tasa actual de consumo, el petróleo durará aproximadamente 47 años. Se anticipan variaciones en la producción de petróleo durante este período. Se prevé un pico para el año 2035, con una producción diaria de alrededor de 107 millones de barriles, seguido de un declive hasta los 96 millones de barriles diarios y un estancamiento hacia el año 2050. Esta tendencia se espera en respuesta a una disminución en la demanda de petróleo, impulsada por el aumento en la adopción de vehículos eléctricos (VE)[18].

Los productos del petróleo son mezclas de hidrocarburos (de densidad y viscosidad variables) o compuestos moleculares de hidrógeno y carbono. Los productos van desde gases naturales hasta crudos. Las diferencias en los productos derivados del petróleo se deben a las distintas propiedades del hidrógeno y el carbono que forman la molécula de petróleo.

El gas natural contiene una alta proporción de moléculas de hidrógeno a carbono (H / C) en el extremo ligero. Por otro lado, el betún (una mezcla viscosa de color negro de hidrocarburos obtenida naturalmente o como residuo de la destilación del petróleo) se utiliza para pavimentación

de carreteras y tejados contiene una relación H / C mucho más baja en el extremo pesado [22].

Podemos definir a los hidrocarburos como sustancias orgánicas cuya molécula contiene únicamente átomos de carbono e hidrógeno; pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos. Regularmente se encuentran en la naturaleza, aunque pueden ser sintetizados. Un ejemplo de esto es el metano, lo podemos encontrar en el petróleo y el gas natural y se desprende continuamente de los pantanos en donde se forma por la fermentación de la celulosa de las plantas [22].

En la extracción de un yacimiento petrolero, el crudo contendrá cierta cantidad de agua salada y materia particulada (sedimento o lodo), además del gas asociado proveniente de la formación del yacimiento. Los crudos (dependiendo del campo) tendrán un contenido variable de agua. Pueden estar presentes grandes cantidades si la extracción de petróleo se mejora utilizando tecnología de inyección de agua. Los productos petroleros provenientes de cabezales de pozo generalmente requieren tratamiento y mejoramiento para su transporte[22].

## **2.3. RECURSOS Y RESERVAS**

Las estimaciones de la dotación total mundial de combustibles fósiles económicamente explotables y recursos de energía renovable indican que son más que suficientes para satisfacer el aumento proyectado del consumo hasta 2035. Sin embargo, existe cierta incertidumbre sobre si los proyectos de energía se desarrollarán con la suficiente rapidez como para generar estos recursos al mercado de manera oportuna. Muchos factores podrían impedir la inversión, tales como: incertidumbre sobre las perspectivas económicas; desarrollos en cambio climático y otras políticas ambientales; políticas de agotamiento en regiones productoras clave; cambios a los regímenes legales, fiscales y regulatorios; y retrasos en la infraestructura y la capacidad de transporte [20].

## **2.4. RECURSOS Y RESERVAS DE PETRÓLEO**

Varias estimaciones de las reservas remanentes económicamente recuperables de petróleo mundial no varían mucho, a pesar de las diferencias en la forma en que se informan. La mayoría de las estimaciones de las reservas probadas actuales de petróleo crudo ascendían a casi 1.7 billones de barriles (BB) a fines de 2011. A nivel mundial, las reservas probadas han aumentado de manera constante desde 1990, a pesar de la creciente demanda. Uno de los principales cambios en los últimos años ha hecho que Venezuela se convierta en el país líder en reservas probadas, habiendo

superado a Arabia Saudita en 2010. Tras la evaluación más reciente de su cinturón del Orinoco, las reservas probadas de petróleo de Venezuela pasaron de 99 BB a 291 BB. A nivel regional, los mayores recursos convencionales se encuentran en Oriente Medio y Rusia [20].

## **2.5. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO 2019- 2020**

Durante todo el año 2020, se estima que la producción mundial de petróleo se redujo en 6,6 MB/D, nuevamente la mayor caída en la historia de la posguerra. Para tener una idea del momento y la composición de esa respuesta de oferta, es útil dividir el año en tres fases. La fase 1 cubre el inicio de la pandemia mundial desde diciembre de 2019 hasta abril de 2020. Este es el período en el que el consumo mundial de petróleo se derrumbó literalmente, y la demanda alcanzó un mínimo de más de 20 MB/D por debajo de los niveles anteriores a COVID-19, fuera de los gráficos en relación con todo lo visto en la historia [23]. La respuesta inicial de la oferta fue totalmente decepcionante. De hecho, fue contraproducente [6].

La fuente obvia de suministro que podría reaccionar rápidamente fue la OPEP+. Pero como se sabe, la reunión clave de la OPEP+ (Organización de países exportadores de petróleo y sus aliados) a principios de marzo terminó en desacuerdo, y la oferta aumentó durante un período cuando estalló una breve guerra de precios [23].

Los inventarios de petróleo se acumularon a un ritmo récord, aumentando en alrededor de 750 millones de barriles en solo cuatro meses. Esa escala de desequilibrio es inaudita y generó graves problemas logísticos, tanto en términos de disponibilidad de almacenamiento como de capacidad de los suministros excedentes para acceder al almacenamiento con la suficiente rapidez. Los precios respondieron en consecuencia. Brent alcanzó un mínimo de menos de \$20/bbl en abril. Y los mercados del petróleo fueron noticia de primera plana cuando los precios del WTI de EE. UU. se volvieron negativos por primera vez [23]. La segunda fase, de abril a agosto, vio una respuesta significativa de la oferta. La principal reacción de la oferta provino de la OPEP+, que acordó recortar la producción de petróleo en 9,7 MB/D entre mayo y junio, luego prorrogada hasta julio. El tight oil de EE. UU. También respondió, con una caída de la producción de alrededor de 2 MB/D entre marzo y mayo [23]. La tercera y última fase, desde agosto hasta finales de año, fue de ajuste gradual.

La demanda siguió subiendo, aunque las segundas oleadas de COVID-19 que se extendían por diferentes regiones ralentizaron el ritmo de la recuperación. Parte de la respuesta de la oferta, tanto de la OPEP+ como del tight oil de EE. UU., se deshizo parcialmente. Pero la continua restricción y cumplimiento de la OPEP+ significó que el mercado entró en déficit y las acciones comenzaron a normalizarse. A finales de año, se había revertido alrededor de la mitad de los excedentes de existencias acumulados durante la primera parte del año, y los precios se habían recuperado a alrededor de \$ 50/bbl [23].

## 2.6. EMISIONES

La conversión de combustibles fósiles a base de carbono en energía útil contribuye a las emisiones de CO<sub>2</sub>, que pueden tener impactos ambientales adversos. Según International Energy Outlook 2011, las emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas de la combustión de combustibles fósiles (combustibles líquidos, gas natural y carbón) seguirán aumentando en todo el mundo.

Las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al consumo de líquidos representaron el 37% en 2008 y en el año 2035 representarán el 33%. El carbón contribuye al 43% y 45% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> en 2008 y 2035, respectivamente. El carbón es la principal fuente de emisiones de CO<sub>2</sub> y seguirá siendo la principal fuente hasta 2035 según esta previsión. Las emisiones de CO<sub>2</sub> del uso de gas natural son menores; 20% del total en 2008 y se prevé que aumente ligeramente hasta el 21% en 2035 [24].

Los combustibles producidos a partir de fuentes convencionales como el carbón, el petróleo crudo y el gas natural contienen varios contaminantes que deben eliminarse en algún momento del proceso de producción. Además, la conversión de combustibles en energía útil produce invariablemente subproductos de interés ambiental. Por ejemplo, la combustión de combustibles puede resultar en la emisión de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, CO<sub>2</sub> y partículas como el hollín y el polvo, que pueden ser liberadas durante la combustión de combustibles sólidos y líquidos. Estas partículas pueden tener impactos negativos en la calidad del aire y la salud humana [25].

En 2021, las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) relacionadas con la energía alcanzaron las 36.6 gigatoneladas (Gt) de CO<sub>2</sub>, marcando el mayor aumento anual registrado en la historia. Esto se debe a una sólida recuperación económica tras la pandemia de COVID-19, agravada por

condiciones climáticas adversas. Sin embargo, también señala que los sistemas energéticos globales aún no han realizado cambios estructurales significativos para separar el uso de la energía de las emisiones. Este aumento en las emisiones a un nuevo nivel récord va en contra de lo necesario para cumplir con las Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional (NDC) de los países para 2030 y sus compromisos de alcanzar emisiones netas cero[26].

## **2.7. REDUCCIÓN DEL CONSUMO DE PETRÓLEO A NIVEL MUNDIAL**

A pesar de que las reservas mundiales de petróleo pueden satisfacer la demanda hasta 2050, actualmente se están trabajando en estrategias que ayuden a reducir el consumo de petróleo utilizado para la producción de combustibles relacionado con la movilidad y el transporte. En este contexto se profundiza en 2 temas principales, el desarrollo de los vehículos eléctricos y las mejoras en la eficiencia de los motores de combustión interna en los vehículos los cuales garantizan una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero [27].

### **2.7.1. El mercado de los vehículos eléctricos**

Las ventas globales de vehículos eléctricos (VE) mantienen un crecimiento acelerado, proyectándose en 17 millones para 2024 y 40 millones en 2030, cuando representarán casi la mitad de los autos nuevos. Este avance desplazará 6 mb/d de demanda de combustibles para transporte terrestre hacia el final de la década (2021-2030).

China domina el mercado con el 60% de las ventas en 2023 y más de la mitad de los VE fabricados a nivel mundial. Sin embargo, los países occidentales enfrentan desafíos como la reducción de subsidios, precios elevados y falta de infraestructura, mientras compiten con los VE chinos, que ganan participación de mercado gracias a costos más bajos y apoyo gubernamental.

A pesar de estos obstáculos, el crecimiento de los VE continuará, respaldado por metas de emisiones cero, políticas de apoyo industrial y precios en descenso, alcanzando paridad con autos de combustión para 2030. Este avance generará ahorros significativos en combustibles, especialmente gasolina y diésel, siendo Europa el principal contribuyente en términos regionales [28].

### 2.7.2. Eficiencia y demanda de combustibles

Las mejoras en eficiencia en el transporte reducirán el crecimiento de la demanda de petróleo en 4,7 mb/d entre 2023 y 2030, con regulaciones más estrictas en Europa y EE. UU. liderando estos ahorros. La UE exige una reducción del 55% en emisiones de CO<sub>2</sub> para autos nuevos en 2030, y la EPA proyecta una disminución del 50% en vehículos ligeros para 2032. Los fabricantes pueden cumplir con estas metas mediante una combinación de vehículos eléctricos y "más limpios" como híbridos y a gas.

Sin embargo, estas ganancias son parcialmente contrarrestadas por la preferencia por vehículos más grandes, lo que sostiene la demanda de combustibles. Además, el menor costo de los combustibles y el efecto rebote en países emergentes limitarán los ahorros globales derivados de la eficiencia y del mayor uso de vehículos eléctricos [27].

## 2.8. CATÁLISIS

Un catalizador fue definido por J. J. Berzelius en 1836 como un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción química, pero que no es consumido por la reacción. Esta definición permite la posibilidad de que se pierdan pequeñas cantidades del catalizador en la reacción o que la actividad catalítica se pierda lentamente. Sin embargo, el catalizador afecta solo la velocidad de la reacción, no cambia ni la termodinámica de la reacción ni la composición de equilibrio.

La catálisis es de crucial importancia para la industria química, la cantidad de catalizadores aplicados en la industria es muy grande y los catalizadores vienen en muchas formas diferentes, desde catalizadores heterogéneos en forma de sólidos porosos hasta catalizadores homogéneos disueltos en la mezcla de reacción líquida hasta catalizadores biológicos en la forma de enzimas. La base moderna para la comprensión de la catálisis es [29]:

- Espectroscopía de catalizadores y modelos de catalizadores.
- Datos cinéticos para reacciones catalíticas.
- Cálculos de química cuántica para reactivos, productos intermedios y productos.
- Cálculo de la termodinámica de reactivos, productos intermedios y productos a partir de espectros medidos y cálculos de química cuántica.

Los catalizadores heterogéneos tienen una serie de ventajas y desventajas en comparación con los catalizadores homogéneos[29]. En la catálisis heterogénea, el catalizador y el producto se pueden separar fácilmente. La solubilidad de algunos catalizadores homogéneos es bastante pequeña, lo que puede ser una limitación. Por otro lado, algunos catalizadores heterogéneos tienen problemas con la difusión en el sistema de poros, lo que afecta su eficiencia. La catálisis homogénea generalmente se puede realizar en condiciones de reacción suaves. Sin embargo, es importante mencionar que la alta temperatura en la catálisis heterogénea reduce la selectividad de la reacción. Además, la catálisis heterogénea se puede llevar a cabo en rangos mucho más amplios de condiciones de reacción, lo cual es crucial cuando el equilibrio restringe la reacción a condiciones extremas.

La catálisis homogénea es posible en fase líquida y se puede realizar para reactivos que solo son estables en solución. La catálisis heterogénea en solución es difícil[29]. Hay muchos aspectos que hay que considerar a la hora de sintetizar un catalizador, muchos de esos aspectos, van en relación a la reacción catalítica que se pretende llevar a cabo. Sin embargo, Para un catalizador, las propiedades generales deseadas son las siguientes[29]:

- Actividad alta y estable.
- Selectividad alta y estable.
- Superficie y porosidad controladas.
- Buena resistencia a los venenos.
- Buena resistencia a altas temperaturas y fluctuaciones de temperatura.
- Alta resistencia mecánica.
- No incontrolable.

### **2.8.1. Catálisis homogénea**

En la catálisis homogénea, el catalizador está en la misma fase que los reactivos y productos. Los ejemplos son la hidrólisis de ésteres por ácidos (líquido-líquido), la oxidación de  $\text{SO}_2$  por  $\text{NO}_2$  (vapor-vapor) y la descomposición del clorato de potasio por  $\text{MnO}_2$  (sólido-sólido). Por lo general, la fase líquida es la más común, con catalizador y reactivos en solución. La catálisis se produce a través de la formación de complejos y la reorganización entre las moléculas y los ligandos del catalizador.

Las reacciones pueden ser muy específicas, con altos rendimientos de los productos deseados. Dado que los mecanismos involucran especies fácilmente identificables, estas reacciones se estudian fácilmente en el laboratorio con las técnicas de química organometálica. Sin embargo, son difíciles de operar comercialmente.

La operación en fase líquida impone restricciones de temperatura y presión, por lo que el equipo es complicado. El catalizador debe separarse de los productos, lo que impone dificultades adicionales. Por estas razones, la catálisis homogénea se encuentra solo en un uso industrial limitado, apareciendo generalmente en la fabricación de productos químicos especiales, medicamentos y alimentos. Las excepciones son la producción de ácido acético, la alquilación de olefinas y la hidroformilación [30].

### **2.8.2. Catálisis heterogénea**

En estos sistemas los reactivos y el catalizador existen en diferentes fases. Más comúnmente, los catalizadores sólidos se usan con reactivos gaseosos o líquidos, a veces con ambos. Son posibles otras permutaciones, pero se encuentran con menos frecuencia.

La introducción de una fase de catalizador separada complica inmediatamente el mecanismo. Los fenómenos interfaciales ahora cobran importancia. La difusión, la absorción y la adsorción juegan papeles críticos en el establecimiento de la velocidad. Estos pasos adicionales se vuelven difíciles de separar de la química de la superficie. En consecuencia, los sistemas heterogéneos son difíciles de estudiar en el laboratorio.

La desaparición de los reactivos y la aparición de los productos se siguen fácilmente, pero las características importantes, como las velocidades y la energía de adsorción, la estructura de la superficie activa y la naturaleza de los intermedios reactivos, requieren una experimentación separada utilizando un arsenal de técnicas en constante cambio. A menudo, la secuencia de pasos superficiales solo se puede deducir de la evidencia acumulada, con muchas incertidumbres.

En cada aplicación importante de la catálisis heterogénea existe mucha controversia sobre los detalles exactos de la química. La síntesis de amoníaco, por ejemplo, fue el primer proceso catalítico importante, que surgió hace más de 70 años. Sin embargo, la naturaleza de la superficie catalítica aún se debate. Otro caso es la hidrodesulfuración, el proceso y el desarrollo de catalizadores datan de principios de la década de 1950, pero ahora está apareciendo una gran

cantidad de investigación científica en la literatura actual.

Sin embargo, los catalizadores heterogéneos son convenientes para usar comercialmente. Los gránulos de catalizador sólido de fácil preparación, empaquetados en tubos a través de los cuales fluyen los reactivos, satisfacen los requisitos del proceso para una construcción simple y una operación confiable. El control es bueno, la calidad del producto es alta. No es de extrañar que la gran mayoría de los procesos catalíticos industriales adopten este enfoque [30].

### **2.8.3. Comparación entre diferentes tipos de catálisis**

Los catalizadores heterogéneos se utilizan más ampliamente en la industria que los catalizadores homogéneos debido a su mayor alcance y mayor estabilidad térmica. Todavía no existen catalizadores homogéneos para el craqueo, la reformación, la síntesis de amoníaco, etc. El punto de ebullición del solvente y la estabilidad térmica intrínseca del catalizador también limitan la temperatura máxima a la que se puede utilizar un catalizador homogéneo. El límite superior de temperatura de una reacción catalítica homogénea es de aproximadamente 250°C, mientras que los catalizadores heterogéneos operan rutinariamente a temperaturas más altas.

Las dos características más importantes de un catalizador son su actividad, expresada en términos de número de recambio o frecuencia, y su selectividad. El número de recambio es el número de moléculas de producto producidas por molécula de catalizador[31].

La frecuencia de recambio es el número de recambio por unidad de tiempo. En general, los catalizadores homogéneos y heterogéneos no difieren en un orden de magnitud en sus actividades cuando cualquiera de los tipos de catalizador puede catalizar una reacción determinada. Otro aspecto importante en cualquier proceso catalítico es la facilidad con la que los productos pueden separarse del catalizador.

En el caso de los catalizadores heterogéneos, esto no representa un problema, ya que el catalizador sólido puede separarse fácilmente de los productos líquidos mediante filtración o decantación. Sin embargo, en algunos procesos catalíticos homogéneos, la recuperación del catalizador plantea un problema significativo, especialmente cuando se utilizan metales costosos como rodio o platino. En estos casos, la recuperación del catalizador requiere una consideración cuidadosa debido a la complejidad y los costos asociados.

Por otro lado, es importante mencionar el papel crucial de los catalizadores bioquímicos, es decir, las enzimas. Estas moléculas altamente especializadas exhiben una actividad, selectividad y alcance excepcionales. Las enzimas pueden catalizar una amplia variedad de reacciones de manera altamente eficiente y con una alta selectividad, incluso para la producción de productos quirales donde a menudo se logra una enantioselectividad del 100%. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, la aplicación a gran escala de la catálisis enzimática presenta desafíos significativos debido a la dificultad y los costos asociados con el aislamiento y la purificación de las enzimas, así como a su fragilidad y baja estabilidad térmica.

En términos de comparación entre catalizadores homogéneos y heterogéneos, es importante considerar varios factores además de la actividad y la selectividad. La vida útil del catalizador, su susceptibilidad a la intoxicación, la difusión y, especialmente, el control del rendimiento mediante la comprensión mecanicista son aspectos críticos a tener en cuenta. Por ejemplo, la vida útil de un catalizador homogéneo tiende a ser más corta que la de uno heterogéneo, lo que puede aumentar los costos asociados con la necesidad de recuperar y regenerar el catalizador. Además, mientras que los catalizadores homogéneos pueden ser menos estables térmicamente que los heterogéneos, son menos susceptibles a la intoxicación por compuestos que contienen azufre. Por último, la difusión macroscópica juega un papel crucial en los procesos catalíticos heterogéneos, pero es menos importante en los homogéneos[31].

En última instancia, la mayor ventaja de la catálisis homogénea radica en que, en la mayoría de los casos, el desempeño del catalizador puede ser explicado y comprendido a nivel molecular. Esto se debe a que las especies moleculares en un sistema catalítico homogéneo son más fáciles de identificar que en uno heterogéneo. Para los catalizadores solubles, existen muchas técnicas espectroscópicas y otras técnicas relativamente simples para obtener información precisa a nivel molecular. En contraste, las técnicas disponibles para estudiar las moléculas adsorbidas en superficies sólidas son más complejas y los resultados suelen ser menos inequívocos.

En resumen, tanto los catalizadores heterogéneos como los homogéneos desempeñan roles importantes en la industria química. Aproximadamente el 85% de todos los procesos catalíticos se basan en catalizadores heterogéneos, pero los catalizadores homogéneos, debido a su alta selectividad, están cobrando cada vez más importancia en la fabricación de plásticos a medida,

productos químicos finos, intermediarios farmacéuticos, etc.[31].

## 2.9. GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis es una mezcla de gases que contiene cantidades variables de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>). El nombre proviene de su uso como intermediarios en la producción de gas natural sintético (SNG) y para la producción de amoníaco o metanol[32]. También se utiliza como intermedio en la producción de petróleo sintético para su uso como combustible o lubricantes mediante el proceso Fischer–Tropsch y anteriormente el proceso Mobil de metanol a gasolina.

El gas de síntesis se utiliza con frecuencia como combustible para motores de combustión interna y/ o como intermedio para la producción de otros productos químicos [32]. La producción comercial eficiente de gas de síntesis está ganando una gran consideración a medida que aumenta el interés mundial por los combustibles sintéticos y los productos químicos. La relación molar requerida de hidrógeno a monóxido de carbono varía según el producto deseado y la tecnología de procesamiento del combustible[33].

## 2.10. PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

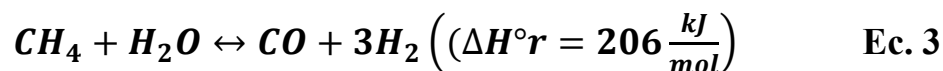
El gas de síntesis es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. Es una de las materias primas industriales más importantes, a partir del gas de síntesis se pueden producir una variedad de productos químicos variando la relación H<sub>2</sub> / CO. En la tabla 2.1, se muestran cuatro de los principales procesos catalíticos utilizados en la producción de gas de síntesis. Estos procesos involucran la descomposición del metano y resultan en la generación de gas de síntesis con diferentes relaciones molares entre monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). Además, mediante reacciones exotérmicas, el gas de síntesis se puede convertir en etileno, ácido acético, fosgeno, acetona y, como se explica en el capítulo anterior, el gas de síntesis puede llevar a la producción de hidrocarburos mediante la hidrogenación catalítica de CO y el proceso Fischer–Tropsch.

**Tabla 2.1.** Métodos de producción de gas de síntesis.

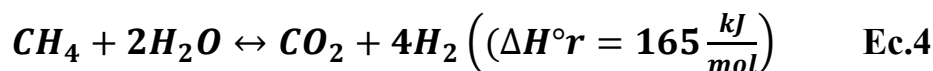
| Reacción                           | Ecuación química                                                           | Relación<br>H <sub>2</sub> /CO | ΔH° <sub>r</sub>                                                   |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Reformado de metano con vapor      | $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$                                    | <3                             | ΔH° <sub>r</sub> =206 kJ/mol                                       |
|                                    | <b>&amp;</b><br>$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$                     |                                |                                                                    |
| Oxidación parcial del metano       | $CH_4 + 0.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$                                  | 2                              | ΔH° <sub>r</sub> =-36 kJ/mol                                       |
| Reformación autotérmica del metano | $CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$                                 | >1                             | ΔH° <sub>r</sub> =-802 kJ/mol<br>&<br>ΔH° <sub>r</sub> =247 kJ/mol |
|                                    | <b>&amp;</b> (exceso de metano)<br>$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ |                                |                                                                    |
| Reformado en seco de metano        | $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$                                   | 1                              | ΔH° <sub>r</sub> =264 kJ/mol                                       |

### 2.10.1. Reformado con vapor

El reformado con vapor que se muestra en la Ec. 3 es la reacción más utilizada para producir gas de síntesis. Las condiciones del proceso suelen ser de 15 a 30 bar y de 850 a 950 ° C. Todos los metales del grupo VIII tienen buena actividad en el reformado con vapor. El rodio (Rh) y el rutenio (Ru) son altamente efectivos, pero su disponibilidad es limitada y su costo es elevado. Por lo tanto, el níquel (Ni) es el metal catalizador que se encuentra con mayor frecuencia y está más ampliamente disponible. Generalmente se utilizan como soportes materiales oxidados de baja superficie, que son estables a altas temperaturas y con vapor. La sinterización de las especies metálicas activas y la formación de coque conducen a la desactivación de los catalizadores y, en algunos casos, al taponamiento del reactor debido a las altas temperaturas y la presencia de vapor [34], [35].

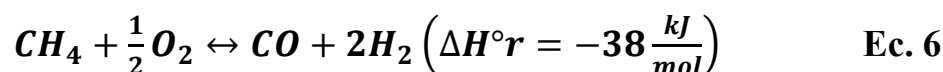


Principalmente, se producen tres reacciones reversibles para el reformado con vapor: las reacciones de reformado fuertemente endotérmicas Ec. 4, y la reacción moderadamente exotérmica de desplazamiento de agua-gas (WGS) Ec. 5 [36], [37].



### 2.10.2. Oxidación parcial

La oxidación parcial es otra alternativa para la obtención de gas de síntesis, se trata de un proceso endotérmico. Puede realizarse mediante oxidación parcial catalítica (CPO) o mediante oxidación parcial no catalítica (POX). La forma general de oxidación parcial se expresa en la Ec. 6:

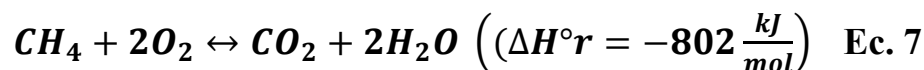


Para la oxidación parcial catalítica (CPO) se utiliza el catalizador para activar la reacción como opuesto a la oxidación parcial no catalítica (POX) que se lleva a cabo a altas temperaturas, típicamente de 1200 a 1500 °C sin catalizador. La oxidación no catalítica tiene la ventaja de que no es necesario eliminar materiales como los compuestos de azufre hasta una etapa posterior en comparación con el proceso catalítico.

La oxidación catalítica parcial no requiere operar a muy alta temperatura, al mismo tiempo que se requiere la remoción de azufre, que envenena el catalizador [38], [39]. La oxidación parcial es una reacción exotérmica que se puede utilizar para suministrar calor para la reacción de reformado con vapor endotérmico en el reformado autotérmico. Un procedimiento comúnmente utilizado en el procesamiento de combustibles es el método de reformado autotérmico [39].

### 2.10.3.Reformación autotérmica

El reformado autotérmico de metano Ec. 7 es la combinación de los dos procesos anteriores. El calor producido por la oxidación parcial se utiliza para compensar el calor absorbido por el reformado con vapor [40].



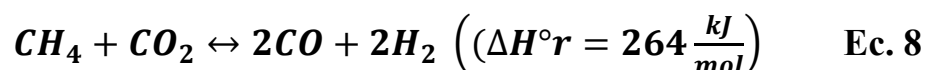
La reacción de reformado con vapor absorbe parte del calor generado por la reacción de oxidación, limitando la temperatura máxima en el reactor. Por lo tanto, este método necesita menos vapor en comparación con el reformado convencional y prácticamente todo el calor para la reacción de reformado se proporciona mediante la combustión parcial del combustible, por lo que no se requiere calentamiento externo.

La reacción de reformado con vapor endotérmico y la reacción de oxidación parcial exotérmica se producen juntas, de modo que no es necesario suministrar ni eliminar calor del sistema [40].

La ventaja de la reformación autotérmica, es que la relación molar  $H_2$ :  $CO$  se puede variar, esto es particularmente útil para producir ciertos biocombustibles de segunda generación, como el dimetil éter (DME) que requiere una relación  $H_2$ :  $CO$  1: 1 [41].

#### **2.10.4.Reformado en seco del metano**

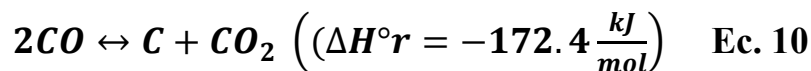
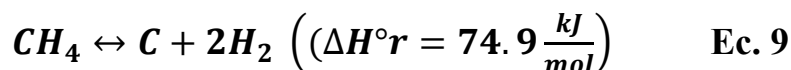
La reformación de  $CH_4$  con  $CO_2$ , también conocida como reformado en seco del metano (DRM) Ec. 8, se ha convertido en la reacción principal para convertir estos dos reactivos en gas de síntesis. El DRM, que combina dos gases de efecto invernadero prominentes,  $CO_2$  y  $CH_4$ , se considera una vía prometedora para la captura y utilización del  $CO_2$  al convertirlos en productos de valor agregado como el gas de síntesis a partir de los cuales se pueden producir muchos productos químicos [33].



Además, el proceso DRM presenta otras ventajas significativas. Dado su carácter altamente endotérmico, se considera una vía prometedora para el almacenamiento y la transmisión de energía. El producto resultante, el gas de síntesis, con una relación  $H_2/CO$  inferior a la unidad, se convierte en una materia prima preferida para la reacción de Fischer–Tropsch, que permite la producción de hidrocarburos superiores y derivados oxigenados.

El DRM también proporciona una alternativa para producir hidrógeno que se usa ampliamente en diferentes industrias, como el refinado y ahora en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones.

Además de las reacciones DRM y RWGS (Water-gas shift reaction), existen otras dos reacciones secundarias que ocurren simultáneamente, el craqueo de metano (Ec. 9) y la reacción de Boudouard (Ec. 10) son directamente responsables de la deposición de carbono en el catalizador [33].



## 2.11. PROCESO FISCHER-TROPSCH

En general, existen dos enfoques para la producción de sustitutos del petróleo crudo. En uno de ellos, la materia orgánica se calienta a altas temperaturas bajo una alta presión de hidrógeno. En el otro enfoque, el material orgánico se convierte en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) y este gas de síntesis se convierte en hidrocarburos por conversión sobre catalizadores adecuados.

Históricamente, los primeros resultados de conversión de gas de síntesis fueron publicados por Sabatier en 1902, donde se demostró que una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se podía convertir en metano sobre catalizadores de níquel y cobalto. En la década de 1920, Franz Fischer y Hans Tropsch llevaron este proceso un paso más allá y demostraron que el gas de síntesis se podía convertir en una mezcla de hidrocarburos superiores que se podía utilizar como gasolina o diésel (es decir, FTS).

En su primera patente, describieron la producción de hidrocarburos superiores utilizando catalizadores a base de hierro y cobalto operados a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 300 °C. La investigación adicional en Alemania condujo a versiones mejoradas de este proceso. La primera planta comercial comenzó en 1936. Varias otras siguieron y proporcionaron combustible sintético a Alemania y Japón durante la Segunda Guerra Mundial. Estas plantas utilizaron principalmente catalizadores de cobalto soportados en kieselguhr (es decir, soportes a base de sílice) y promovidos por Mg y Th, en reactores de lecho fijo.

Además, China tenía plantas FTS entre 1940 y 1960, todas basadas en catalizadores de cobalto [42]. El proceso Fischer–Tropsch es una colección de reacciones químicas que convierten una mezcla de CO y H<sub>2</sub> en hidrocarburos líquidos. Fue desarrollado por primera vez por Franz Fischer y Hans Tropsch en Alemania, en 1925.

El proceso produce un aceite lubricante sintético y combustible sintético, a partir de carbón, gas natural o biomasa, el proceso general desde la fuente de carbono original para el gas de síntesis hasta el producto FTS lleva el nombre de la materia prima empleada, de ahí la terminología 'carbón a líquidos' (CTL), 'gas a líquidos' (GTL) y 'biomasa a- líquidos' (BTL), conocidos colectivamente como XTL ('cualquier cosa'-a-líquidos).

En todos los casos, la fuente de carbono se convierte primero en gas de síntesis (o "syngas" para abreviar), que es una mezcla de CO y H<sub>2</sub>. Las materias primas sólidas, como el carbón o la biomasa, se gasifican, normalmente de forma no catalítica, mediante oxidación parcial con oxígeno (suministrando el calor para las reacciones de gasificación endotérmica) y reacción con vapor (que actúa como agente de gasificación, fuente de hidrógeno y refrigerante) [42]. Es un proceso fundamentalmente importante para la tecnología de gas a líquido [43].

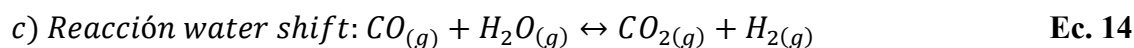
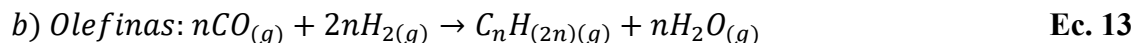
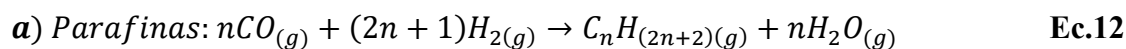
El proceso Fischer–Tropsch es una fuente de combustible diésel con bajo contenido de azufre y puede resolver el problema del suministro y el costo de los productos derivados del petróleo. La investigación básica de FTS después de la llamada "crisis del petróleo" comenzó en 1975, que aclaró los comportamientos del CO adsorbido en varios metales nobles soportados por el método TPR e IR, concluyendo que la especie activa para la hidrogenación del CO está formada por la disociación de unión de carbono-oxígeno en la superficie del metal [33]. Suele tener lugar en el rango de temperatura de 190–350 °C y presiones de 20–45 bar. La síntesis de FT produce una amplia gama de productos como olefinas, parafinas y oxigenados. La distribución del número de carbonos de los hidrocarburos se rige por la distribución de Anderson- Schulz-Flory (ASF).

La distribución ASF (Figura 2.5) describe la adición sucesiva de átomos de carbono a la cadena de hidrocarburos y se expresa mediante la Ec. 11 [43]:

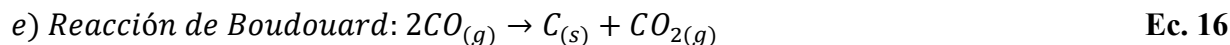
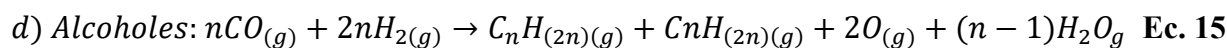
$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 * \alpha^{n-2} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde  $W_n$  es la fracción en peso de una cadena de hidrocarburos con  $n$  átomos de carbono y  $n$  es el número de carbono.  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de la cadena (depende del tipo de catalizador y las condiciones de reacción) [43]. Las siguientes reacciones tienen lugar durante este proceso:

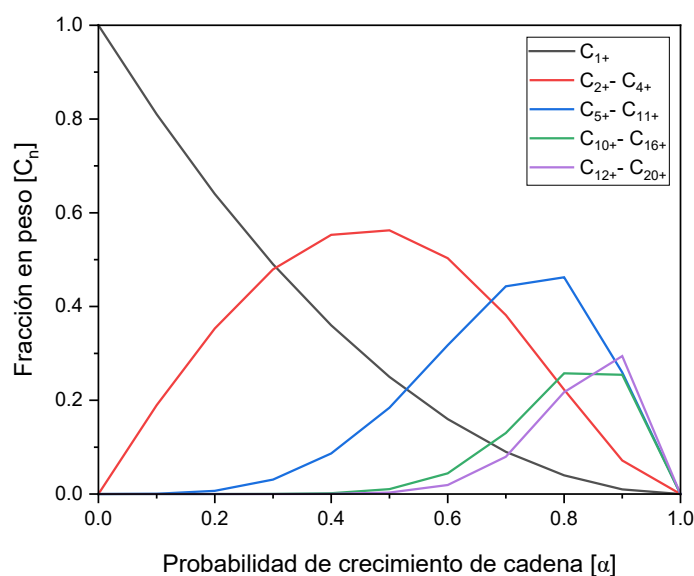
### Reacciones principales



### Reacciones secundarias



donde  $n$  es un número entero positivo (longitud media de la cadena).



**Figura 2.5.** Distribución de Anderson- Schulz-Flory (ASF).

Los rangos típicos de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$  en fases activas de Ru, Co y Fe son 0.85-0.95, 0.70-0.80 y 0.50-0.70, respectivamente.  $\alpha$  disminuye con el aumento de la temperatura del reactor, observándose variaciones significativas por encima de 280 °C. En la práctica, la formación de productos en la síntesis de Fischer–Tropsch es diversa, generando una mezcla multicomponente compuesta principalmente de parafinas y olefinas.

Además, dependiendo de las condiciones del proceso y del catalizador, pueden formarse productos oxigenados, como alcoholes, aldehídos, hidrocarburos ramificados y beta-olefinas.

## **2.12. CATALIZADORES PARA EL PROCESO FISCHER–TROPSC**

Los catalizadores utilizados para este proceso están basados en Fe y Co. Los catalizadores basados en Co dan una mayor conversión y producen menos olefinas que los basados en Fe. Considerando que, los catalizadores a base de Fe son económicos, tienen más tolerancia al azufre y producen más alcoholes [44].

Los catalizadores a base de Fe son adecuados para gas de síntesis con una relación de  $H_2/CO$  baja ( $<2$ ) porque son activos para la reacción de WGS que genera  $H_2$  in situ. La fase de carburo de hierro, es responsable de producir hidrocarburos a partir del gas de síntesis.

El pretratamiento de los catalizadores de Fe es necesario para obtener esta fase activa. Esto se puede hacer con  $H_2$ , CO o gas de síntesis. Los catalizadores pretratados con CO producen más hidrocarburos de cadena larga que los catalizadores pretratados con gas de síntesis y  $H_2$  [43].

Se requieren promotores para catalizadores altamente activos. Se descubrió que el potasio es el más eficaz para este propósito [45]. El potasio aumenta la actividad en un factor de 2-4 [46] y aumenta el rendimiento de alqueno al tiempo que suprime la formación de metano [47]. El potasio mejora la disociación del CO y, por tanto, promueve el crecimiento de la cadena de hidrocarburos [44]. El potasio también aumenta tanto el FTS como la actividad de desplazamiento de agua-gas [46]. El cobre se usa típicamente como un promotor de reducción para catalizadores basados en Fe. Otros promotores de reducción incluyen Re, Ag, Pd y Pt [47].

La sílice se usa típicamente como un promotor estructural para catalizadores basados en Fe [48]. Los catalizadores a base de Co dan mayores conversiones de CO y una vida más larga que los

catalizadores a base de Fe[49], además, son más selectivos con los hidrocarburos lineales de cadena larga, como la cera y el combustible diésel[50]. Como soportes se han utilizado principalmente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ [38].

Es importante que el Co permanezca en el estado metálico porque el Co oxidado da como resultado menores conversiones de CO y una mayor selectividad de  $\text{CH}_4$ . Durante la síntesis de FT, el Co puede oxidarse con agua (formada en la reacción) que desactivará los catalizadores basados en Co [51]. Los promotores incluyen metales nobles, óxidos de metales de transición, como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , y algunos óxidos de metales de tierras raras. Los metales nobles como Ru o Re aceleran la reducción y dispersión del Co [1].

### **2.12.3. Catalizadores de Co**

En general, se prefieren los catalizadores a base de cobalto para el modo de operación de Fischer–Tropsch de baja temperatura (LTFT). El metal cobalto es unas 25 veces más caro que el hierro. Por lo tanto, el objetivo de diseño en el catalizador FTS basado en cobalto es maximizar la formación del producto por unidad de cantidad del metal. Esto se consigue a menudo dispersando el precursor de cobalto metálico sobre soportes de gran área superficial. Con este fin, la alúmina suele ser la elección porque proporciona una alta dispersión de la sal de cobalto. Sin embargo, esto es a expensas de una menor capacidad de reducción de los óxidos de cobalto resultantes debido a la fuerte interacción del soporte metálico entre el cobalto y el soporte de alúmina.

Los esfuerzos para lograr una mayor capacidad de reducción de los óxidos de cobalto sobre la alúmina se han centrado principalmente en el uso de promotores de reducción (Pt, Ru, Re, Ir, etc.). El uso de productos químicos de bajo costo y un procedimiento no complicado para la preparación de un catalizador son incentivos para una fácil ampliación y una economía de proceso atractiva. Esto puede explicar por qué las preparaciones comerciales de catalizadores FT están restringidas a técnicas de precipitación e impregnación por humedad incipiente. Varios estudios sobre el desarrollo de catalizadores FT implicaron el uso de reactivos/materiales costosos y procedimientos complejos. Aunque las técnicas dieron como resultados catalizadores mejorados, son menos adecuadas para una fácil ampliación o adopción comercial.

#### 2.12.4. Catalizadores de Fe

Los catalizadores FT a base de hierro son menos activos en la formación de hidrocarburos que sus contrapartes a base de cobalto. Dado que los catalizadores FT a base de hierro son menos costosos, el diseño de catalizadores FT a base de hierro con un rendimiento comparable es deseable para mejorar la economía del proceso. Además, los catalizadores a base de hierro son flexibles en términos de relación  $H_2/CO$  de alimentación de gas de síntesis.

Además, el análisis de la facilidad de refinación de diferentes crudos sintéticos a combustibles diésel según las especificaciones indicó que el crudo sintético LTFT a base de hierro presenta menos desafíos de refinación en comparación con el LTFT a base de cobalto. También se estudia el efecto sinérgico de Ca y Cu como promotores de metales de transición sobre el rendimiento de nuevos catalizadores de hierro (Fe-Zn-Cu Ca) para LTFT a  $H_2/CO < 1$ .

Debería ser evidente que las características intrínsecas del catalizador, como su actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad, deben mantenerse durante su uso. Esto implica que el catalizador debe ser capaz de transformar la mayor cantidad de material en el menor tiempo posible con la mínima cantidad de catalizador, obtener el máximo producto deseado a partir de una determinada cantidad de reactivo, procesar la máxima cantidad de reactivo y ser regenerable. Estas cualidades deben mantenerse o incluso mejorar a lo largo del tiempo de funcionamiento.[52].

### 2.13. REACTORES CATALÍTICOS

Nos referimos a un reactor químico como cualquier dispositivo utilizado para realizar una reacción química, es decir, uno donde los compuestos moleculares se transforman en otros compuestos moleculares. Sin embargo, restringimos el término a aquellos casos donde la transformación química está diseñada para producir uno o más compuestos químicos predeterminados o para eliminar uno o más compuestos de una mezcla [52]. En esta definición se excluyen los sistemas en los que las reacciones químicas se utilizan para otros fines, como la producción de energía.

El reactor químico, constituye el núcleo de las unidades de fabricación de productos químicos que se encuentran en refinerías y plantas metalúrgicas, así como en plantas químicas a granel y afines. En estas plantas de fabricación, el reactor generalmente está rodeado de equipos,

ubicados aguas arriba y aguas abajo, que se utilizan para el procesamiento físico de materias primas y productos de reacción. También encontramos reactores en plantas de control de la contaminación, donde se utilizan para depurar químicamente diversos efluentes [52].

En la práctica, los equipos donde se realizan las transformaciones químicas pueden asumir una amplia variedad de formas y tamaños. Incluyen hornos, calderas, tanques, columnas, tambores, mezcladores, hornos rotatorios, altos hornos e incluso tubos simples.

A primera vista, podríamos estar tentados a considerar inútil cualquier intento de clasificar los reactores químicos y sentir que cada equipo que se encuentra en la práctica es un caso especial. Sin embargo, todos estos dispositivos realizan una función común, a saber, llevar a cabo una transformación química [52].

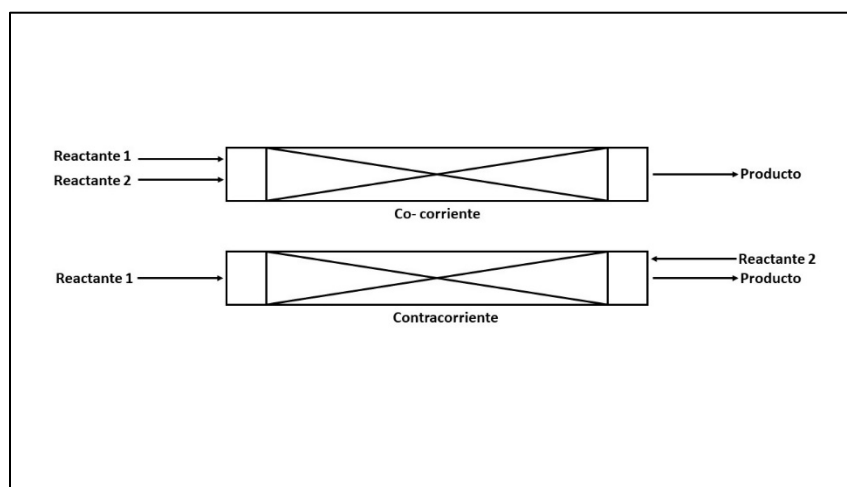
Por lo tanto, al referirnos a las características principales de una reacción química, deberíamos poder determinar un número limitado de criterios que pueden usarse para clasificar dichos dispositivos. Cualquier análisis sistemático del funcionamiento de estas unidades pasa por haberlas clasificado previamente en una serie de tipos claramente definidos, con los que se pueden identificar los equipos industriales existentes [52].

Existen tres factores principales de ingeniería que juegan un papel importante en la traducción exitosa de un proceso de laboratorio basado en catalizadores homogéneos a un proceso comercial. Estos factores son el diseño del reactor, las condiciones de operación y la separación del catalizador para su reutilización[31].

Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado o en un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden ser de diferentes tipos. Los reactores de tanque agitado ofrecen un alto grado de mezcla, mientras que los reactores tubulares generan condiciones de flujo pistón. La concentración de los reactivos es uniforme en todo el recipiente en el caso de un reactor de tanque agitado, mientras que disminuye a lo largo de la longitud del tubo en un reactor tubular. Es importante señalar que, para la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas, los reactores de tanque agitado o tubulares son los reactores preferidos[31].

### 2.13.3. Reactores tubulares

En los reactores tubulares, los reactores de tubo pueden variar en su diseño y función, y son ampliamente utilizados para una variedad de reacciones catalíticas heterogéneas. En este tipo de reactores, el reactante se introduce desde un extremo del tubo mediante una bomba, mientras que el producto se retira desde el otro extremo. Los otros reactivos, si los hay, pueden introducirse en la entrada del reactor en un flujo co-corriente, o desde la salida en un flujo contracorriente (ver Figura 2.6).



**Figura. 2.6.** Tipos de reactores tubulares.

El tubo se llena típicamente con un catalizador sólido y/o material de relleno inerte para promover una mezcla efectiva y un contacto íntimo entre los líquidos reactivos y el catalizador. Estos reactores se caracterizan por su construcción sencilla y operan en modo continuo. Son particularmente adecuados cuando existe el riesgo de desactivación del catalizador debido a la formación de productos o a la reacción secundaria en serie.

En cuanto a la gestión del calor, en los reactores tubulares se puede utilizar refrigeración interna mediante tubos de enfriamiento o intercambiadores de calor externos. Estos reactores suelen presentar gradientes de temperatura radiales, con temperaturas máximas en el centro del tubo en el caso de reacciones exotérmicas, y mínimas en la pared del tubo. Para reacciones altamente exotérmicas, se prefieren los reactores de lecho fluidizado sobre los de lecho empaquetado, ya que permiten una mejor distribución del catalizador y evitan problemas asociados con el arrastre del mismo debido a la alta velocidad del fluido[31].

# ***CAPÍTULO 3***

## ***Materiales y métodos***

*“En este capítulo se describen detalladamente los materiales utilizados, los procedimientos experimentales y las metodologías empleadas para el desarrollo de esta investigación, garantizando la reproducibilidad y la validación de los resultados obtenidos.”*

En la Figura 3.1, se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la metodología empleada en este trabajo de investigación.

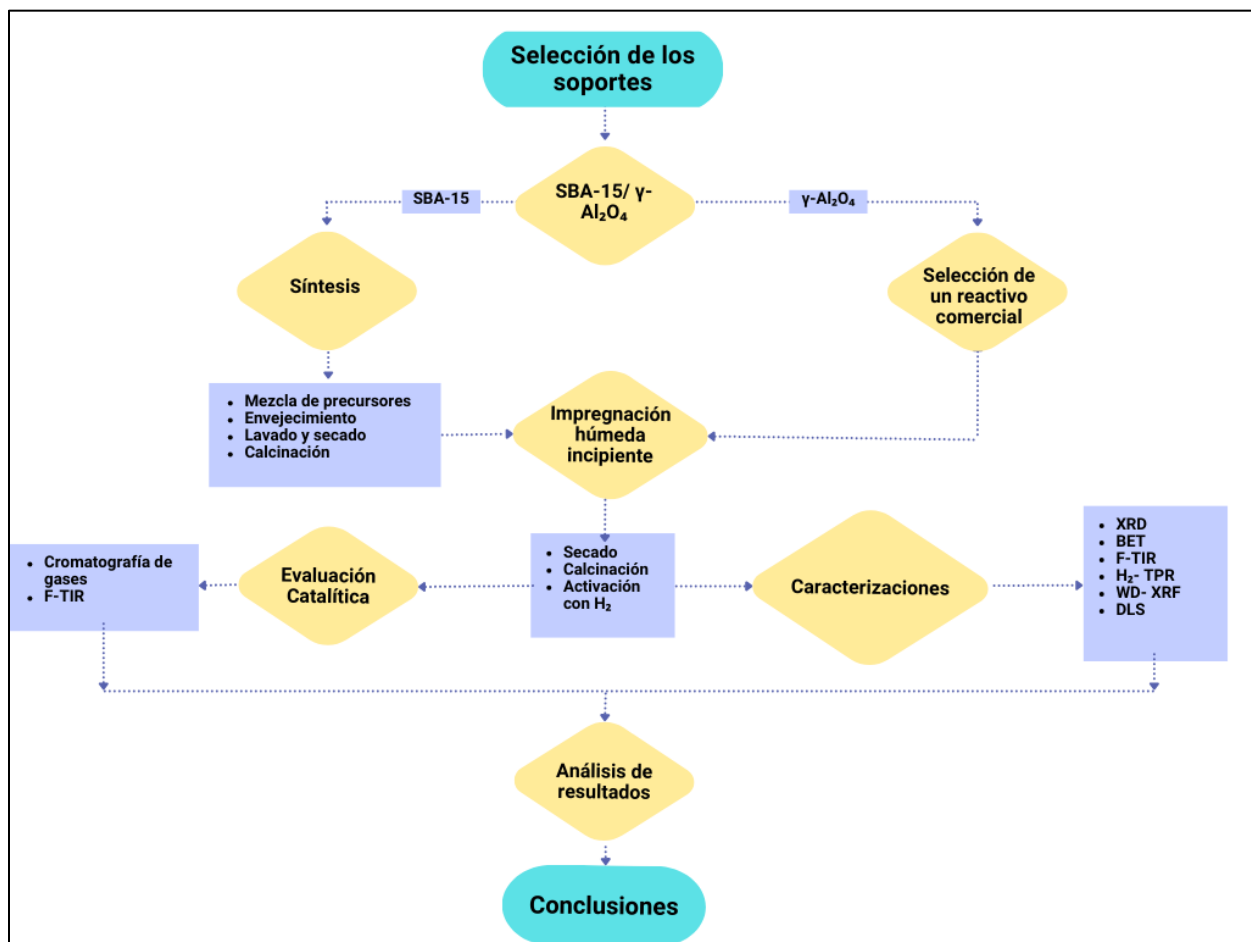


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores Fischer-Tropsch.

### 3.1. SÍNTESIS DE LOS SOPORTES

Se describe a continuación el proceso de síntesis de los materiales utilizados como soportes de los catalizadores en el proceso Fischer–Tropsch. Las propiedades de cada soporte varían según el método de síntesis empleado. Se hace un énfasis en que el material de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -alúmina) es un material de uso industrial y características reservadas.

#### 3.1.1. Síntesis de SBA- 15

Para una síntesis típica de SBA-15, el primer paso fue pesar en un vaso de precipitado 3 g. de Pluronic P-123 (poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol) Sigma Aldrich, y se disolvió en 78 ml de agua destilada, la mezcla se puso en agitación en una parrilla termomagnética Cole-parm StableTemp (200 rpm a temperatura ambiente), se dejó en agitación durante 20 min. para disolver la mayor parte del Pluronic y posteriormente se añadieron 15 ml de ácido clorhídrico (Fermont), se dejó en agitación 20 min.

Pasado los 20 minutos de agitación, se añadieron 6.85 ml. de TEOS (Tetraethyl ortosilicate) Aldrich Chemistry por goteo lento con la ayuda de una bureta. Una vez terminado el goteo, la solución resultante se tapó y se mantuvo en agitación durante 24 h. a 35 °C, pasadas las 24 horas la solución resultante se transfirió a un frasco de vidrio con tapa y se le hizo un tratamiento térmico de envejecimiento a 98°C por 72 h. en un horno de convección natural marca Binder modelo 9010-0164. Después del envejecimiento la muestra se filtró por gravedad y posteriormente se secó a 60 °C por 15 horas. Finalmente, el material resultante se calcinó a 550 °C por 4 horas con una rampa de temperatura de 1 °C en un horno tubular Nabertherm modelo RT 50-250/11.

### 3.2. IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA

La fase activa se impregnó sobre los soportes mediante el método de impregnación húmeda incipiente (IWI). Los precursores de las fases activas fueron nitrato de cobalto hexahidratado ACS ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca Meyer y nitrato férrico nanohidratado ACS ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) marca Fermont. Se hicieron los cálculos para impregnar Fe y Co con un 15% en peso de la masa total del catalizador, esto debido a que el uso de porcentajes pequeños de fase activa puede limitar la dispersión sobre el soporte, además que reducirían la actividad catalítica porque habría pocas especies activas, por otro lado, el exceso de metal activo favorece la aglomeración de partículas,

reduciendo la dispersión y, por tanto, la cantidad de sitios activos disponibles. Además, grandes cantidades de metal pueden bloquear o colapsar los poros del soporte, afectando la difusión de los reactivos y disminuyendo la actividad catalítica. Finalmente, las cargas elevadas empeoran la reducibilidad y aumentan la sinterización durante la operación, lo que acelera la desactivación y reduce la estabilidad del catalizador. Es por ello que se decidió trabajar con una carga nominal de 15% en peso de la masa total del catalizador.

La Tabla 3.1 presenta un resumen de los catalizadores utilizados en esta tesis doctoral, detallando los precursores, los soportes, la carga nominal y la técnica de preparación empleada para cada uno.

**Tabla 3.1.** Impregnación de la fase activa.

| Catalizador                                      | Soporte                                   | Precursor metálico       | Carga nominal (Wt. %) | Método de preparación                |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| SBA-15/15 Fe                                     | SBA-15                                    | $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 15                    | Impregnación húmeda incipiente (IWI) |
| $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15 Fe | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                          |                       |                                      |
| SBA-15/15 Co                                     | SBA-15                                    | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ |                       |                                      |
| $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15 Co | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                          |                       |                                      |

Después de realizar los cálculos estequiométricos descritos de manera extensa en el Anexo 1 de este documento, se encontró la cantidad necesaria de precursor para obtener el porcentaje de fase activa deseado para cada catalizador. La impregnación se realizó en un solo paso, durante el cual, cada soporte se colocó en un crisol de porcelana de 30 ml, por otro lado, en un vaso de precipitado de 50 ml, se pesó la cantidad de precursor necesario y se añadió agua destilada para disolverlo cuidando que la cantidad de agua no fuera demasiada para dificultar su evaporación ni reducida para no alcanzar a dispersar la fase activa sobre el soporte, la cantidad de agua destilada empleada para la impregnación estuvo determinada por la densidad de cada soporte, a menor densidad mayor cantidad de agua destilada, por último; Una vez teniendo impregnada la fase activa sobre los soportes, los crisoles se colocaron sobre una parrilla de calentamiento y agitación magnética a una temperatura de 80 °C para evaporar el exceso de agua en cada crisol, este proceso tuvo un tiempo de espera de 60 min.

Una vez evaporado el líquido, los catalizadores impregnados fueron calcinados a una temperatura de 400 °C por 4 horas en una mufla Thermo Scientific con rampa de 20 °C por min. para comenzar con la reducción de los componentes orgánicos de los nitratos utilizados, y terminando con el proceso de reducción con flujo de H<sub>2</sub> para la obtención de la fase metálica sobre los soportes.

### **3.3. ACTIVACIÓN CATALÍTICA**

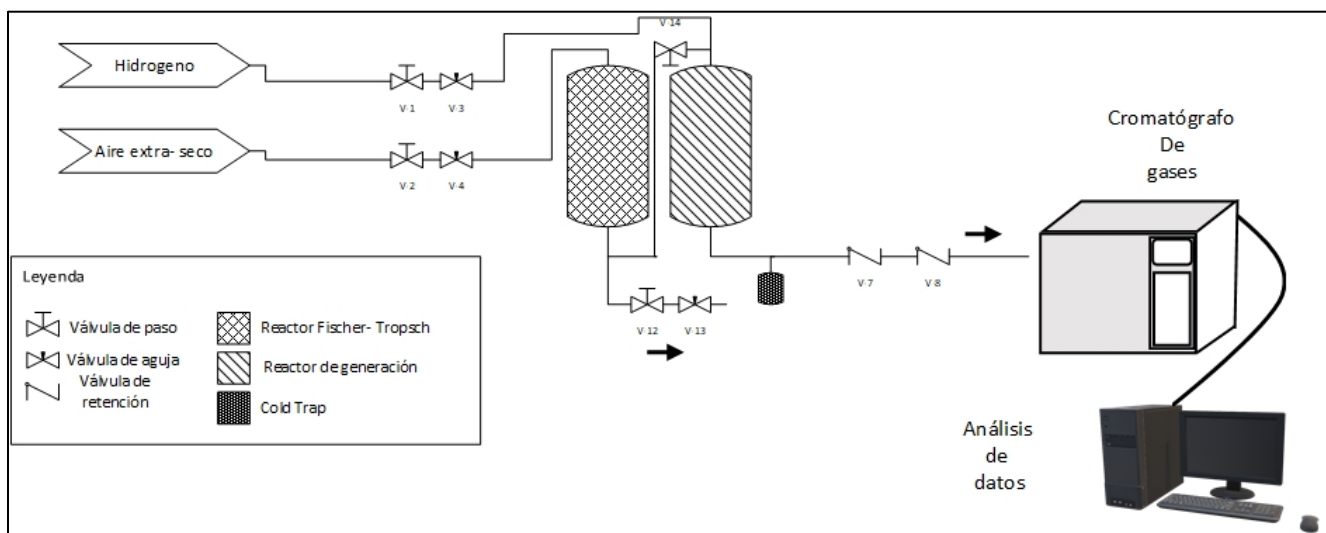
La activación de los catalizadores se realizó a presión atmosférica en un reactor de cuarzo con un diámetro de 1 pulgada, el cual estaba colocado en el interior de un horno tubular. En el interior del tubo de cuarzo, se colocó cada catalizador en una nave de porcelana y se cerró con dos tapas de teflón que tenían conexiones de tubing de 1/4 de pulgada. Esto aseguró un flujo continuo tanto del reactante como del gas de arrastre a través del tubo de cuarzo para llevar a cabo la reacción de reducción. Cada catalizador fue activado siguiendo este procedimiento:

Una vez colocado el catalizador dentro del reactor de cuarzo, se procedió a activar los catalizadores mediante un proceso de calentamiento gradual desde la temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de 10°C por minuto, mientras se aplicaba un flujo constante de 50 ml/min de N<sub>2</sub> como gas de arrastre. Al alcanzar la temperatura de 600°C, se introdujo un flujo de 35 ml/min de H<sub>2</sub> como agente reductor. Esta temperatura y flujo de hidrógeno se mantuvieron constantes durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el sistema desde 600°C hasta la temperatura ambiente únicamente con un flujo de N<sub>2</sub>. Es importante destacar que este proceso permitió la activación efectiva de cada catalizador para su posterior uso en la reacción de reducción.

### **3.4. EVALUACIÓN EN EL PROCESO FT**

La selección de la temperatura, presión y tiempo de reacción para evaluar catalizadores basados en Fe y Co se fundamentó en el diseño del reactor utilizado, en consideraciones cinéticas y en el análisis termodinámico de las reacciones llevadas a cabo, así como en antecedentes reportados en la literatura. Debido a la alta estabilidad del CO<sub>2</sub>, se requieren temperaturas relativamente elevadas para su activación. En la sección 2.13 del presente trabajo se describen las temperaturas reportadas para llevar a cabo la reacción Fischer–Tropsch en función de la fase activa del catalizador.

A partir de la revisión bibliográfica y de pruebas de reacción preliminares, se decidió operar a temperaturas distintas para cada fase activa: 240 °C para Co y 270 °C para Fe, las cuales corresponden a la temperatura mínima requerida para que la reacción ocurra en cada uno de los casos. El tiempo de reacción se estableció como un parámetro fijo, ya que la carga de grafito introducida en el generador de la mezcla CO/CO<sub>2</sub> se consumía completamente en aproximadamente 140 minutos; por ello, el periodo de evaluación se fijó en 120 minutos. Finalmente, la presión de operación se determinó con base en la literatura, por lo que se seleccionó un valor nominal de 110 psig, correspondiente a una condición de baja presión.



**Figura 3.2.** Diseño de sistema de reacción Fischer- Tropsch.

La figura 3.2 muestra el sistema de reacción utilizado para llevar a cabo el proceso Fischer-Tropsch el cual se describe a continuación. En la primera sección de la tubería, se encuentra el sistema de generación de CO el cual consta de 1 horno tubular Narbertherm, en el cual se encontraba un reactor tipo pistón con diámetro interno de 9.5 mm y 500 mm de largo, conectado en paralelo con válvulas independientes para hacer pasar la mezcla generada por la tubería de tubing de 6.35 mm hacia el sistema de reacción FT o para realizar muestreos del sistema de generación. Dentro del reactor se colocó 1 g. de grafito comercial en polvo (Sigma- Aldrich) soportado sobre 50 mg. de lana de cuarzo. La oxidación parcial del grafito se llevó a cabo durante 2 horas con un flujo de 60 ml/min de aire extra seco grado reactivo y una temperatura de 800 °C. Se determinó que la evaluación catalítica solo podía llevarse a cabo por un periodo de tiempo no mayor a 120 minutos ya que era el tiempo que tardaba en consumirse todo el grafito colocado

dentro del reactor.

La salida del horno tubular donde se generaba la mezcla CO/CO<sub>2</sub> estaba conectada a una tubería por donde entraba el flujo de H<sub>2</sub>. La mezcla de CO y H<sub>2</sub>, junto con CO<sub>2</sub> residual de la generación de CO se hizo pasar por un reactor tubular de 6.5 mm. que se encontraba dentro de un horno tubular, dentro del reactor se colocó una cama de lana de cuarzo de 70 mg. y 50 mg. de catalizador previamente reducido. La reacción FT se llevó a cabo durante 120 min. a una temperatura de 240 °C para la evaluación de los catalizadores de Co y 270 °C para catalizadores de Fe, ambos con flujo de H<sub>2</sub> de 26 ml/min y flujo de la mezcla aire/CO/ CO<sub>2</sub> de 40 ml/min y presión de 110 psig.

Por último, en la salida del reactor donde se llevó a cabo la reacción FT se encontraba una trampa de cera en frío, esto con la intención de que ahí se precipitaran los productos líquidos obtenidos. Y en el tramo final del sistema con la ayuda de un reductor de presión se disminuyó la presión a la cual se llevó a cabo la reacción, hasta una presión de seguridad (10 psi) y un flujo de 20 ml/min para poder inyectar los gases que salían del sistema de reacción hacia el cromatógrafo de gases y poder tomar el muestreo para el espectro F-TIR de forma segura.

Es importante señalar que todas las evaluaciones se realizaron por duplicado con el propósito de verificar la reproducibilidad del sistema de reacción, minimizar errores asociados a la operación y al análisis, y asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

### **3.4.1. Análisis de incertidumbre y error experimental**

Las mediciones experimentales realizadas en este estudio están sujetas a incertidumbres asociadas tanto a la operación del sistema como a las técnicas analíticas empleadas. La temperatura de reacción del horno tubular se controló mediante el uso del sistema de control integrado además de mediciones externas con un termómetro de termopar de 8 canales, de acuerdo con ambas mediciones la temperatura contaba con una incertidumbre estimada de  $\pm 10$  °C, mientras que la presión de operación presentó variaciones menores a  $\pm 2$  psig. La alimentación de los reactantes se reguló mediante válvulas de aguja y los flujos fueron medidos con un medidor de caudal por desplazamiento de burbuja, cuya incertidumbre se estima en  $\pm 2$  %.

En el análisis por cromatografía de gases con el detector de conductividad térmica (TCD), la repetibilidad del sistema se estimó en un rango de  $\pm 3-5$  %, considerando variaciones en el muestreo y en la respuesta del detector. Asimismo, la preparación y carga del catalizador presentó una incertidumbre inferior al 0.5 % en masa. Con el fin de minimizar estos errores, las evaluaciones catalíticas se realizaron por duplicado bajo condiciones controladas y se analizaron una vez alcanzado el estado estacionario.

### **3.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

En la presente investigación, se emplearon diversas técnicas de caracterización para analizar los catalizadores estudiados. Estas incluyen la Difracción de Rayos X (DRX) para la estructura cristalina, Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS) para confirmar la síntesis del SBA-15, Fluorescencia de Rayos X con Dispersión de Longitud de Onda (WD-XRF) para análisis elemental, Área BET para determinar área superficial, volumen y diámetro de poro, Técnica Reducción a temperatura programada con  $H_2$  ( $H_2$ -TPR) para estudiar el comportamiento de la reducción de cada catalizador, Cromatografía de Gases para determinar generación y consumo de reactantes y por último, Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (F-TIR) para características químicas.

Estas técnicas proporcionaron una comprensión integral de las propiedades de los materiales, lo cual fue crucial para el desarrollo de la investigación. A continuación, se detallan los principios elementales de cada una de las técnicas utilizadas

#### **3.5.1. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es una poderosa técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones cristalinas preferidas (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la cristalinidad, la tensión y los defectos del cristal. Los picos de difracción de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos reticulares en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un material dado[53].

La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones cumplen la ley de Bragg (Ec. 17) [53]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{Ec.17}$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el espacio interplanar que genera la difracción y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados luego se detectan, procesan y cuentan.

Al escanear la muestra a través de un rango de ángulos de  $2\theta$ , se deben alcanzar todas las direcciones de difracción posibles de la red debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción a espacios  $d$  permite la identificación del compuesto porque cada compuesto tiene un conjunto de espacios  $d$  únicos.

Por lo general, esto se logra mediante la comparación de espacios  $d$  con patrones de referencia estándar. Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un porta muestras y un detector de rayos X [53].

Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un objetivo aplicando un voltaje y bombardeando el material objetivo con electrones. Cuando los electrones tienen suficiente energía para desalojar los electrones de la capa interna del material objetivo, se producen espectros de rayos X característicos. Estos espectros constan de varios componentes, siendo los más comunes  $K\alpha$  y  $K\beta$ .  $K\alpha$  consta, en parte, de  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ .  $K\alpha_1$  tiene una longitud de onda ligeramente más corta y el doble de intensidad que  $K\alpha_2$ . Las longitudes de onda específicas son características del material objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr). Se requiere filtrado, mediante láminas o monocromáticos de cristal, para producir los rayos X monocromáticos necesarios para la difracción.  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  tienen una longitud de onda lo suficientemente cercana como para usar un promedio ponderado de los dos [53].

El cobre es el material objetivo más común para la difracción de un solo cristal, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha$  1.5418 Å). Estos rayos X se coliman y se dirigen a la muestra. A medida que

se giran la muestra y el detector, se registra la intensidad de los rayos X reflejados.

Cuando la geometría de los rayos X incidentes que inciden sobre la muestra satisface la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y aparece un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal de rayos X y la convierte en una tasa de conteo, que luego se envía a un dispositivo como una impresora o un monitor de computadora [53]. La geometría de un difractómetro de rayos X es tal que la muestra gira en la trayectoria del haz de rayos X colimado en un ángulo  $\theta$  mientras que el detector de rayos X está montado en un brazo para recolectar los rayos X difractados y gira en un ángulo de  $2\theta$ .

El instrumento utilizado para mantener el ángulo y rotar la muestra se denomina goniómetro. La difracción de rayos X en polvo se usa más ampliamente para la identificación de materiales cristalinos desconocidos (por ejemplo, minerales, compuestos inorgánicos). La determinación de sólidos desconocidos es fundamental para los estudios de geología, ciencias ambientales, ciencia de los materiales, ingeniería y biología [53].

Existen algunos puntos fuertes y algunas limitaciones de la difracción de rayos X en polvo (XRPD) [53]:

#### **Ventajas**

- **Rápido y Potente:** Proporciona una identificación de minerales desconocidos en menos de 20 minutos.
- **Determinación Mineral Inequívoca:** En la mayoría de los casos, ofrece una identificación mineral clara y definitiva.
- **Preparación Mínima de Muestra:** Requiere un mínimo esfuerzo de preparación de la muestra.
- **Amplia Disponibilidad de Unidades XRD:** Existe una amplia disponibilidad de unidades de difracción de rayos X.
- **Interpretación de Datos Sencilla:** La interpretación de los datos es relativamente sencilla.

#### **Limitaciones**

- El material homogéneo y monofásico es el mejor para la identificación de un compuesto desconocido
- Se requiere acceso a un archivo de referencia estándar de compuestos inorgánicos

- El material, en décimas de gramo, debe ser molido en polvo
- Para materiales mixtos, el límite de detección es» 2% de la muestra
- Para determinaciones de celdas unitarias, la indexación de patrones para sistemas cristalinos no isométricos es complicada.
- Puede ocurrir superposición de picos y empeorar para "reflexiones" de ángulo alto

### **3.5.2. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS)**

El ángulo pequeño de rayos X es una técnica para estudiar características estructurales de tamaño coloidal. Cualquier proceso de dispersión se caracteriza por una ley de reciprocidad, que da una relación inversa entre el tamaño de las partículas y el ángulo de dispersión. Las dimensiones coloidales (entre decenas y varios miles de Armstrong) son enormemente grandes en comparación con la longitud de onda de los rayos X (por ejemplo, la línea  $\text{CuK}\alpha$  de 1,54 Å), lo que hace que el rango angular de dispersión observable sea correspondientemente pequeño.

Dado que los rayos X se dispersan principalmente por electrones, podemos resumir la situación de la siguiente manera: la dispersión de ángulo pequeño de rayos X siempre se observa, y solo se observa, cuando existen faltas de homogeneidad en la densidad de electrones de tamaño coloidal en la muestra. Se nos permite limitar nuestras consideraciones a la dispersión coherente, ya que la dispersión incoherente es insignificamente débil en ángulos muy pequeños[54]. El proceso de dispersión se puede visualizar de la siguiente manera: los electrones resuenan con la frecuencia de los rayos X que atraviesan los objetos y emiten ondas secundarias coherentes, que se interfieren entre sí. La dispersión de ángulo pequeño (SAXS, SANS para rayos X y neutrones, respectivamente) en una de las técnicas analíticas más importantes para la caracterización estructural de materiales mesoestructurados [55].

### **3.5.3. Análisis BET o Fisisorción de $\text{N}_2$**

Hay dos métodos principales para medir la isoterma de adsorción, volumétrica y gravimétrica. En ambos métodos, el adsorbente se mantiene a una temperatura constante, generalmente cerca o en el punto de ebullición del adsorbente. La presión de adsorción se incrementa paso a paso y se mantiene constante durante un período de tiempo para permitir que ocurra la adsorción y que la temperatura del adsorbente se vuelva a equilibrar. El tiempo requerido depende de la disposición física y del sistema que se esté estudiando. Dado que el reequilibrio



al menos cinco veces. No se recomiendan tratamientos químicos múltiples en esta disposición vertical debido al empaquetamiento y la hinchazón [56].

Para ese propósito, se recomienda un tubo horizontal con un aumento de al menos 10 veces en el volumen de muestra efectivo. En cualquier caso, se recomiendan tubos de metal. Este tubo se sumerge en un baño de nitrógeno líquido (L) para controlar la temperatura.

Entre la zona refrigerada con nitrógeno líquido y el resto del equipo a temperatura ambiente (se recomienda termostatar a 0,1°C) existe una zona de transición (Z). Esta transición se indica en la figura 3.3 como la zona entre las líneas discontinuas en la zona superior (V2) e inferior (V3). Se recomienda controlar esta zona de transición. Una forma de hacer esto es tener una copa en forma de U (U) unida al tubo de muestra y controlar el nitrógeno líquido de modo que el nivel esté aproximadamente a la mitad de esta copa en U. Por lo tanto, uno tiene que observar cuidadosamente el nivel de nitrógeno líquido o usar un detector de nivel (D) para controlar el flujo de nitrógeno líquido (F) hacia el Dewar (objeto negro grande).

Para admitir gas, se abre la válvula del suministro de nitrógeno (G) (el suministro de nitrógeno debe tener un controlador de presión, válvulas de seguridad, etc.) con la válvula al área de muestra (C) cerrada. Luego se mide la presión con un Bourdon u otro transductor de presión de tipo membrana (B). Con la tecnología actual, hay pocas razones para usar los manómetros tradicionales (y una muy buena razón para no hacerlo). El volumen entre las dos válvulas (transductor+ válvulas+ tubería+ S) debe calibrarse utilizando métodos PV y cualquier laboratorio de estándares competente puede lograrlo[56].

#### **3.5.4. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)**

La reducción por temperatura programada (TPR) es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos dispersos sobre un soporte. El método TPR arroja información cuantitativa de la reducibilidad de la superficie del óxido, así como de la heterogeneidad de la superficie reducible [57].

La caracterización por TPR, es un método en el que una mezcla de gases reductores (normalmente del 3 % al 17 % de hidrógeno diluido en argón o nitrógeno) fluye sobre la muestra. Se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) para medir los cambios en la conductividad

térmica de la corriente de gas. La señal TCD luego se convierte en concentración de gas activo utilizando una calibración de nivel. Al integrar el área bajo la concentración frente al tiempo (o temperatura), se obtiene el gas total consumido [57].

El método H<sub>2</sub>-TPR proporciona una imagen cualitativa, y, a veces cuantitativa, de la reproducibilidad de la superficie del catalizador, así como de su alta sensibilidad a los cambios químicos que resultan de los promotores o las interacciones metal/soporte.

Por lo tanto, el método H<sub>2</sub>-TPR también es adecuado para el control de calidad de diferentes cargas de catalizador, ya que las desviaciones en los métodos de fabricación a menudo dan como resultado diferentes perfiles de reducción.

Una de las ventajas más significativas de los métodos de temperatura programada como H<sub>2</sub>-TPR es que son sondas muy sensibles de superficies oxídicas como los catalizadores soportados. Los métodos de temperatura programada son algunos de los mejores y más rápidos para identificar un óxido metálico o un catalizador de metal soportado, y se han convertido en métodos extremadamente valiosos y económicos para la caracterización de catalizadores [57].

### **3.5.5. Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersa (WD-XRF)**

La detección y análisis de rayos X por fluorescencia se suele realizar de dos modos: La espectroscopía de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDS) utiliza el reflejo de los rayos X en un cristal en un ángulo característico para detectar rayos X de una longitud de onda específica [58]. La espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) funciona según el principio de separar y detectar rayos X de energía específica y los muestra como histogramas. La creación de imágenes de elementos también es posible utilizando esta capacidad[58].

La fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda se basa en un dispositivo de difracción, como un cristal, para aislar el pico correspondiente a una línea analítica, ya que la longitud de onda difractada es mucho más intensa que otras longitudes de onda que se dispersan del dispositivo. La excitación en WD-XRF se realiza mediante un tubo de rayos X. La detección y medición de la intensidad se basa en el principio de difracción de rayos X, es decir, los rayos X

característicos de cada elemento tienen una longitud de onda distinta, y al ajustar la inclinación del cristal (que seleccionará y difractará solo una pequeña fracción de los rayos X entrantes en cada ángulo  $\theta$ ) en el espectrómetro, en un ángulo específico difractará la longitud de onda de los rayos X de elementos específicos[58].

El sistema utilizado en la espectrometría dispersiva de longitud de onda convencional generalmente consta de un tubo de rayos X, un cristal de análisis y un detector (centelleo o contador proporcional de flujo de gas) [58].

El haz difractado pasará a través de una rendija receptora de  $0,02^\circ$  y luego a un detector de centelleo (para rayos X de energía media a alta) o a un detector proporcional de flujo de gas con una ventana de película de poliéster delgada especialmente preparada (para rayos X de energía media a baja). El tubo de conteo proporcional de flujo de gas tiene un alambre de estaño que corre por su centro, con un potencial de 1 a 2 kV. Los rayos X son absorbidos por moléculas de gas (p. ej., P10: 90 % Ar, 10 % CH<sub>4</sub>) en el tubo, con fotoelectrones expulsados; que a su vez producen una cascada secundaria de interacciones, lo que produce una amplificación de la señal ( $\times 10^3$ – $10^5$ ) para que pueda ser manejada por la electrónica [58].

Esta señal se envía simultáneamente a un medidor de velocidad y a un registrador gráfico de banda. La salida en el gráfico de tiras se da en "Intensidad vs.  $2\theta$ ", donde  $\theta$  es el ángulo de difracción. Las mejoras en toda la cadena de conteo electrónico, incluido el selector de altura de pulso, han aumentado la capacidad de tasa de conteo  $\sim 10^6$  cps con precisión y linealidad de más del 1%.

El ángulo correspondiente a cualquier longitud de onda se puede calcular usando la relación  $\theta = \sin^{-1}(n\lambda/2d)$  donde  $n$  es el orden de difracción. En correspondencia con la longitud de onda de las líneas de rayos X, el valor  $2d$  del cristal y el orden de difracción, se puede calcular el rango de detección (valores  $\theta$ ). Se utilizan diferentes cristales de difracción, con  $2d$  (espaciado de red) que varía de 2,5 a 100 Å, para poder “alcanzar” las diferentes longitudes de onda de varios elementos. En los últimos años, el desarrollo de "cristales sintéticos en capas" de  $2d$  grandes ha llevado a la capacidad de analizar los elementos Z inferiores (Be, B, C, N, O), aunque las limitaciones inherentes en la física del proceso (por ejemplo, gran pérdida de señal por absorción en la muestra) limitan las aplicaciones. La espectrometría dispersiva de longitud de onda tiene una eficiencia

general baja debido a varias pérdidas de intensidad a través de la restricción de ángulos sólidos y la baja "reflectividad" del cristal de análisis. [58].

### **3.5.6. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (F-TIR)**

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (F-TIR) ahora se ha establecido como una poderosa herramienta analítica no destructiva para la caracterización de varios materiales. La interacción del haz IR con enlaces moleculares que tienen un momento dipolar eléctrico da como resultado una vibración específica para ese grupo funcional. Un requisito importante para registrar una banda de absorción es que la vibración resultante debe crear un cambio en el momento dipolar del enlace químico (o grupo funcional). En este caso, se dice que la vibración es infrarroja activa. Las primeras mediciones de F-TIR se realizaron utilizando KBr para dispersar la muestra y recolectar espectros de reflectancia difusa [59].

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier fue desarrollada por primera vez por William Coblentz en 1905 con fines de química analítica. Durante mucho tiempo se ha considerado como una herramienta analítica única para estudiar la estructura de moléculas pequeñas. La "Transformada de Fourier" es un método matemático que lleva el nombre de J.B.J Fourier y describe el análisis de cualquier señal variable en sus componentes de frecuencia constituyentes. La espectroscopía infrarroja (IR) se ocupa del estudio de las interacciones de la energía electromagnética infrarroja con la materia.

Permite realizar mediciones cualitativas y cuantitativas en varias muestras. El IR forma parte del campo electromagnético situado entre el visible y las microondas. La región más interesante del IR para el análisis químico es la región del infrarrojo medio situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . La región del infrarrojo lejano ubicada entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  es útil cuando se analizan moléculas que contienen átomos pesados, como compuestos inorgánicos [59].

Cuando el haz IR interactúa con la materia, la energía es absorbida por los enlaces químicos de las muestras, lo que provoca vibraciones en los enlaces químicos. La excitación conduce a cambios en el momento dipolar (cambio en la distancia de enlace químico entre dos átomos). Este cambio en el enlace químico se mide en espectroscopía infrarroja.

Para que ocurra la absorción IR, se deben verificar dos condiciones: (1) la molécula debe tener una vibración durante la cual el cambio en el momento dipolar (momento dipolar = carga x distancia) con respecto a la distancia es diferente de cero, y (2) la energía de la luz que incide sobre la molécula debe ser igual a una diferencia de nivel de energía vibracional dentro de la molécula. Por lo tanto, no todas las vibraciones posibles dentro de una molécula dan como resultado una absorción IR [59].

### **3.5.7. Espectroscopía de correlación de fotones**

La espectroscopía de correlación de fotones es una técnica de caracterización que se basa en el movimiento browniano de las partículas, el cual está relacionado con el diámetro hidrodinámico a través de la dispersión dinámica de la luz. A continuación, se describe de manera detallada este método de caracterización.

Un artículo histórico de Einstein publicado en 1905 relacionó el movimiento browniano con los movimientos térmicos aleatorios de las moléculas de disolvente que chocan con las partículas suspendidas. La mística del movimiento espontáneo de partículas suspendidas ha estimulado así la imaginación tanto de poetas como de científicos. Solo en las últimas tres décadas, con la invención del láser, el movimiento espontáneo de partículas submicroscópicas en solución pudo monitorearse mediante técnicas denominadas genéricamente métodos de dispersión de luz dinámica (DLS). Los métodos DLS monitorean la dependencia del tiempo de la intensidad de la luz dispersada por el medio  $I(t)$ . La velocidad a la que  $I(t)$  fluctúa con respecto a su valor medio depende a su vez de la velocidad a la que se mueven los elementos dispersores en solución, caracterizándose esta última por un coeficiente de difusión aparente,  $D_{(app)}$  [60].

La principal ventaja de utilizar los métodos DLS es que se puede obtener de forma rápida y precisa un valor para  $D_{(app)}$ . Este valor se obtiene de la función de autocorrelación de la corriente del fototubo o del ancho de línea del perfil de densidad espectral de la intensidad de la luz dispersa. Las partículas suspendidas en un fluido están en constante movimiento browniano como resultado de la interacción con las moléculas del fluido en suspensión. En la teoría de Stokes-Einstein del movimiento browniano, el movimiento de partículas de esferas lisas a muy baja concentración está determinado por la viscosidad y la temperatura del fluido en suspensión, así como por el tamaño

de las partículas.

Así, a partir de una medición del movimiento de las partículas en un fluido de temperatura y viscosidad conocidas, se puede determinar el tamaño de las partículas [60].

La técnica DLS prueba ópticamente el movimiento de las partículas. Las partículas suspendidas se iluminan con una fuente de luz monocromática coherente. La luz dispersada por las partículas suspendidas en movimiento tiene una fase dependiente del tiempo impartida desde la posición dependiente del tiempo. La fase dependiente del tiempo de la luz dispersada se puede considerar como un cambio de fase dependiente del tiempo o como un cambio de frecuencia espectral desde la frecuencia central de la fuente de luz. Medido a lo largo del tiempo, el movimiento aleatorio de partículas forma una distribución de cambios de fase óptica o cambios de frecuencia espectral. Estos desplazamientos se determinan por comparación con toda la luz dispersada (modo homodino o de autgolpe) o utilizando una parte de la luz incidente como referencia (modo heterodino). Independientemente de la configuración, las señales ópticas recibidas de las partículas están relacionadas con la eficiencia de dispersión de las partículas y, por lo tanto, se dispersan según la intensidad ponderada [61].

La sedimentación de partículas, en función de su densidad, establece un límite superior al tamaño de partícula que puede evaluarse mediante la técnica; normalmente, el límite superior es mucho menor que 10  $\mu\text{m}$ . DLS fue desarrollado para suspensiones estáticas. Siempre que se adopten ejes ortogonales de flujo y observación, las muestras que fluyen pueden, en algunas circunstancias, medirse si el procedimiento se valida adecuadamente. Diferentes modos de difusión, interacción partícula-partícula, dispersión múltiple y fluorescencia pueden influir significativamente en el diámetro aparente de la partícula calculado a partir de un experimento DLS [61].

#### **3.5.7.1. Preparación de la muestra de prueba**

Las muestras de prueba deben consistir en partículas bien dispersas en un medio líquido. Los procedimientos de dispersión como sonicación, filtración, etc. pueden influir en el resultado y, por lo tanto, deben informarse. El líquido de suspensión deberá:

- a)** ser lo suficientemente transparente (no absorbente) y no fluorescente en la longitud de onda del láser,

- b)** estar libre de contaminación por partículas,
- c)** no disolver, hinchar o coagular el material particulado,
- d)** tener un índice de refracción conocido que sea lo suficientemente diferente del de los materiales particulados,
- e)** tener un valor conocido de viscosidad dentro de  $\pm 2$  % sobre el rango operativo de temperatura a ser usado, y
- f)** cumplir con las pautas del instrumento para dispersión de fondo baja.

La supresión inadecuada de la doble capa puede tener una influencia significativa en el diámetro hidrodinámico. Un medio con fuerza iónica lo suficientemente alta como para suprimir la doble capa eléctrica o difusa puede mejorar la concordancia entre los resultados obtenidos por DLS y microscopía electrónica. Una conductividad de 1 mS/cm suele ser suficiente para lograr esto entre el diámetro hidrodinámico y el obtenido por técnicas de microscopía, especialmente para partículas pequeñas. El agua se utiliza a menudo como medio de suspensión. Se recomienda el uso de agua recién desionizada y filtrada (tamaño de poro 0,2  $\mu\text{m}$ ). Puede añadirse una traza de aditivo iónico (p. ej., NaCl a una concentración de 10 mmol/l = 0,6 g/l) a dichas muestras para reducir el espesor de la doble capa. Sin embargo, se debe tener precaución de que dicho ajuste de la fuerza iónica no haga que la muestra sea inestable o que el aditivo no reaccione con la muestra (por ejemplo, Cl con iones Ag) [61].

#### **3.5.7.2. Límites de concentración**

El límite inferior de concentración del rango de trabajo de DLS está determinado, entre otros factores como el tamaño de las partículas, la sensibilidad del detector, etc., por el número de partículas que están presentes en el volumen de dispersión. La intensidad de la luz dispersada (p. ej., expresada como tasa de conteo o  $I_s$ ) de la muestra que contiene las partículas dispersas debería ser idealmente  $\geq 10$  veces la señal obtenida por el medio de suspensión solo.

Las relaciones de intensidad dispersas por debajo de 10, ya sea causadas por fracciones de masa de partículas bajas o por distribuciones de tamaño de partículas muy amplias, darán como resultado una mayor variación de los resultados y una menor precisión [61].

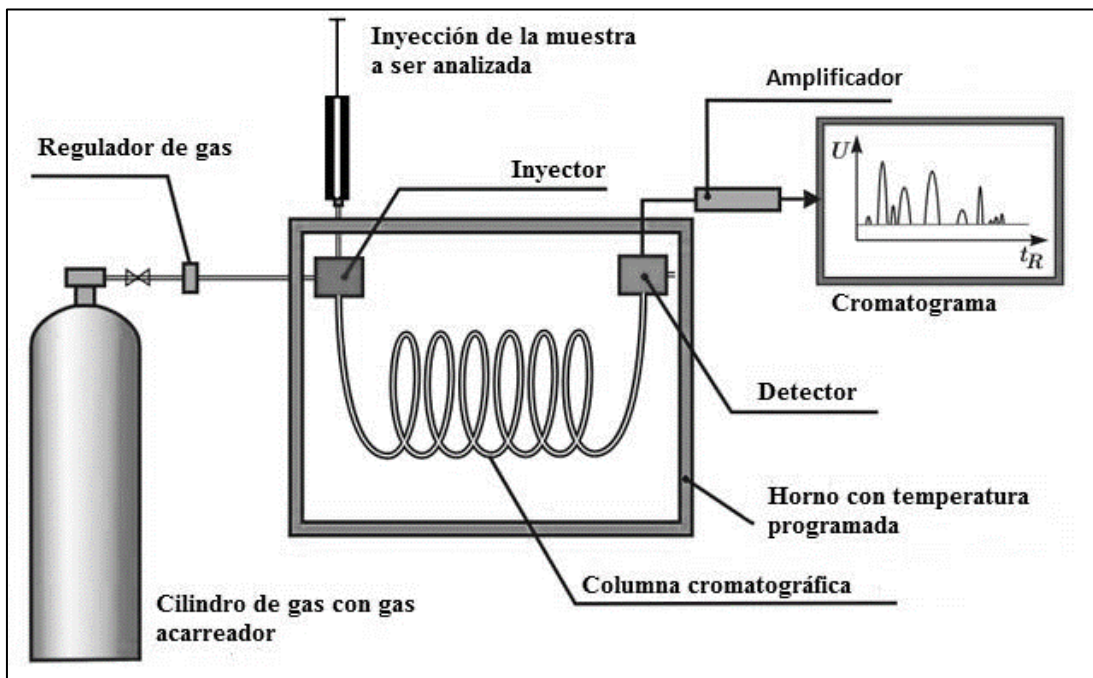
### 3.5.7.3. Comprobaciones de la idoneidad de la concentración

La concentración máxima de partículas dispersas que se puede medir sin que la concentración influya en el tamaño de partícula informado se determina mediante la interacción partícula-partícula y la dispersión múltiple. Este límite de concentración debe determinarse empíricamente por dilución [61].

## 3.5.8. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases (GC) es una técnica analítica de uso muy extendido. Empleada para determinar la composición de una mezcla de productos químicos (muestra). Un gas portador se utiliza para transportar la muestra por la columna del cromatógrafo de gases. La figura 3.4 muestra un esquema general del funcionamiento de un cromatógrafo de gases.

Las impurezas críticas en el gas portador, como el agua o el oxígeno, pueden interactuar con la fase estacionaria y provocar problemas significativos, como un elevado ruido de línea base y purga de la columna en el cromatograma de gases de salida, lo que reduciría la sensibilidad del analizador y reduciría la vida útil de la columna.



**Figura 3.4.** Esquema de operación de un cromatógrafo de gases[62].

En términos generales, la cromatografía de gases consiste en introducir una muestra en el puerto de inyección del cromatógrafo o mediante una válvula que hace inyecciones controladas de los gases. Una vez inyectados, éstos se volatilizan y los vapores o gases formados son arrastrados por un gas inerte hacia una columna cromatográfica. El diferente grado de interacción de los componentes de la mezcla con la fase estacionaria de la columna hace posible la separación. Finalmente, los componentes separados pueden ser detectados, caracterizados y cuantificados utilizando diferentes detectores.

Un cromatógrafo de gases utiliza diversos gases en su operación en función del analizador y del tipo de detector concretos. El uso del gas especial y el equipo correctos cuando realice una cromatografía de gases mejorará considerablemente la precisión de sus resultados analíticos [63].

# ***CAPÍTULO 4***

## ***Análisis de resultados***

*"Este capítulo presenta el análisis e interpretación de los resultados obtenidos durante la investigación, destacando su relevancia en el contexto del estudio y comparándolos con hallazgos previos reportados en la literatura."*

## 4.1. ANÁLISIS BET DE LOS SOPORTES

El análisis BET de los soportes se realizó en un equipo para análisis BET 3P instrument characterization of particles, powders and pores, por otro lado, el análisis DLS se llevó a cabo en un analizador de partículas zeta/ nano nanoplus particulate systems. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 4.1.** Análisis BET de los soportes.

| Soporte                                   | Área superficial BET [m <sup>2</sup> /g] | Volumen de poro [cm <sup>3</sup> ] | Tamaño de poro [nm] | Diámetro hidrodinámico de partículas [nm] |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|
| SBA-15                                    | 542.452                                  | 0.826                              | 5.73                | 2678                                      |
| $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 273.00                                   | 0.551                              | 16.796              | 1494                                      |

El SBA-15 muestra un área superficial notablemente más grande en comparación de  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, ésta última muestra un mayor tamaño de poro que el SBA-15. Los resultados de área superficial pueden ser comparados con investigaciones anteriores en las cuales el área superficial promedio para la síntesis del SBA-15 bajo condiciones normales se encuentra en el rango de 500 a 650 m<sup>2</sup>/g [64][65][66].

El óxido de aluminio gamma muestra un área superficial más baja con un tamaño de poro mucho más grande, esto puede ayudar a la eficiencia catalítica durante la evaluación, ya que, el tamaño de poro está relacionado a la formación de nano fibras o nanotubos de carbono los cuales encapsulan la fase activa dentro de los poros del soporte, impidiendo que puedan entrar en contacto con los reactantes. Es por ello que al tener un tamaño de poro más grande puede tener menos posibilidades de que la fase activa quede encapsulada por la formación de carbono durante la evaluación. Una reducción del área superficial en cualquier soporte mesoporoso durante la impregnación, podría atribuirse a la cobertura de la superficie por las especies metálicas, al ocupar área sobre la superficie del soporte, ésta se reduce.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos por DLS se puede resaltar que en el SBA-15, su gran área superficial y volumen de poro promueven la agregación de las partículas, lo que da lugar a diámetros más grandes. En contraste, en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la menor área superficial y volumen de poro, junto con un mayor tamaño de poro, ayudan a mantener las partículas mejor distribuidas y con menor tendencia a agruparse.

## 4.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN SBA-15

En la figura 4.1 se muestra la isoterma de adsorción/desorción del SBA-15, este material exhibe una isoterma del tipo IV, es característica de sólidos mesoporosos ya que presenta un ciclo de histéresis H1, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos [67]. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, este tipo de isoterma es característica de los materiales con poros en el rango de mesoporos (2-50 nm) [68]. El ciclo de histéresis que presenta el material se encuentra en materiales que presentan una gama estrecha de mesoporos uniformes característicos de algunas sílices como el MCM-41, SBA-15, MCM-48, etc. Las isotermas y el ciclo de histéresis del material dejan ver la existencia de un material de tamaño de poro altamente ordenado y uniforme característico de este material [64].

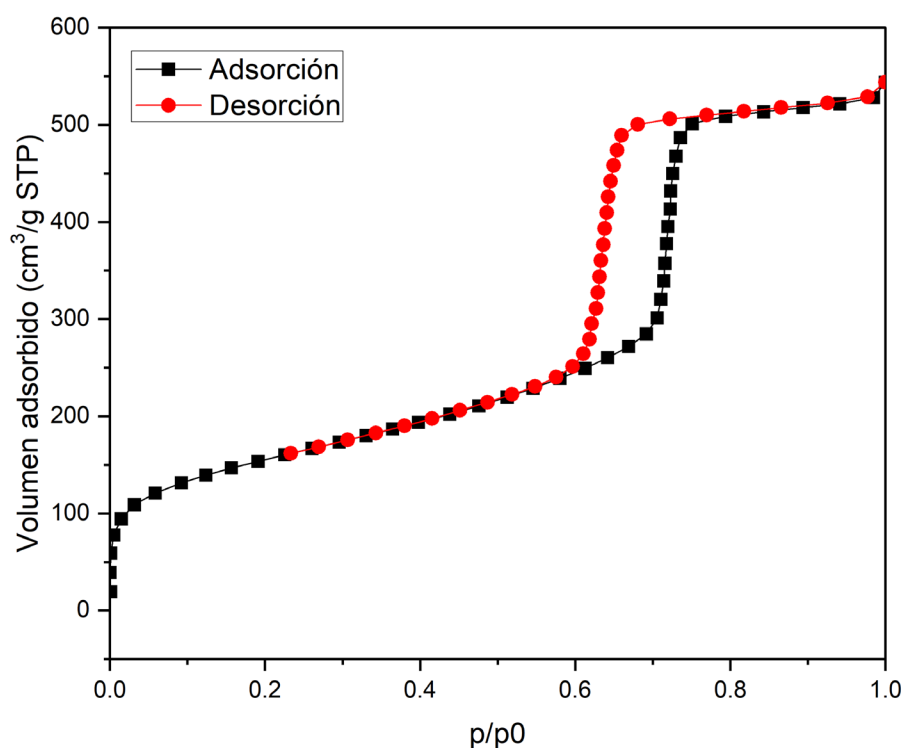


Figura 4.1. Isotherma de adsorción de SBA-15.

### 4.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

En la figura 4.2, se muestran las isotermas de adsorción/desorción del óxido de aluminio gamma, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC referente a las isotermas, describe una isoterma del tipo IV al igual que el SBA-15 característica de sólidos mesoporosos. Sin embargo, en su histéresis presenta un tipo H3. Los ciclos de este tipo están dados por agregados no rígidos de partículas en forma de placa, pero también cambian, si la red de poros consta de macroporos que no están completamente llenos de condensado de poros [69]. Estos resultados pueden ser comparados con otros autores en los que se encuentra que el ciclo de histéresis para este tipo de alúminas se encuentra en  $p/p_0$  entre 0.4 y 1 [70].

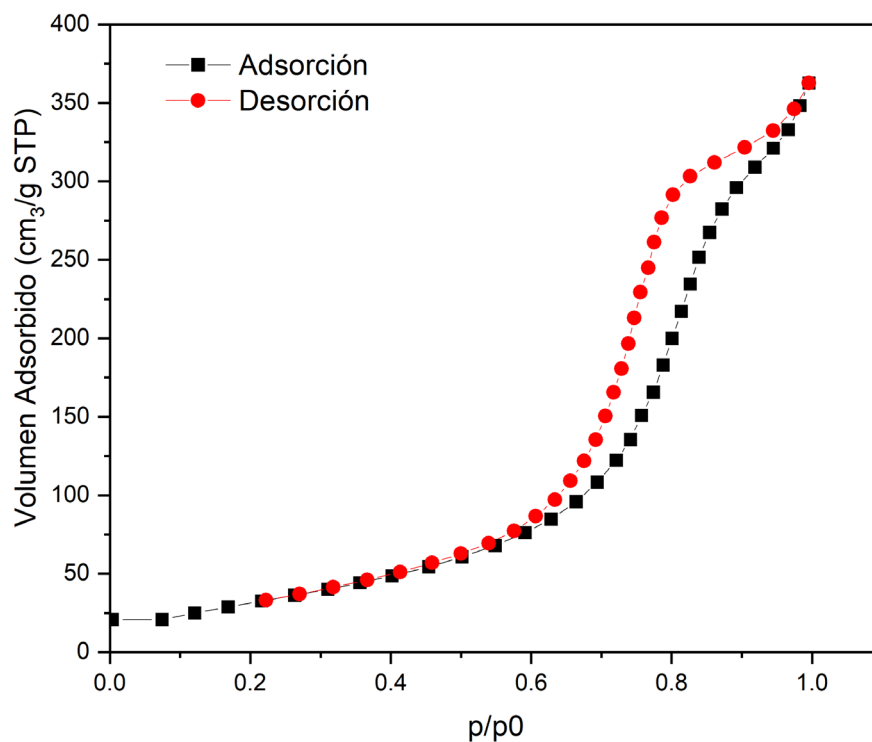
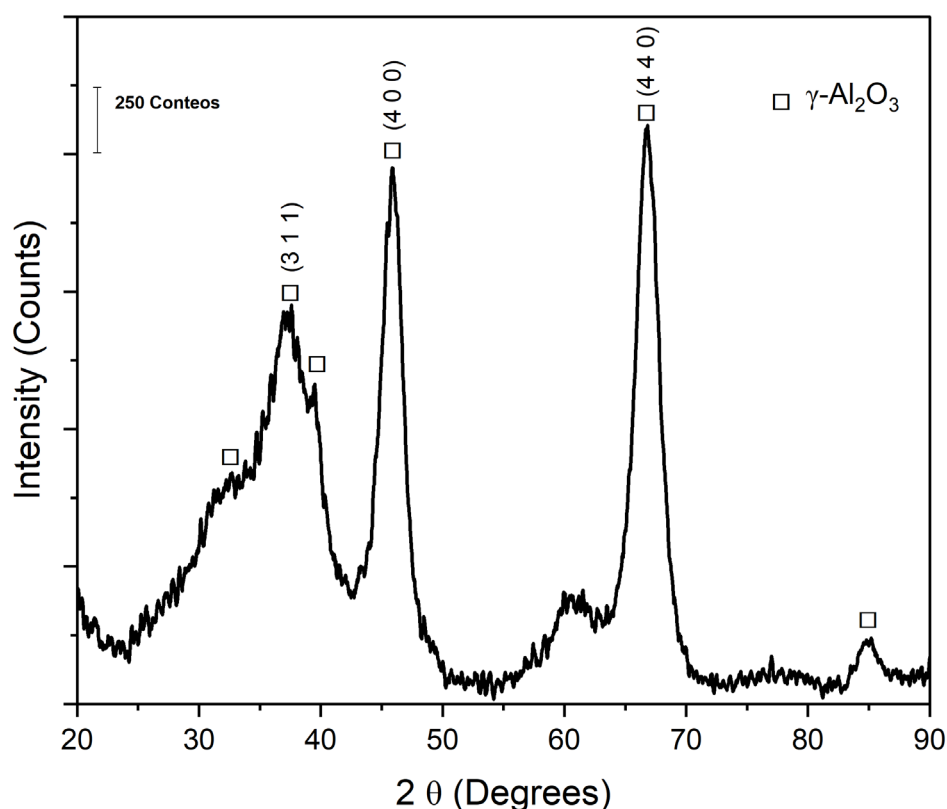


Figura 4.2. Isotherma de adsorción de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

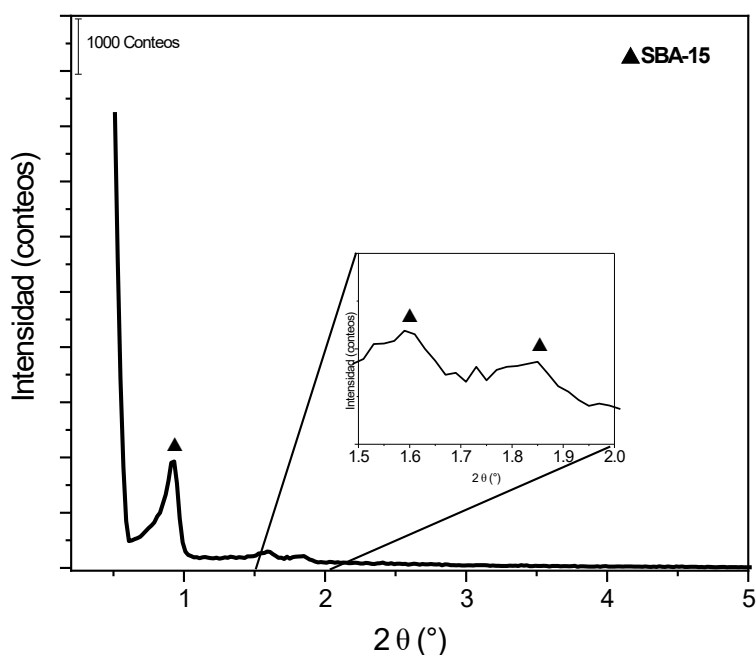
#### 4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS SOPORTES

La identificación de fase y el análisis cuantitativo se realizaron mediante difracción de rayos X en polvo (XRD); los patrones se registraron en un Rigaku Ultima IV configurado en geometría Bragg-Brentano, usando un ánodo de Cu ( $K\alpha = 1.54187 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se llevaron a cabo desde ángulos de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , con una velocidad de escaneo de  $2 \text{ grados. Min}^{-1}$ .



**Figura 4.3.** Difractograma del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.3 podemos apreciar el difractograma de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial. El cual está reconocido por sus picos característicos en  $2\theta$  igual a  $37.6$ ,  $39.4$ ,  $45.7$ ,  $48.9$ ,  $60.8$ ,  $66.7$  y  $85$ , con un sistema cristalino cúbico con parámetros de red  $a=b=c=3.41$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Este material fue identificado con la tarjeta ICDD PDF: 00-001-1303. El material presenta picos poco definidos y además de secciones con picos superpuestos con una intensidad decreciente conforme se realiza en análisis, este comportamiento es causado principalmente por problemas asociados a la baja cristalinidad del material debido a que es un material con propiedades mesoporosas, lo que dificulta el crecimiento de la red cristalina. Estos resultados pueden ser comparados con otros autores los cuales sintetizaron esta misma fase mediante distintos métodos de síntesis [71][70].



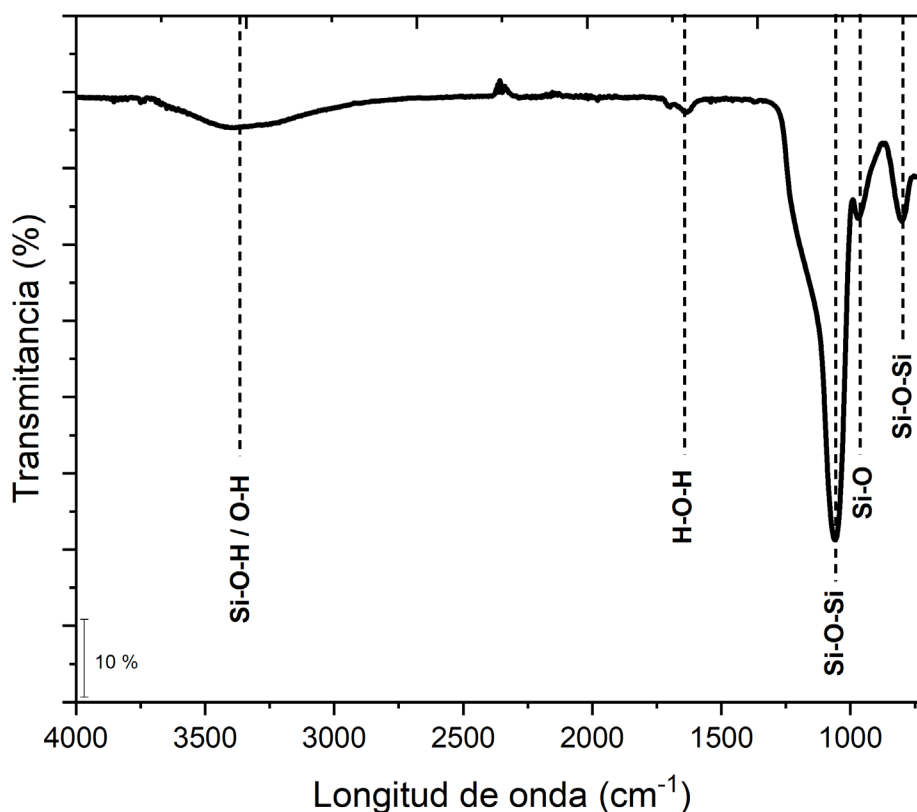
**Figura 4.4.** Difractograma del soporte SBA-15 por SAXS.

La caracterización se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X de ángulo bajo marca Philips Instruments con una potencia nominal de 3 kW y un rango de medición  $2\theta$  de  $-3^\circ$  a  $120^\circ$ , el difractograma obtenido que se presenta en la figura 4.4 reveló picos característicos que son indicativos de la estructura altamente ordenada de poros en el SBA-15. La caracterización de estos picos es esencial para determinar la organización y la cristalinidad del material.

En este caso, se observaron tres picos definidos en el difractograma, localizados en los ángulos  $2\theta$  de aproximadamente  $1^\circ$ ,  $1.6^\circ$  y  $1.9^\circ$ . Estos ángulos corresponden a los ángulos de difracción característicos de los planos cristalinos del SBA-15. Según la literatura y artículos previos sobre la difracción de rayos X de SBA-15, estos picos pueden ser indexados como (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente [72], [73]. Es importante destacar que la posición y la intensidad de estos picos pueden variar ligeramente dependiendo de las condiciones de síntesis y de la composición exacta del material. Sin embargo, la presencia de los picos característicos en los ángulos esperados confirma que la muestra sintetizada corresponde a la estructura de SiO<sub>2</sub> tipo SBA-15.

## 4.5. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (F-TIR)

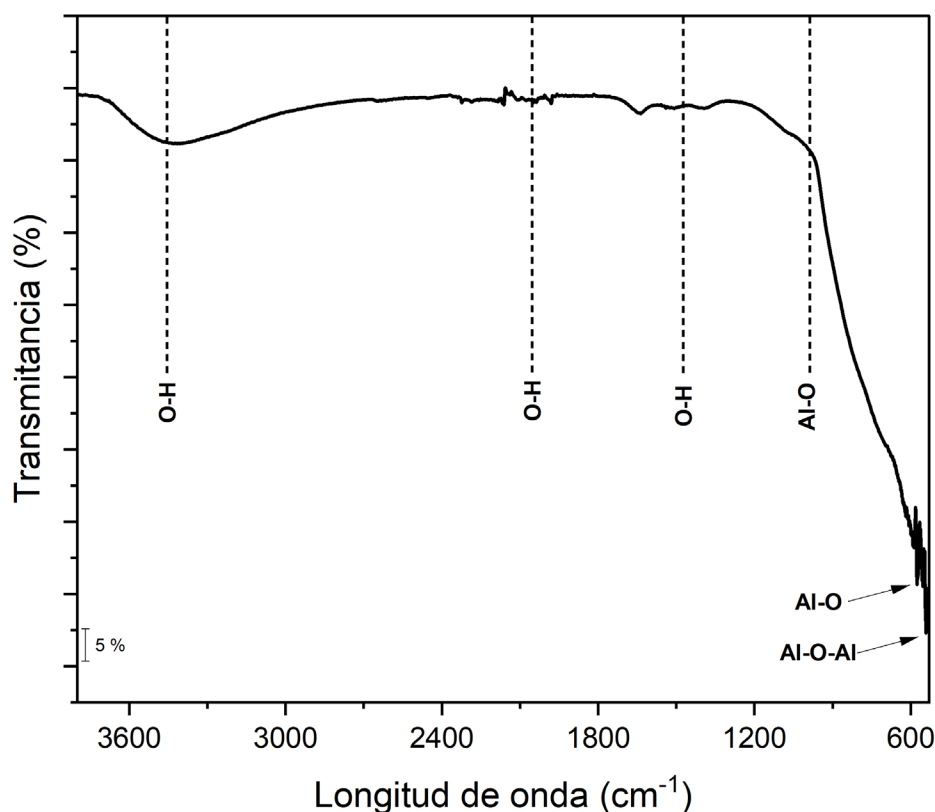
Para las mediciones F-TIR se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo NICOLET IS50 F-TIR el cual se operó en modo de transmitancia para los catalizadores frescos en modalidad ATR (Reflectancia total atenuada) en un intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.5.** Espectro F-TIR del soporte SBA-15.

En la figura 4.5 se pueden observar los resultados IR del material SBA-15. Fue detectada una banda de absorción claramente definida en 3450  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se asoció con la vibración de estiramiento de los grupos silanol superficiales (Si-O-H) y/o la presencia de humedad adsorbida (enlaces O-H) [74]. La banda a 1639  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras de SBA-15 se debe a la banda de deformación de  $-\text{OH}$ , y la banda nítida a 968  $\text{cm}^{-1}$  están asociada con los grupos Si-OH correspondiente a la vibración Si-OH [75]. Las bandas de absorción de 1082 y 800  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la extensión asimétrica y simétrica del armazón Si-O-Si, respectivamente [76].

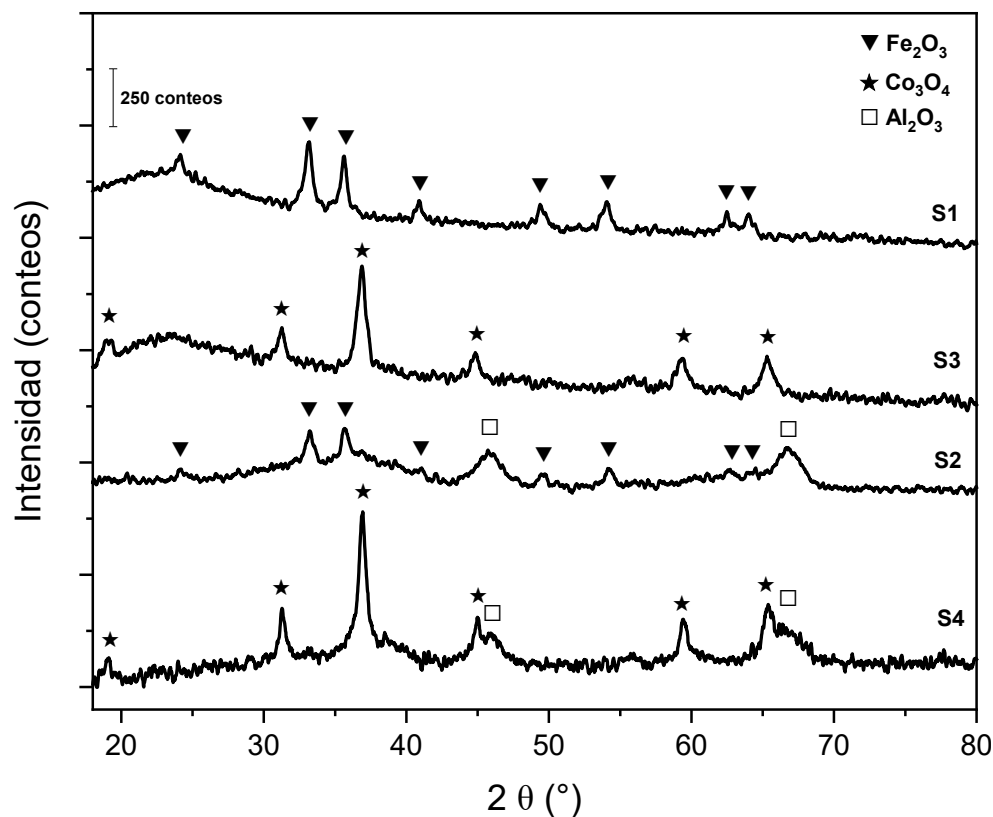
En el espectro IR no se logran apreciar interacciones que puedan estar relacionadas a la presencia del surfactante utilizado en la síntesis, por lo cual se puede determinar que este fue eliminado completamente durante el proceso de calcinación. Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por otros autores en investigaciones anteriores[65], [77].



**Figura 4.6.** Espectro F-TIR soporte  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El espectro correspondiente al óxido de aluminio gamma ( $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se muestra en la figura 4.6, éste, revela vibraciones características en varias bandas, incluyendo las vibraciones de los enlaces O-H y H-O-H en  $1620\text{ cm}^{-1}$  y  $3480\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que indican la presencia de agua adsorbida o hidroxilos superficiales. Además, las vibraciones asociadas con los enlaces Al-O y Al-O-Al se definen en las bandas alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$ . Estas vibraciones son características de la estructura del óxido de aluminio y están relacionadas con la red cristalina del material [78][79][80].

## 4.6. XRD DE CATALIZADORES FRESCOS



**Figura 4.7.** Difractograma de los catalizadores frescos S1 (SBA-15/Fe), S2 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ ), S3 (SBA-15/Co) y S4 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ).

Los resultados presentados a partir de esta sección seguirán una nomenclatura para referirse a cada uno de los catalizadores evaluados durante la síntesis Fischer–Tropsch. Esta nomenclatura se muestra en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Nomenclatura de los materiales usados

| Material                               | Nomenclatura |
|----------------------------------------|--------------|
| SBA-15/ 15% Fe                         | S1           |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/15\%$ Fe | S2           |
| SBA-15/15% Co                          | S3           |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/15\%$ Co | S4           |

En la figura 4.7 se muestran los resultados XRD, de los catalizadores frescos. El patrón de difracción del catalizador  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3/15\text{Fe}$  (S2), muestra los picos característicos del óxido de hierro en su fase Hematita en  $2\theta$  igual a  $24^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $39^\circ$  y  $54^\circ$ , con una estructura romboédrica, este material fue identificado con la tarjeta ICSD PDF card: 01-085-0987.

Estos resultados coinciden con lo obtenido en el análisis  $\text{H}_2$ -TPR (Figura. 4.8.) que explica la reducción de la fase hematita de óxido de hierro a la fase magnetita. Con un grupo espacial 167, parámetros de red  $a=b=c=5.42$  y ángulos  $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$ .

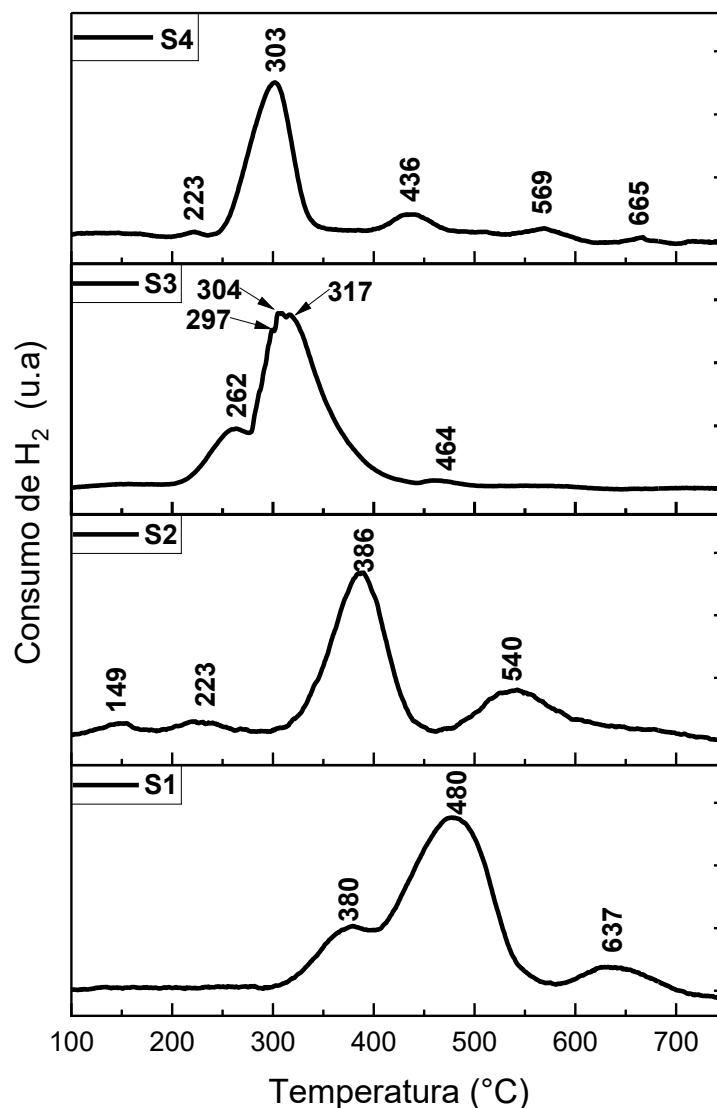
Por otro lado, en el catalizador  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3/15\text{Co}$  (S4) se identifican los picos de difracción característicos con mayor intensidad para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se encuentran en  $2\theta$  igual a  $31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $59^\circ$ ,  $65^\circ$ . Estos picos fueron identificados con la tarjeta ICSD PDF card 01-076-1802. Este material tiene una estructura cúbica con un grupo espacial 227 con parámetros de red  $a=b=c=8.0720$  y ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

La muestra S3 corresponde al catalizador SBA-15/Co en él se presentan picos de difracción propios del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [81] en ángulos de difracción en  $2\theta$  igual a  $31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $59^\circ$ ,  $65^\circ$ . Con una estructura cúbica con grupo espacial 227 y parámetros de red  $a=b=c=8.08$ , ángulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  identificado con la tarjeta ICDD PDF card: 01-078-1969.

Por último, se muestra el espectro del catalizador de Fe soportado en SBA-15 (S1), este espectro fue identificado como óxido de hierro en fase hematita[82] con grupo espacial 167, sistema cristalino romboédrico y parámetros de red  $a=b=c=5.03$  y ángulos  $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$ . Estos resultados pueden ser comparados con investigaciones como la de Atashin *et.al.* [83]. No se observan picos de difracción correspondientes al SBA-15, esto, debido a que es una sílice mesoporosa que, por sus propiedades, carece de cristalinidad presentando una estructura amorfa, sin embargo, se presenta su respectiva caracterización e identificación secciones arriba.

La identificación de las fases activas presentes en los catalizadores a través de los patrones de difracción obtenidos por la difracción de rayos X fue un punto de partida para conocer el comportamiento redox de las especies metálicas a través del análisis  $\text{H}_2$ - TPR, facilitando una interpretación más precisa de los mecanismos de reducción y de la interacción metal–soporte.

## 4.7. ANÁLISIS H<sub>2</sub>-TPR



**Figura 4.8.** Perfil de reducción los catalizadores estudiados S1 (SBA-15/Fe), S2 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe), S3 (SBA-15/Co) y S4 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co).

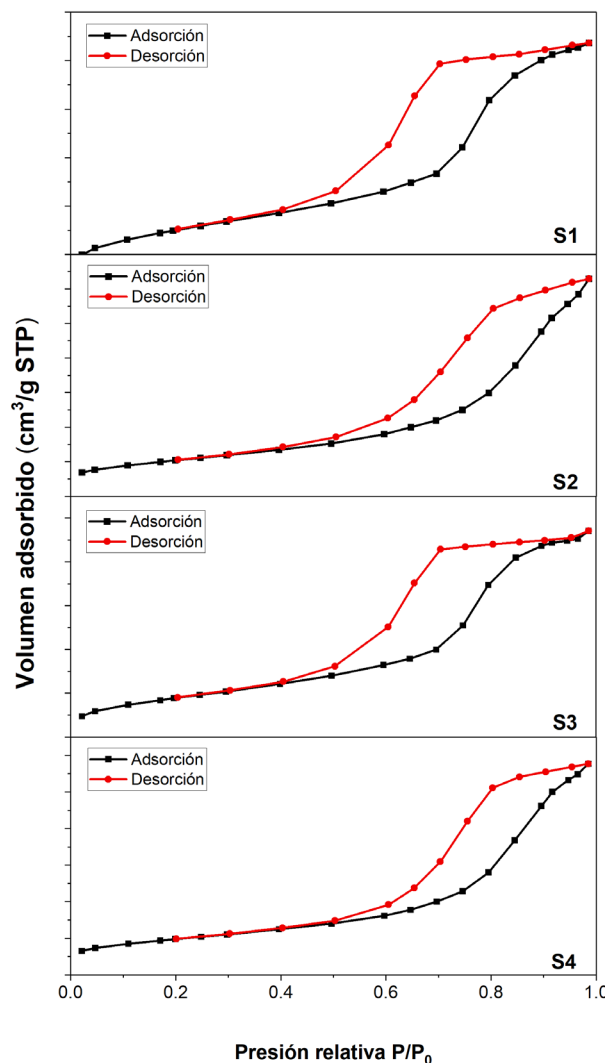
La Figura 4.8 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores. El perfil del catalizador S1 exhibe tres picos de consumo de hidrógeno a 380, 480 y 637 °C. Este perfil muestra dos picos prominentes entre 300 y 590 °C, con máximos a 380 y 480 °C, y otro pico a 638 °C. De acuerdo a algunos autores [7], los picos iniciales están asociados con la reducción de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hierro metálico (Fe<sup>0</sup>), mientras que el pico a 628 °C se atribuye a la formación de silicatos de hierro que son difíciles de reducir [23].

En el perfil del catalizador S2, se observan dos picos bien definidos de consumo de  $H_2$  a 386 °C y 540 °C. Estos picos son característicos de la reducción en dos etapas de la hematita ( $Fe_2O_3$ ) a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y luego a hierro metálico (Fe). El perfil no muestra reducción de  $\gamma-Al_2O_3$ , pero se indican reacciones superficiales por el consumo de  $H_2$  a temperaturas más bajas. Esta reducción en dos etapas del Fe sobre la fase  $\gamma-Al_2O_3$  ha sido previamente reportada por otros autores, como Shaodong et al. en 2011 [10] y Bukur et al. en 1995 [24].

Para el catalizador S3, se observan dos picos de reducción en el rango de temperatura de 262 a 317 °C, correspondientes respectivamente a la reducción de  $Co^{3+}$  a  $Co^{2+}$  y de  $Co^{2+}$  a  $Co^0$ . Además, el ligero consumo de hidrógeno detectado a temperaturas más altas en ambos perfiles se atribuye a la reducción de cobalto que interactúa fuertemente con el soporte SBA-15 o incluso a la reducción de especies de cobalto dentro de los mesoporos del SBA-15 [25], [26]. Además, es importante destacar que la segunda región de reducción en varios catalizadores presentó múltiples picos, lo que se atribuye a partículas de diferentes tamaños, lo que lleva a distintos grados de interacción entre el cobalto y el soporte [27], [28].

Por último, el catalizador S4 muestra cuatro picos principales de consumo de hidrógeno a temperaturas de aproximadamente 223, 303, 436, 569 y 665 °C. Según la literatura, los perfiles TPR de catalizadores de CoO soportados en  $\gamma-Al_2O_3$  son complejos. Sin embargo, se sabe que los picos entre 303 y 665 °C pueden atribuirse a cristales de  $Co_3O_4$  soportados,  $Co^{3+}$  bien disperso,  $Co^{2+}$  bien disperso, y los picos a temperaturas más altas generalmente se asocian con interacciones del Co con el soporte ( $CoAl_2O_3$ ) [29]. El primer pico a 223 °C está relacionado con la reducción de especies de cobalto presentes en la superficie del catalizador.

## 4.8. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE LOS CATALIZADORES FRESCOS



**Figura 4.9.** Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores frescos S1 (SBA-15/Fe), S2 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe), S3 (SBA-15/Co) y S4 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co).

La Figura 4.9 muestra las isotermas de adsorción-desorción para cada uno de los catalizadores frescos. El catalizador S1 exhibe una forma de tipo IV, característica de materiales mesoporosos[84]. Esto se evidencia por la inflexión en la curva en el rango de presión relativa de aproximadamente 0.5-0.7, indicando condensación capilar en los poros mesoporosos. El bucle de histéresis parece ser del tipo H1, típico de sólidos mesoporosos con poros cilíndricos uniformes. Esto indica que el material SBA-15/Fe tiene una estructura porosa uniforme con poros cilíndricos bien definidos [85], [86], [87].

De manera similar a la isoterma de S1, el catalizador S2 exhibe una isoterma de tipo IV [88][89], indicando la presencia de mesoporos. La forma de las curvas de adsorción y desorción es similar a la de materiales con poros más estrechos que los de SBA-15. El bucle de histéresis es más estrecho en comparación con S1, lo que sugiere que los poros de la gamma-alúmina son menos uniformes o tienen una distribución de tamaño de poro más amplia [90]. El tipo de histéresis podría clasificarse como tipo H3 [91], indicando la presencia de poros en forma de hendiduras o grietas.

El catalizador S3 también exhibe una isoterma de tipo IV [88], [89], con un bucle de histéresis pronunciado. La similitud con la isoterma de S1 sugiere que la estructura porosa del SBA-15 se mantiene, a pesar de que el metal impregnado es diferente (Co en lugar de Fe). El bucle de histéresis parece ser del tipo H1, indicando que la estructura de poros cilíndricos permanece intacta con la impregnación de Co. La uniformidad de los poros y la capacidad de adsorción son similares a las observadas en S1 [92].

La isoterma del catalizador S4 también muestra una curva de tipo IV [89]. Sin embargo, la forma del bucle de histéresis es diferente, más similar a un tipo H3 [91] que es característico de materiales con poros en forma de hendiduras o grietas. El bucle de histéresis es más amplio y menos simétrico en comparación con S2, lo que puede indicar una mayor heterogeneidad en el tamaño o la forma de los poros. Esto sugiere que la impregnación con Co puede afectar la distribución del tamaño de poro más que la impregnación con Fe.

## 4.9. ANÁLISIS BET Y DLS DE LOS CATALIZADORES FRESCOS

**Tabla 4.3.** Análisis BET y DLS de los catalizadores frescos.

| Muestra | Soporte                                      | Área superficial BET [m <sup>2</sup> /g] | Volumen de poro [cm <sup>3</sup> ] | Tamaño de poro [nm] | Diámetro hidrodinámico de partículas [nm] |
|---------|----------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|
| S1      | SBA-15/Fe                                    | 524                                      | 0.831                              | 5.7                 | 3735                                      |
| S2      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe | 185                                      | 0.487                              | 6.64                | 978                                       |
| S3      | SBA-15/Co                                    | 333                                      | 0.78                               | 5.7                 | 4460                                      |
| S4      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co | 173                                      | 0.447                              | 7.93                | 225                                       |

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados del análisis de área superficial de los cuatro catalizadores impregnados. El área superficial se determinó mediante el método BET, mientras

que el diámetro y el tamaño de poro se obtuvieron por el método BJH durante la etapa de desorción.

El catalizador S1 muestra el área superficial más alta y un gran volumen de poro, características propias de materiales mesoporosos como la SBA-15.

Estos valores sugieren una buena dispersión del Fe dentro de los poros del soporte, manteniendo una estructura ordenada. Por otro lado, el catalizador S2 presenta un diámetro de poro mayor en comparación con S1, pero su volumen de poro y área superficial son significativamente menores. Esto indica que, a pesar de tener poros más grandes, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no ofrece la misma superficie disponible que la SBA-15, lo que podría afectar la dispersión del metal y, en consecuencia, la actividad catalítica.

Similar a S1, el catalizador S3 también utiliza SBA-15 como soporte, pero con cobalto como fase activa. Este material presenta un área superficial intermedia entre S1 y S2, con un diámetro de poro similar al de S1. Las diferencias en volumen de poro y área superficial entre S1 y S3 podrían deberse a la naturaleza del metal impregnado, ya que el Co puede inducir ligeras modificaciones en la estructura del soporte durante la impregnación y el tratamiento térmico.

Finalmente, S4 exhibe el mayor diámetro de poro, pero el menor volumen de poro y área superficial entre los cuatro catalizadores. La combinación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Co parece generar una estructura con poros más grandes, pero con menor accesibilidad en términos de superficie disponible. Esto podría atribuirse a un efecto de bloqueo de poros o a una menor dispersión del metal en comparación con los soportes de SBA-15.

La misma tabla 4.3 muestra los diámetros de partícula (DP) de los catalizadores impregnados. Es importante señalar que los diámetros de partícula mostraron un comportamiento diferente en cada soporte. En el caso de la SBA-15, el DP aumentó tras la impregnación, mientras que para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la adición de la fase activa redujo el DP. Estos cambios pueden atribuirse a dos efectos principales que ocurren en la dispersión de partículas en el solvente utilizado para la caracterización por DLS: la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> actúa como un soporte que puede promover la dispersión de los iones de cobalto en su estructura debido a la fuerte interacción [87], [88], [89], [90]

Esto explica el menor DP en comparación con la SBA-15, ya que la alúmina reduce la movilidad de las partículas de cobalto en la superficie, lo que ayuda a mantener un tamaño de partícula más uniforme y pequeño [97].

Sin embargo, la difusión de los iones de cobalto en la estructura de la alúmina da lugar a especies difíciles de reducir [94], [98]. Por el contrario, en el caso de la SBA-15, la adición de la fase activa tiende a aumentar la agregación de partículas, lo que eleva el PD.

## 4.10. WD-XRF

La caracterización se llevó a cabo en un Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (WD-XRF) de la marca Rigaku, modelo Supermini200, equipado con un generador de rayos X de hasta 50 kV y 4 mA, un tubo de rayos X con objetivo de paladio (Pd), potencia máxima de 200 W y sistema de refrigeración por aire.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4, en ella se concentra los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X correspondientes a los materiales de esta sección.

**Tabla 4.4.** Análisis elemental de los catalizadores sintetizados

| Muestra | Componente                                | Porcentaje en masa de componente   |         |                         |                         |           | Metal activo |
|---------|-------------------------------------------|------------------------------------|---------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------------|
|         |                                           | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | SBA- 15 | $\text{Co}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Impurezas |              |
| -       | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$        | 98.99                              | -       | -                       | -                       | 1.1       | -            |
| -       | SBA-15                                    | -                                  | 99.7    | -                       | -                       | 0.3       | -            |
| S1      | SBA-15/15%Fe                              | -                                  | 71.2    | -                       | 27.9                    | 0.9       | 19.5         |
| S2      | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /15%Fe | 68.4                               | -       | -                       | 29.8                    | 1.8       | 20.9         |
| S3      | SBA-15/15%Co                              | -                                  | 76.1    | 23.3                    | -                       | 0.6       | 16.6         |
| S4      | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /15%Co | 71.6                               | -       | 27.2                    | -                       | 1.2       | 19.4         |

Como se puede observar en la tabla 4.4, la  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el SBA-15, sin impregnar tienen un alto grado de pureza, cercano al 100 % lo cual fue un buen indicativo ya que garantizó que no hubiera agentes externos que pudieran contaminar el catalizador al momento de realizar la impregnación. En lo que respecta a los catalizadores impregnados, los porcentajes en masa de la fase activa en forma de óxido para cada catalizador estuvo entre 23.3 y 29.8 % y las impurezas estuvieron por debajo del 2%, al final se calculó la parte de metal activo real impregnado en cada catalizador, recordemos que los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 15% de fase activa y se obtuvieron resultados entre 16.6 y 20.9%, esta variación del porcentaje calculado al teórico puede deberse a algunos factores como las interacciones que puede haber entre el soporte y la fase activa Si los elementos del soporte tienen líneas espectrales superpuestas con las de la

fase activa en el espectro de fluorescencia de rayos X, podría conducir a una sobreestimación o subestimación del contenido de la misma.

## **4.11. EVALUACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES**

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden compararse con estudios previos sobre la reacción Fischer–Tropsch empleando catalizadores basados en Fe y Co; sin embargo, presentan elementos diferenciadores relevantes. A diferencia de la mayoría de los trabajos reportados, donde se utilizan mezclas sintéticas de CO/H<sub>2</sub> o condiciones de presión más elevadas, en este estudio la mezcla CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se generó a partir de la oxidación parcial del grafito y las evaluaciones catalíticas se realizaron a baja presión.

Asimismo, el uso de soportes con alta área superficial introduce una diferencia estructural importante frente a soportes convencionales, ya que favorece la accesibilidad a los sitios activos y puede mitigar limitaciones difusionales. Estas características estructurales influyen en la interacción metal–soporte y, por ende, en el comportamiento catalítico observado.

Bajo este contexto, todos los catalizadores presentados en este trabajo, se evaluaron catalíticamente en el proceso Fischer–Tropsch bajo las condiciones que se describen en el capítulo 3 del presente documento, a continuación, se presentan los resultados de los 4 catalizadores evaluados, por cromatografía de gases.

El equipo utilizado para la evaluación, fue un cromatógrafo de gases Fuli instruments GC9790II con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada de sílica-gel. Las condiciones de operación del equipo se muestran en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Condiciones de Operación del cromatógrafo durante la reacción.

| Parámetro                                                  | Valor                          |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Tipo de columna                                            | <b>Empacada de sílica- gel</b> |
| Volumen de inyección                                       | <b>Loop de 1.0 ml</b>          |
| Gas de arrastre                                            | <b>N<sub>2</sub></b>           |
| Flujo de gas de arrastre                                   | <b>25 ml/min</b>               |
| Presión de columna 1                                       | <b>0.32 mPa</b>                |
| Presión de columna 2                                       | <b>0.02 mPa</b>                |
| Modo de inyección                                          | <b>Automática programada</b>   |
| Temperatura del horno                                      | <b>120 °C</b>                  |
| Temperatura del detector de conductividad<br>térmica (TCD) | <b>230 °C</b>                  |
| Corriente de TCD (Óptima)                                  | <b>40 mV</b>                   |

Cada catalizador fue evaluado durante 120 minutos, en cada evaluación, el reactor para la generación de CO/CO<sub>2</sub>, se cargó con lana de cuarzo y grafito comercial sigma- Aldrich; mientras que el reactor catalítico se cargó con el catalizador a evaluar y lana de cuarzo que de la misma manera que en el sistema de generación de CO/CO<sub>2</sub> sirvió como lecho catalítico. A continuación, se muestra la tabla 4.6 con los pesos utilizados en cada evaluación catalítica.

**Tabla 4.6.** Condiciones de reacción

| Material | Reactor de<br>generación |             | Reactor catalítico    |                 |
|----------|--------------------------|-------------|-----------------------|-----------------|
|          | Lana de<br>cuarzo (g)    | Grafito (g) | Lana de<br>cuarzo (g) | Catalizador (g) |
| S1       | 0.0798                   | 1.0024      | 0.08160               | 0.0508          |
| S2       | 0.0768                   | 1.0087      | 0.079                 | 0.0500          |
| S3       | 0.083                    | 1.0080      | 0.151                 | 0.0508          |
| S4       | 0.0823                   | 1.0087      | 0.149                 | 0.0501          |

Antes de las evaluaciones catalíticas, se midió la generación de CO/CO<sub>2</sub> a la salida del sistema de generación, esto, para conocer la cantidad de CO y CO<sub>2</sub> generadas que serías utilizadas como reactantes en la reacción Fischer–Tropsch. Para esto, se promedió la generación de CO y CO<sub>2</sub> en el intervalo de tiempo que se llevó a cabo la generación (120 min), obteniendo que la generación promedio de CO fue de 592 ppmv mientras que para el CO<sub>2</sub> el promedio fue de 10,591 ppmv.

Se realizó el balance de materia para conocer los flujos en el sistema de reacción. Se obtuvo que el flujo de entrada de aire extra seco fue de 40 ml/min, a la salida, los flujos de CO y CO<sub>2</sub> fueron de 0.631 y 11.3 ml/min respectivamente. Todo esto con el fin de poder obtener las conversiones catalíticas de cada material evaluado. La conversión catalítica de cada uno de los reactivos se obtuvo a partir de la Ec. 18.

$$x_i = \frac{n_{io} - n_i}{n_{io}} \quad \text{Ec. 18}$$

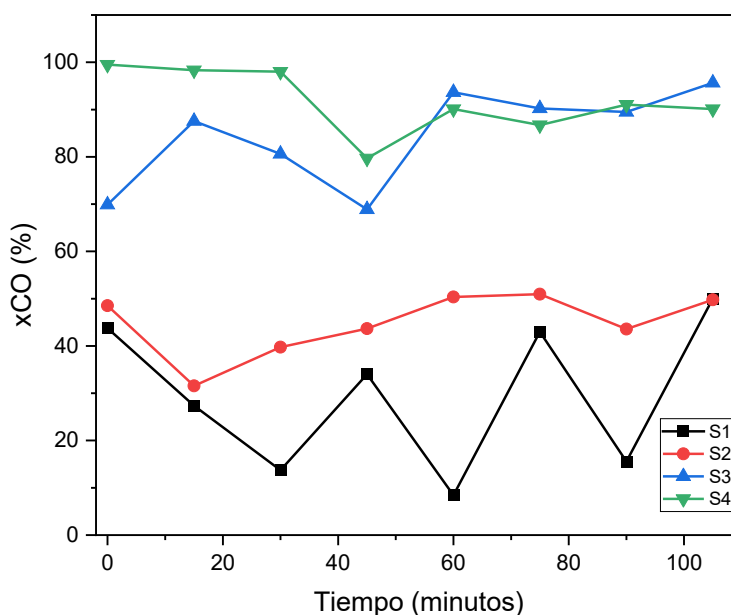
Donde:

$x_i$  = Conversión catalítica

$n_{io}$  = Concentración de entrada

$n_i$  = Concentración a la salida

### 4.11.1. Conversión catalítica de CO

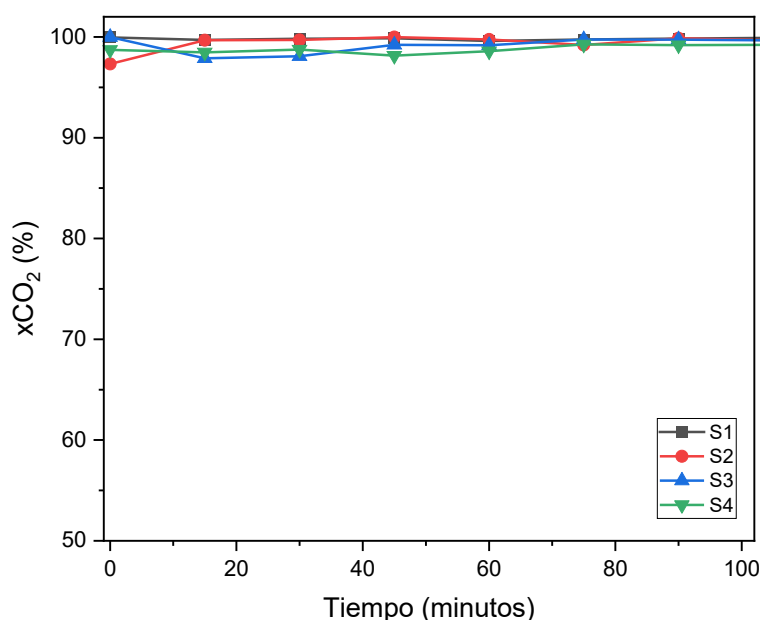


**Figura 4.10.** Conversión catalítica de CO en función del tiempo de reacción.

En la figura 4.10, se observa la conversión catalítica del CO en la reacción FT de cada catalizador evaluado. Entre las observaciones destacables, se enfatiza que ambos catalizadores de Co mostraron una conversión notablemente más alta que los de Fe. Sus conversiones estuvieron entre el 65% y el 99%, marcando una tendencia más estable que, por ejemplo, el catalizador S1. Además, estos catalizadores exhibieron un comportamiento similar durante la evaluación.

Es importante señalar que ninguno de los cuatro catalizadores dejó de convertir CO durante el tiempo que duró la reacción FT; sin embargo, los materiales con Fe como fase activa tuvieron una menor actividad de conversión de CO, resaltando que el material S1 mostró una notable inestabilidad en comparación con los demás catalizadores. Finalmente, la tendencia marcada fue  $S4 > S3 > S2 > S1$ , donde el catalizador con la mayor conversión fue el S4, que contenía Co como fase activa soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mientras que el que obtuvo la menor conversión catalítica fue el material S1, que consistía en Fe soportado sobre SBA-15.

### 4.11.2. Conversión catalítica de CO<sub>2</sub>



**Figura 4.11.** Conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción.

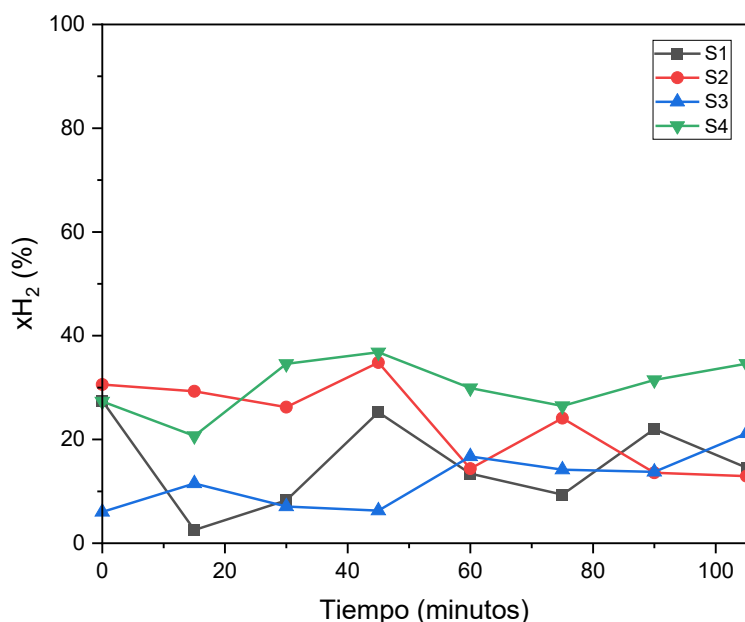
En la figura 4.11, se presenta la conversión catalítica de CO<sub>2</sub> de los cuatro catalizadores evaluados en la reacción FT.

Aquí se observa una similitud bastante marcada en comparación con la conversión de CO. Todos los catalizadores mostraron una alta estabilidad, ya que las conversiones se situaron entre el 98% y el 99%.

Este comportamiento se validó durante la evaluación, utilizando un sistema que permitía cambiar la alimentación al cromatógrafo de gases (CG). Para ello, se cerró la válvula de salida del sistema de reacción FT y se abrió la válvula de salida del sistema de generación de CO/CO<sub>2</sub>, al evaluar el producto que salía únicamente del sistema de generación, se observaron los picos cromatográficos de CO y CO<sub>2</sub> con mayor intensidad; mientras que al hacer pasar nuevamente el producto del sistema de evaluación FT por el CG, ambos picos reducían su área cromatográfica, resaltando más la reducción del pico de CO<sub>2</sub>, que casi desaparecía del cromatograma. Esta prueba se realizó en cada uno de los catalizadores evaluados y en todos se obtuvo el mismo resultado, por lo cual se concluyó que el CO<sub>2</sub> generado en el sistema de generación CO/CO<sub>2</sub> era consumido casi

en su totalidad en la reacción FT. Por último, se puede distinguir una ligera conversión mayor de  $\text{CO}_2$  de los catalizadores de Fe en comparación a los de Co en el intervalo de tiempo de 20 a 60 minutos, sin embargo, esta mayor conversión no es significativa ya que las diferencias entre los cuatro catalizadores fueron muy bajas.

### 4.11.3. Conversión catalítica de $\text{H}_2$



**Figura 4.12.** Conversión catalítica de  $\text{H}_2$  en función del tiempo de reacción.

Por último, en la figura 4.12 se aprecia la conversión catalítica de  $\text{H}_2$  de cada catalizador en la reacción FT, en ella se puede observar que la conversión de  $\text{H}_2$  estuvo entre el 5 y 40 %, siendo que el catalizador que mayor conversión tuvo fue el S4, el material S3 comenzó con una baja conversión, sin embargo, al pasar el tiempo de reacción se mantuvo.

El material S2 comenzó con la conversión más alta cercana al 35% sin embargo fue bajando su conversión sin llegar a la desactivación del catalizador. Por último, el material S1 comenzó con una alta conversión, pero redujo drásticamente después de 15 minutos de reacción, el material mantuvo esta inestabilidad durante todo el tiempo de evaluación y al igual que en las conversiones de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante todo el tiempo de evaluación no hubo desactivación en ninguno de los 4 catalizadores.

Es importante señalar que, durante la evaluación catalítica de los 4 materiales, aunque hubo conversión de los reactantes, no se pudo identificar por cromatografía de gases rastros de productos gaseosos o líquidos generados de la reacción FT. Esto pudo ser causado porque no era la columna adecuada para la medición de los productos ni el detector adecuado, ya que como se menciona anteriormente se utilizó un detector de conductividad térmica.

Además, los catalizadores que contenían Co como fase activa (S3, S4) produjeron un líquido transparente con una viscosidad distinta a la del agua, para obtener datos más específicos de estos productos líquidos obtenidos y de los productos gaseosos se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (F-TIR). Los resultados se discuten en la siguiente sección.

## **4.12. EVALUACIÓN CATALÍTICA POR ESPECTROSCOPIA F-TIR**

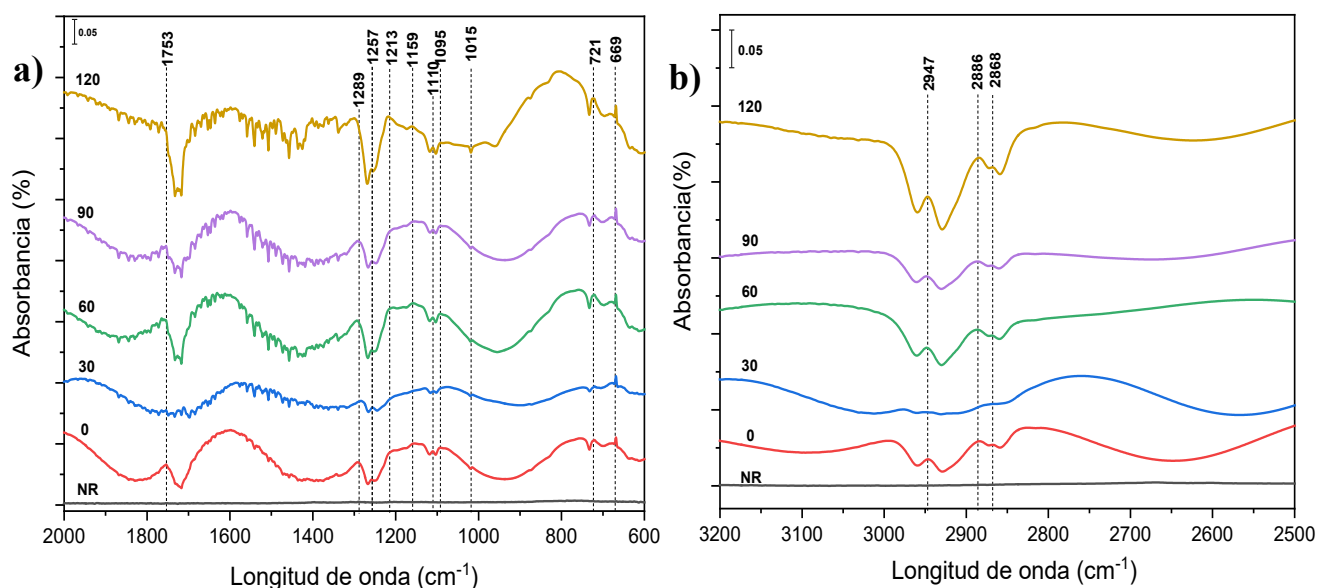
Durante la evaluación catalítica, además de cromatografía de gases, también se usó la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier para analizar los productos gaseosos que pudiesen generarse durante el tiempo de reacción. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet IS-50, operado en modo absorbancia, en el rango entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

El muestreo se realizó cada 30 minutos durante el tiempo total que duró cada evaluación, el sistema de reacción tenía una septa por la cual se tomaba 0.4 ml de gas con una jeringa para gases y se inyectaba de forma manual a una celda de gases colocada en la trayectoria del haz IR del equipo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores, es importante recalcar que éstos, se dividieron en 2 zonas de interés; la región entre 600 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  y de 2700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , ya que, según lo reportado por diversos autores, en estas regiones se encuentran localizadas la banda asociada a los enlaces CH propios de los hidrocarburos. La región entre 600 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  es especialmente relevante para estos enlaces, ya que incluye vibraciones de flexión y deformación de los enlaces C-H y C-C. La región de 2700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H, que son particularmente útiles para identificar grupos funcionales como alcoholes, aldehídos, cetonas y aminas.

En todos los catalizadores, la evolución de la intensidad de las bandas relacionadas a señales asociadas a estiramientos C–H en función del tiempo indica la generación progresiva de cadenas de hidrocarburos y la estabilización del proceso catalítico, conforme se alcanza un régimen cuasi-estacionario.

#### 4.12.1. Catalizador SBA-15/Fe (S1)



**Figura 4.13.** Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S1. **a)** rango del espectro de 600 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  **b)** de 2500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

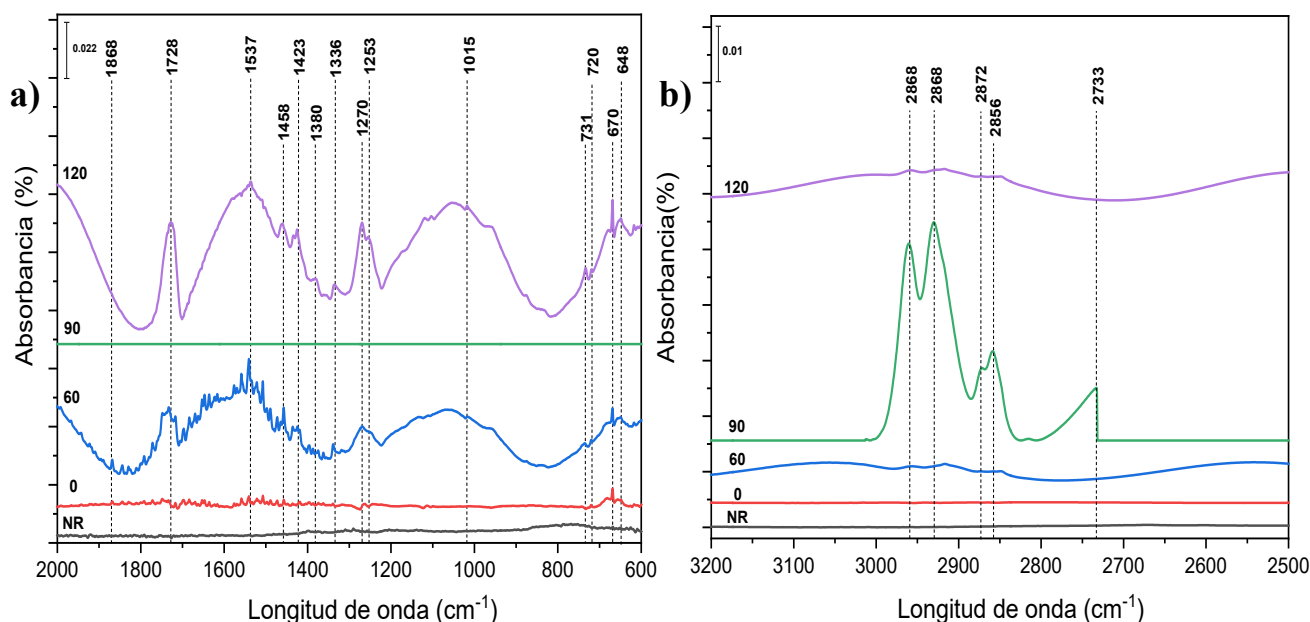
En la figura 4.13, se observan los espectros correspondientes a la evaluación catalítica del material S1. Se pueden apreciar distintas bandas que evidencian la formación de enlaces CH presentes en hidrocarburos de bajo peso molecular.

De acuerdo con investigaciones previas, podemos clasificar estas bandas en regiones específicas de interacciones de grupos funcionales. Las bandas cercanas a 720  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a superposiciones de las vibraciones oscilantes de metileno ( $-\text{CH}_2$ ) y la vibración del plano externo de olefinas di-sustituidas en cis [99]. Es importante destacar que las olefinas di-sustituidas en cis son aquellas en las que los dos grupos sustituyentes están en el mismo lado del doble enlace carbono-carbono, lo que confiere una geometría espacial particular a la molécula.

Las bandas alrededor de 950  $\text{cm}^{-1}$  muestran la vibración por flexión de grupos funcionales CH de trans-olefinas aisladas [99], [100]. Por último, las bandas en 2882 y 2947  $\text{cm}^{-1}$  se deben al estiramiento asimétrico y simétrico vibracional del grupo ( $-\text{CH}_2$ ) [100], [101], [102]. Este

comportamiento ha sido reportado por autores que sugieren que este estiramiento es característico de hidrocarburos. Es importante señalar que las bandas descritas estuvieron presentes durante todo el tiempo de evaluación del material, lo que sugiere un comportamiento constante del catalizador. Esto coincide con los datos presentados por CG para este catalizador, que mencionan la producción continua de CO y CO<sub>2</sub> en el sistema de generación, los cuales reaccionaron para formar los compuestos.

#### 4.12.2. Catalizador $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe (S2)

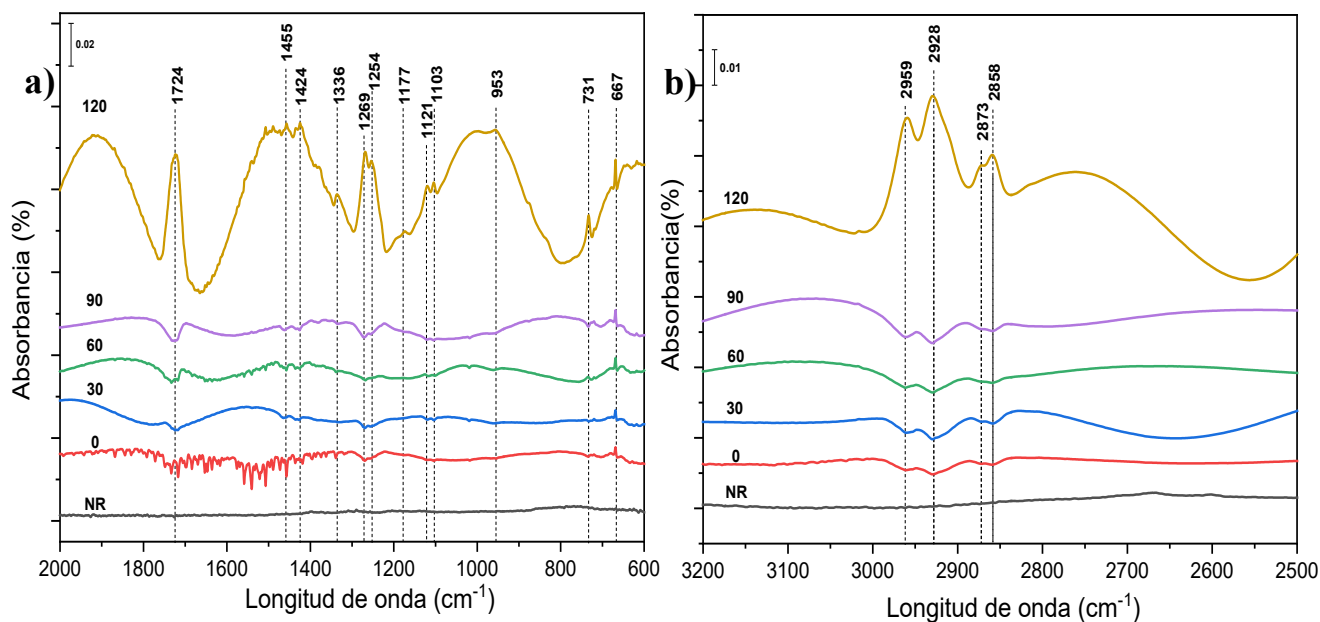


**Figura 4.14.** Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S2. **a)** rango del espectro de 600 a 2000 cm<sup>-1</sup> **b)** de 2500 a 3200 cm<sup>-1</sup>.

El catalizador S2 se muestra en la figura 4.14, en ella se puede apreciar que tuvo más bandas en el rango de 600 a 2000 cm<sup>-1</sup> que el catalizador S1, cada una de las bandas encontradas se describen a continuación. Las bandas entre 648 y 731 cm<sup>-1</sup> y la banda en 1458 confirman la estructura alifática saturada lineal de una cera parafina. La banda en 1380 cm<sup>-1</sup> se debe a una absorción simétrica por flexión carbono- hidrógeno. La región de 1500-1300 cm<sup>-1</sup> es una región de flexión de los átomos C-H [103], [104]. Las bandas entre 3000-2800 cm<sup>-1</sup> corresponden a estiramientos alifáticos de átomos C- H, además que también son características de estiramientos simétricos y asimétricos del grupo (-CH<sub>2</sub>) como se menciona en el párrafo anterior[100], [103], [105].

En esta evaluación, se puede resaltar que las bandas ubicadas en  $1728\text{ cm}^{-1}$  y  $1270\text{ cm}^{-1}$  no se formaron desde el inicio de la reacción, sino que se manifestó después de 60 minutos de reacción. La banda de  $1728$  se relaciona con los enlaces  $\text{RCH}-\text{CH}_2$  mientras que la banda en  $1270\text{ cm}^{-1}$  es propia de los enlaces  $\text{RCH}-\text{CHR}$  estos resultados fueron comparados con los de Mierczynski [99] al que encontraron esas características propias cercanas a esas bandas en su investigación. Además, la medición a 90 minutos solo mostró bandas en la región de  $2980-2750\text{ cm}^{-1}$  lo cual hace suponer que durante ese tiempo de evaluación la conversión catalítica del material estuvo estable únicamente hacia la formación de grupos  $-\text{CH}_2$  simétricos y asimétricos.

### 4.12.3. Catalizador SBA-15/Co (S3)



**Figura 4.15.** Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S3. **a)** rango del espectro de  $600$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  **b)** de  $2500$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

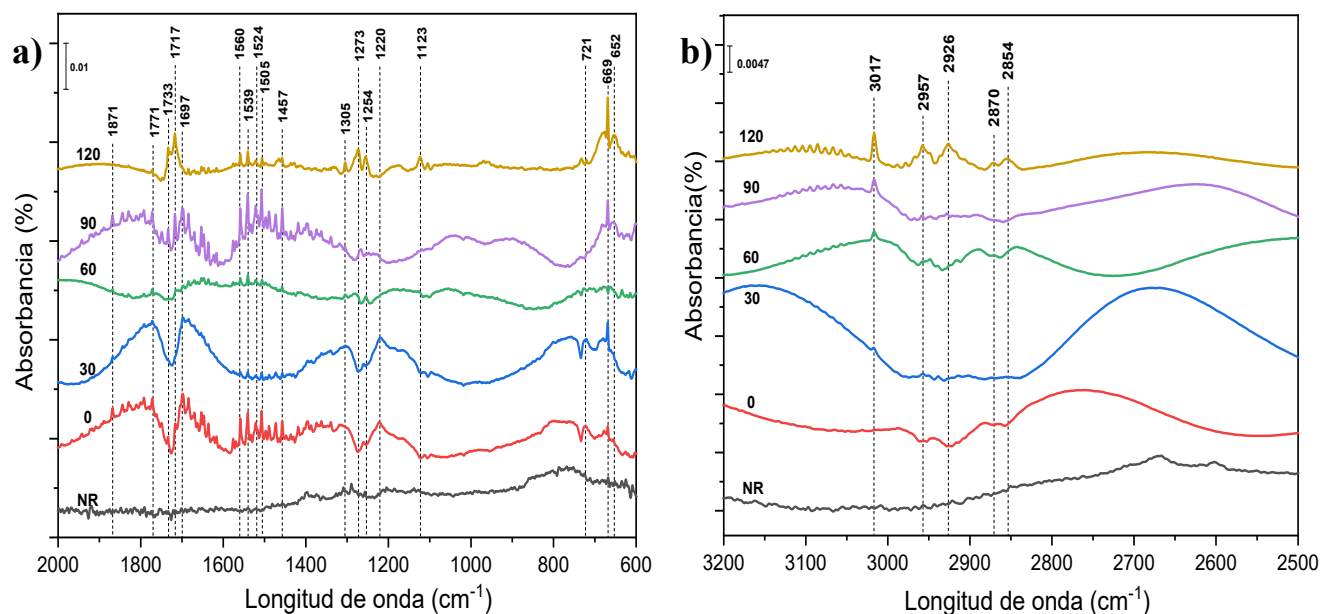
En la figura 4.15, se muestra el espectro IR del catalizador S3, que consiste en material de Co soportado sobre SBA-15. Como punto inicial, es importante destacar que este fue uno de los dos materiales que produjeron un líquido al finalizar su evaluación catalítica. Este líquido fue analizado con mayor detalle en la siguiente sección.

En cuanto a las bandas observadas en el espectro, en la región de  $3200$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  se identifican bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales. Las bandas en  $2882$  y  $2947\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo  $(-\text{CH}_2)$ , a lo que

también se pueden asociar las bandas en  $2873$  y  $2858\text{ cm}^{-1}$  [103], [106], [107]. Es relevante señalar que la intensidad de las bandas durante los primeros 90 minutos de reacción fue bastante baja en comparación con los 120 minutos posteriores. Esto podría ser atribuido a un cambio en el comportamiento del catalizador, las bandas que se encontraron en la región de  $600$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  fueron características de enlaces CH como las encontradas en los catalizadores anteriores.

La producción de líquido en este catalizador puede relacionarse con su alta conversión de CO en comparación con los catalizadores S1 y S2. Por otro lado, la baja conversión de  $\text{H}_2$  indica que solo una pequeña cantidad del  $\text{H}_2$  suministrado está reaccionando. Sin embargo, debido a la alta eficiencia del catalizador, es suficiente para generar líquidos. Dadas las condiciones de reacción, el líquido formado podría ser una mezcla de agua con ceras olefinicas o parafinicas que se formaron durante la reacción. El agua podría haberse originado a partir de reacciones secundarias como la RWGS (reacción de intercambio de agua), la cual, según la literatura, puede ocurrir bajo estas condiciones.

#### 4.12.4. Catalizador $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co (S4)



**Figura 4.16.** Espectro F-TIR de la evaluación catalítica del material S4. **a)** rango del espectro de 600 a 2000 cm<sup>-1</sup> **b)** de 2500 a 3200 cm<sup>-1</sup>.

Por último, en la figura 4.16 se aprecia el espectro que corresponde al catalizador S4, que fue Fe soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este material también formó líquido al finalizar la evaluación catalítica. La distribución de las bandas fue muy similar a los 3 catalizadores descritos anteriormente lo cual indica que se formaron los mismos enlaces correspondientes a superposiciones de las vibraciones oscilantes de metileno (-CH<sub>2</sub>).

Las bandas alrededor de 950 cm<sup>-1</sup> muestran la vibración por flexión de grupos funcionales CH de trans-olefinas aisladas (anteriormente se discutió que son) [99], [108]. Por último, las bandas en 2882 y 2947 cm<sup>-1</sup> se deben al estiramiento asimétrico y simétrico vibracional del grupo (-CH<sub>2</sub>). Es interesante observar que picos en bandas específicas aumentaron su intensidad conforme aumentó el tiempo de reacción. Este crecimiento puede estar relacionado al aumento de la concentración de especies CH<sub>2</sub> y de los grupos funcionales CH[101], [102].

Como conclusión de las evaluaciones por F-TIR se puede decir que se llevó a cabo con éxito la reacción FT ya que en los 4 catalizadores se encontraron bandas correspondientes a grupos funcionales CH y CH<sub>2</sub> los cuales son los iniciadores de las cadenas de hidrocarburos según la literatura. A pesar de la baja concentración de CO que se tuvo en el sistema de generación fue

posible obtener estos grupos funcionales en parte ayudado por el CO<sub>2</sub> que se generó como sub producto de la generación de CO. También es importante señalar que la formación de hidrocarburos más pesados fue limitada por el tiempo de evaluación del catalizador. Varios autores reportan periodos de reacción mucho más prolongados que tiene como productos hidrocarburos de cadenas lineales y ramificados más largas.

### 4.13. COMPARACIÓN CATALÍTICA Fe VS Co

Al comparar el comportamiento catalítico de los sistemas basados en Co y Fe, se observan diferencias claras asociadas tanto a la naturaleza de la fase activa como al tipo de soporte empleado. Bajo las condiciones evaluadas, los catalizadores con Co mostraron un desempeño global superior en la reacción Fischer–Tropsch, lo cual es consistente con su mayor actividad intrínseca para la hidrogenación de CO y su menor tendencia a promover reacciones secundarias como el intercambio agua–gas[109], [110].

En contraste, los catalizadores basados en Fe presentaron una mayor participación de rutas asociadas al CO<sub>2</sub>, reflejada en su alta conversión de este reactivo, lo que se atribuye a su carácter redox, asociado a la coexistencia dinámica de distintas fases de hierro (óxidos y carburos) bajo condiciones de reacción. Adicionalmente, el uso de soportes con alta área superficial favoreció una mejor dispersión de la fase metálica y una mayor accesibilidad a los sitios activos, contribuyendo a mitigar limitaciones de transferencia de masa y amplificando las diferencias observadas entre los sistemas Fe y Co. Estas tendencias concuerdan con lo reportado en la literatura y ponen de manifiesto el papel combinado de la fase activa y del soporte en el desempeño catalítico[111], [112].

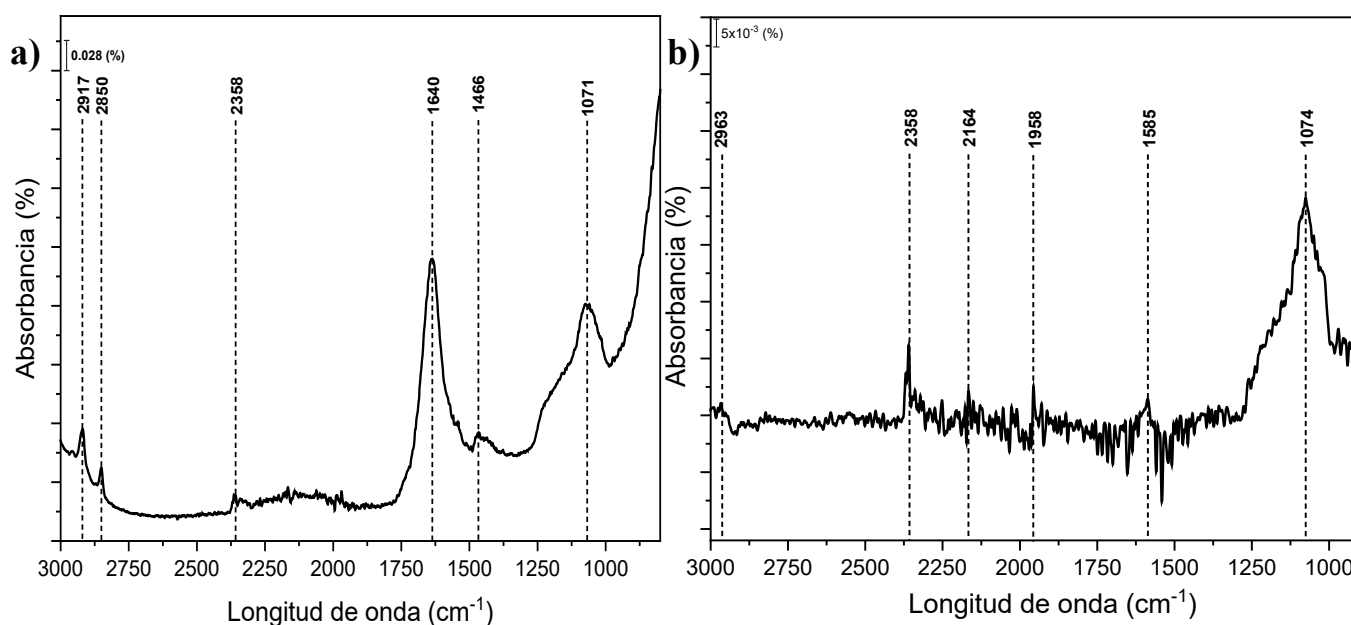
El mejor desempeño observado en los catalizadores basados en Co puede atribuirse a la combinación de su mayor actividad intrínseca para la hidrogenación de CO y a una interacción favorable con soportes de alta área superficial, lo que contribuye a reducir las limitaciones de transferencia de masa. Estudios previos han demostrado que, en sistemas Fischer–Tropsch basados en Co, la disminución de las distancias de difusión intraparticular favorece la rápida evacuación de los productos primarios, limitando reacciones secundarias y mejorando el desempeño catalítico[113], [114], [115].

Adicionalmente, las nanopartículas de Co soportadas son ampliamente reconocidas por su alta eficiencia en la síntesis de hidrocarburos de cadena larga y por su resistencia a la desactivación,

siendo su actividad influenciada por factores como el tamaño de partícula, la dispersión, la reducibilidad del metal y el tipo de soporte empleado[116].

#### 4.14. ANÁLISIS F-TIR DE LOS PRODUCTOS

Como se menciona anteriormente, se realizó el análisis F-TIR de los productos líquidos obtenidos de la evaluación catalítica de los materiales S3 y S4, ambos con cobalto como fase activa. Las mediciones se hicieron en modo ATR con un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, las gráficas se muestran el rango de interés donde pueden presentarse bandas de grupos funcionales de interés.



**Figura 4.17.** Espectro F-TIR del líquido formado en la evaluación catalítica de los materiales **a)** catalizador S3, **b)** catalizador S4.

Los espectros F-TIR que se observan en la figura 4.17 revelan una serie de características distintivas que indican la presencia de hidrocarburos en las muestras analizadas. En primer lugar, destacan las pequeñas bandas de absorción en la región de 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  en el líquido formado en la evaluación de catalizador S3 lo que sugiere la presencia de enlaces C-H asimétricos y simétricos en alquenos, alquinos y alcanos.

Estas bandas, que son fundamentales para la identificación de hidrocarburos, muestran la presencia de estos compuestos en la muestra. Mientras que en el material S4 solo se observa una ligera banda cercana a los 3000  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo con Castro et. al, la presencia de picos en las

bandas cercanas a 2950 y 2872 son características de estiramientos simétricos y asimétricos de enlaces CH<sub>3</sub>[117], [118].

Los picos en esta región son menos pronunciados en comparación a picos que se pueden encontrar en otros tipos de hidrocarburos lo cual evidencia que las ceras obtenidas son cadenas menos ramificadas que las que se podrían encontrar en otros tipos de ceras [117].

Además, en la región de 1500-1350 cm<sup>-1</sup>, se observan bandas adicionales de absorción, indicativas de la presencia de enlaces C-H en hidrocarburos alifáticos. Esta región complementa las observaciones anteriores y confirma aún más la presencia de grupos funcionales C-H.

Además, en la región de 1650-1600 cm<sup>-1</sup>, se observan bandas características de estiramiento C=C en compuestos insaturados, como alquenos y alquinos [117]. Estas bandas añaden una dimensión adicional a la complejidad química de la muestra, indicando la posible presencia de dobles y triples enlaces carbono-carbono[107].

## 4.15. MECANISMO DE REACCIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante la espectroscopía F-TIR, se pudo conocer el mecanismo de reacción presente en la generación de hidrocarburos en las evaluaciones catalíticas de cada material. Se han reportado diversas rutas que pueden ocurrir en la reacción FT para la generación de hidrocarburos, pero de forma general todas conllevan una serie de pasos bien establecidos: la iniciación, el crecimiento y la terminación de la cadena. En los espectros F-TIR de los 4 materiales evaluados, se observan grupos funcionales CH y CH<sub>2</sub>. Estos grupos funcionales están presentes en la iniciación de la cadena de hidrocarburos.

Acorde con lo reportado por Maitlis y Gaube, después de la adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador, se procede a la fase de iniciación de la cadena, donde el carbono superficial, separado de las moléculas de CO y CO<sub>2</sub>, se une con hidrógeno superficial para formar CH y CH<sub>2</sub>.

Estos dos grupos funcionales actúan como precursores de las cadenas de hidrocarburos que puedan llegar a formarse. En esta investigación, se identificaron y ayudaron a confirmar que existe un crecimiento de este tipo de cadenas. Sin embargo, debido a la intensidad de los picos en las bandas de distribución, se puede afirmar que las cadenas de hidrocarburos formadas son cortas y

poco ramificadas. En las siguientes tablas se describen los mecanismos de crecimiento de cadena propuestos por Maitlis (4.7) [119], [120], [121], [122] y Gaube (4.8) [123].

Existen elementos que demuestran que los resultados de esta investigación se ajustan a los mecanismos de crecimiento que se presentan en estas tablas.

**Tabla 4.7.** Mecanismo de Maitlis.

|                          |                                                                                                                                                                         |                                                    |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                          | $CH + CH_2 \rightarrow CH = CH_2$                                                                                                                                       |                                                    |
| Iniciación               | $CH = CH_2 + CH_2 \rightarrow CH_2 - CH = CH_2$<br>$CH_2 - CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH = CH$                                                                        |                                                    |
| Crecimiento de la cadena | $R - CH = CH + CH_2 \rightarrow R - CH - CH = CH_2$<br>$R - CH - CH = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - CH = CH$<br>$R - CH - CH = CH_2 + H \rightarrow R - CH_2 - CH = CH_2$ | Acoplamiento C-C<br>Transferencia H<br>(1-alqueno) |
| Terminación              | $R - CH - CH = CH_2 + H \rightarrow R - CH = CH - CH_3$<br>$R - CH_2 - CH = CH + H \rightarrow R - CH_2 - CH = CH_2$                                                    | (2-alqueno)<br>(1-alqueno)                         |

**Tabla 4.8.** Mecanismo de Gaube.

|                          |                                                                                        |                                     |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                          | $CH_2 + CH_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$                                                  |                                     |
| Iniciación               | $CH_2 = CH_2 \rightarrow CH - CH_3$                                                    |                                     |
| Crecimiento de la cadena | $R - CH + CH_2 \rightarrow R - CH = CH_2$<br>$R - CH = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - CH$ | Acoplamiento C-C<br>Transferencia H |
| Terminación              | $R - CH = CH_2 \rightarrow R - CH = CH_{2(gas)}$                                       | Desorción                           |

# ***CAPÍTULO 5***

## ***Conclusiones***

*“En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes de la investigación, resumiendo los logros alcanzados, las implicaciones de los resultados obtenidos y las recomendaciones para futuras investigaciones en el área de estudio.”*

## 5.1. CONCLUSIONES

- Se logró montar y operar un sistema funcional para la generación de una mezcla CO/CO<sub>2</sub> rica en CO<sub>2</sub> mediante la oxidación parcial del grafito, así como su integración a un sistema de reacción Fischer–Tropsch a baja presión, empleando cromatografía de gases y espectroscopía FTIR para el análisis de resultados.
- Se sintetizaron con éxito catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos SBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Co y Fe como fase activa.
- Por cromatografía de gases se pudo conocer que la oxidación parcial del grafito producía una mezcla de CO/CO<sub>2</sub> rica en CO<sub>2</sub> que posteriormente se mezcló con H<sub>2</sub> reactivo para formar la mezcla utilizada en la evaluación catalítica.
- En los cuatro catalizadores evaluados se pudo monitorear el consumo de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, lo que evidenció el desarrollo de reacciones catalíticas; sin embargo, debido al tipo de detector utilizado (TCD), no fue posible identificar directamente la producción de hidrocarburos por esta técnica.
- En todos los catalizadores evaluados se obtuvo una alta conversión de CO<sub>2</sub> y una baja conversión de H<sub>2</sub>; no obstante, el mejor desempeño global para la reacción Fischer–Tropsch correspondió a los catalizadores SBA-15/Co y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, por lo que se consideran los más aptos para este proceso bajo las condiciones evaluadas.
- Aunque la presión es un parámetro determinante para la formación de hidrocarburos líquidos, la reacción se llevó a cabo a 110 psig y se logró la formación de líquidos en los catalizadores de Co como fase activa.
- Mediante espectroscopía FTIR se identificó la formación de grupos funcionales CH y CH<sub>2</sub> en los cuatro catalizadores evaluados, los cuales corresponden a grupos iniciadores de cadenas hidrocarbonadas en la reacción Fischer–Tropsch.
- Los líquidos formados durante la evaluación de los catalizadores con Co como fase activa mostraron la presencia de enlaces CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, lo que confirma la formación de hidrocarburos. No obstante, estos resultados permiten únicamente corroborar su presencia, sin confirmar la obtención de un combustible líquido con composición y propiedades definidas.

- El uso de soportes mesoporosos mostró un impacto claro en el comportamiento catalítico, lo que sugiere que la accesibilidad a los sitios activos y los fenómenos de transferencia de masa juegan un papel relevante en la reacción Fischer–Tropsch, aspectos que podrían profundizarse en estudios futuros.

## 5.2. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN

El presente estudio permitió evaluar el desempeño de catalizadores de Fe y Co en la reacción Fischer–Tropsch a baja presión; no obstante, presenta ciertas limitaciones. Las evaluaciones se llevaron a cabo bajo un rango acotado de condiciones de operación, lo que limita el análisis detallado de la influencia de variables como la presión, la temperatura y la composición del gas de alimentación sobre la selectividad hacia hidrocarburos líquidos. Asimismo, el empleo de un detector de conductividad térmica (TCD) restringió la identificación cuantitativa de los productos formados, por lo que la confirmación de la formación de hidrocarburos se realizó principalmente de manera cualitativa mediante espectroscopía FTIR.

Adicionalmente, no se abordó la caracterización energética ni ambiental de los productos obtenidos, lo que impide establecer comparaciones directas con combustibles comerciales o con estándares ambientales. En este contexto, la ampliación del rango de condiciones de operación, la implementación de técnicas analíticas más sensibles y el estudio de la estabilidad catalítica bajo operación prolongada se identifican como líneas de mejora relevantes para trabajos futuros.

## 5.3. TRABAJOS A FUTURO

- Determinar las propiedades energéticas y fisicoquímicas de los líquidos obtenidos, como el poder calorífico y la distribución de hidrocarburos, y compararlas con combustibles comerciales.
- Analizar la composición química de los productos líquidos mediante técnicas avanzadas (por ejemplo, GC-MS) para identificar con precisión las especies formadas.
- Evaluar la presencia de posibles contaminantes a fin de establecer si el combustible producido puede considerarse limpio.
- Optimizar las condiciones de operación y profundizar en el estudio de la estabilidad

catalítica para favorecer la formación selectiva de hidrocarburos líquidos.

- Explorar alternativas para la generación de la mezcla de gas de síntesis rica en CO<sub>2</sub>.
- Evaluar catalizadores bimetalicos, o con promotores para comparar su rendimiento bajo las mismas condiciones de reacción.
- Realizar el cálculo del calor de adsorción de las isothermas de los soportes para identificar plenamente tipo el tipo de isoterma al que corresponden.
- Realizar un análisis detallado de la distribución de productos formados durante la evaluación de los catalizadores a través de cromatografía de gases utilizando detector FID y la columna adecuada.

# *Referencias y anexos*

*"Se listan las fuentes consultadas y se incluyen materiales complementarios que respaldan y amplían los resultados de la investigación."*

- 
- [1] B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities," *Top. Catal.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 143–168, Mar. 2005, doi: 10.1007/s11244-005-2886-5.
- [2] C. F. Toncón-Leal, J. F. Múnera, J. J. Arroyo-Gómez, and K. Sapag, "Fe, Co and Fe/Co catalysts supported on SBA-15 for Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Today*, vol. 394–396, pp. 150–160, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.07.023.
- [3] N. Osakoo, R. Henkel, S. Loiha, F. Roessner, and J. Wittayakun, "Effect of support morphology and Pd promoter on Co/SBA-15 for Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Commun.*, vol. 56, pp. 168–173, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.07.016.
- [4] O. O. James, A. M. Mesubi, T. C. Ako, and S. Maity, "Increasing carbon utilization in Fischer-Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>-deficient or CO<sub>2</sub>-rich syngas feeds," Feb. 2010. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.017.
- [5] J. Guilera, J. A. Díaz-López, A. Berenguer, M. Biset-Peiró, and T. Andreu, "Fischer-Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant CO<sub>2</sub> syngas mixtures," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 629, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118423.
- [6] "catalytic performance".
- [7] Y. Yao, X. Liu, D. Hildebrandt, and D. Glasser, "Fischer-Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> syngas mixtures: A comparison of paraffin to olefin ratios for iron and cobalt based catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 58–68, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.04.041.
- [8] A. Grainca *et al.*, "Sonochemical and mechanochemical synthesis of iron-based nano-hydrotalcites promoted with Cu and K as catalysts for CO and CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch synthesis," *Fuel*, vol. 373, p. 132303, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132303>.
- [9] A. L. A. Marinho *et al.*, "State-of-the-art direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to liquid hydrocarbons: Analysis of Fischer-Tropsch and methanol-mediated routes," Nov. 01, 2025, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jcou.2025.103189.
- [10] S. Bepari, N. Mohammad, and D. Kuila, "Fischer-Tropsch synthesis of CO<sub>2</sub>-rich syngas using a CoRu-KIT-6 catalyst in a 3D-printed stainless steel (SS) microchannel microreactor," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 19, pp. 5700–5712, 2025, doi: 10.1039/D5CY00673B.
- [11] J. Chen and C. Yang, "Thermodynamic Equilibrium Analysis of Product Distribution in the Fischer-Tropsch Process under Different Operating Conditions," *ACS Omega*, vol. 4, no. 26, pp. 22237–22244, Dec. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b03707.
- [12] Y. Yao, D. Hildebrandt, D. Glasser, and X. Liu, "Fischer - Tropsch Synthesis Using H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst," vol. 2, pp. 11061–11066, 2010.
- [13] Y. Yao, X. Liu, D. Hildebrandt, and D. Glasser, "Fischer-Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> syngas mixtures over an iron catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 19, pp. 11002–11012, Oct. 2011, doi: 10.1021/ie200690y.
- [14] D. H. Chun *et al.*, "Highly selective iron-based Fischer-Tropsch catalysts activated by CO<sub>2</sub>-containing syngas," *J. Catal.*, vol. 317, pp. 135–143, 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.06.014.
- [15] P. Sirikulbodee, T. Ratana, T. Sornchamni, M. Phongaksorn, and S. Tungkamani, "Catalytic performance of Iron-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis using CO<sub>2</sub> containing syngas," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 998–1003. doi: 10.1016/j.egypro.2017.10.112.
- [16] S. Badoga, K. Sohani, Y. Zheng, and A. K. Dalai, "Mesoporous alumina and alumina-titania supported KCuFe catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> present in syngas," *Fuel Processing Technology*, vol. 168, pp. 140–151, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.033.
- [17] D. Santiago-Salazar, E. Ríos-Valdovinos, S. Enciso-Sáenz, S. Flores Valle, M. A. Valenzuela, and F. Pola-Albores, "Synthesis, characterization, and evaluation of Co/Fe catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SBA-15 for catalytic performance in the Fischer-Tropsch reaction fed with a syngas and CO<sub>2</sub> mixture," *MRS Adv.*, 2024, doi: 10.1557/s43580-024-01029-2.
- [18] S. Petrovic Editor, "World Energy Handbook."
- [19] Secretaría de Energía (SENER) Gobierno de México, "Balance Nacional de Energía," 2025.
-

- Accessed: Dec. 04, 2025. [Online]. Available:  
[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/977268/Balance\\_Nacional\\_de\\_Energ\\_a\\_2023.FI\\_NAL06.02.2025.1.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/977268/Balance_Nacional_de_Energ_a_2023.FI_NAL06.02.2025.1.pdf)
- [20] International Energy Agency., *Resources to reserves 2013 : oil, gas and coal technologies for the energy markets of the future*. IEA, 2013.
- [21] “World Energy Outlook 2022.” [Online]. Available: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)
- [22] M. Mohitpour, M. Yoon, J. Russell, M. Yoon Russell, and M. M. Mohitpour Yoon JH Russell, “Hydrocarbon Liquid Transmission Pipeline and Storage Systems Design and Operation Hydrocarbon Liquid Transmission Pipeline and Storage Systems Design and Operation Cyan Magenta Yellow Black.” [Online]. Available: [www.asme.org](http://www.asme.org)
- [23] bp, “Full report – Statistical Review of World Energy 2021.”
- [24] U.S. Energy Information Administration, “CO<sub>2</sub> emissions,” <https://www.eia.gov>.
- [25] E. Furimsky, “Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century,” 1999.
- [26] I. Energy Agency, “Global Energy Review: CO<sub>2</sub> Emissions in 2021 Global emissions rebound sharply to highest ever level,” 2021. [Online]. Available: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)
- [27] I. Energy Agency, “Oil 2024,” 2024. [Online]. Available: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [28] I. Energy Agency, “Global EV Outlook 2024 Moving towards increased affordability,” 2024. [Online]. Available: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [29] P. Stoltze, “Introduction to heterogeneous catalysis.”
- [30] James T. Richardson, “(Fundamental and Applied Catalysis) James T. Richardson - Principles of Catalyst Development (Fundamental and Applied Catalysis)-Springer (1989)”.
- [31] S. Bhaduri and Doble. Mukesh, *Homogeneous catalysis : mechanisms and industrial applications*. Wiley-Interscience, 2000.
- [32] Bert Metz, Ogunlade Davidson, and Heleen de Coninck, “Carbon dioxide capture and storage,” New York, 2005.
- [33] Sanjay P. Gandh, “Catalytic Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas,” Nirma University, Gujarat, India , 2016.
- [34] W. A. Wan Abu Bakar, R. Ali, and N. S. Mohammad, “The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 5, pp. 632–643, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.009.
- [35] K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim, K. S. Kang, and C. S. Park, “Hydrogen production from two-step steam methane reforming in a fluidized bed reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1301–1309, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.062.
- [36] V. R. Choudhary and K. C. Mondal, “CO<sub>2</sub> reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO<sub>3</sub> perovskite-type mixed metal-oxide catalyst,” *Appl. Energy*, vol. 83, no. 9, pp. 1024–1032, 2006, doi: 10.1016/j.apenergy.2005.09.008.
- [37] J. A. Liu, “Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming of Science in Chemical Engineering,” 2006.
- [38] M. Lyubovsky, S. Roychoudhury, and R. LaPierre, “Catalytic partial ‘oxidation of methane to syngas’ at elevated pressures,” *Catal. Letters*, vol. 99, no. 3–4, pp. 113–117, Feb. 2005, doi: 10.1007/s10562-005-2103-y.
- [39] A. E. Lutz, R. W. Bradshaw, L. Bromberg, and A. Rabinovich, “Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 8, pp. 809–816, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2003.09.015.
- [40] P. M. Araújo, K. M. da Costa, and F. B. Passos, “Hydrogen production from methane autothermal reforming over CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> supported nickel catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 47, pp. 24107–24116, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.202.
- [41] M. R. Goldwasser *et al.*, “Perovskites as catalysts precursors: Synthesis and characterization,” in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Mar. 2005, pp. 325–331. doi: 10.1016/j.molcata.2004.09.030.
- [42] J. Van de Loosdrecht *et al.*, “Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry,” in

- Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, vol. 7, Elsevier Ltd, 2013, pp. 525–557. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4.
- [43] M. Gupta and J. J. Spivey, “Catalytic Processes for the Production of Clean Fuels,” in *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*, Elsevier B.V., 2013, pp. 87–126. doi: 10.1016/B978-0-444-53870-3.00005-8.
- [44] A. Demirbas and K. Dincer, “Sustainable green diesel: A futuristic view,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 30, no. 13, pp. 1233–1241, Aug. 2008, doi: 10.1080/15567030601082829.
- [45] M. Luo and B. H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, no. 1, pp. 171–181, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00024-3.
- [46] R. A. Dictor and A. T. Bell, “Fischer-Tropsch Synthesis over Reduced and Unreduced Iron Oxide Catalysts,” 1986.
- [47] E. van Steen and M. Claeys, “Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process,” May 2008. doi: 10.1002/ceat.200800067.
- [48] V. U. S. Rae, G.-3 Stiegel, G. J. Cinquegrane, and R. D. Srivastava, “Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review,” 1992.
- [49] M. E. Dry, “High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - A review,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, no. 1, pp. 43–50, 2002, doi: 10.1002/jctb.527.
- [50] E. Iglesia, “Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 59–78, 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5.
- [51] A. Y. Khodakov, “Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer-Tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 1A, pp. 171–175, 2009, doi: 10.1590/S0103-97332009000200008.
- [52] Pierre. Trambouze and J.-Paul. Euzen, *Chemical reactors : from design to operation*. Editions Technip, 2004.
- [53] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” Oct. 02, 2015, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [54] “Otto Glatter, Otto Kratky - Small Angle X-ray Scattering-Academic Press Inc (1982)”.
- [55] B. Smarsly, M. Groenewolt, and M. Antonietti, “SAXS analysis of mesoporous model materials: A validation of data evaluation techniques to characterize pore size, shape, surface area, and curvature of the interface,” *Prog. Colloid Polym. Sci.*, vol. 130, pp. 105–113, 2005, doi: 10.1007/b107347.
- [56] Condon and James B, “Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory i.”
- [57] “Application Note Temperature-Programmed Reduction Using the AutoChem.” [Online]. Available: [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)
- [58] “Atomic and Nuclear Analytical Methods.”
- [59] N. Abidi, *FTIR Microspectroscopy*. Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-84426-4.
- [60] R. Pecora, Ed., *Dynamic Light Scattering*. Boston, MA: Springer US, 1985. doi: 10.1007/978-1-4613-2389-1.
- [61] “Particle size analysis-Dynamic light scattering (DLS) copyright protected document,” 2017. [Online]. Available: [www.iso.org/techSTANDARDPREVIEW](http://www.iso.org/techSTANDARDPREVIEW)
- [62] Enrique Castaños, “Instrumentación en la cromatografía gas-líquido,” <https://cienciadelux.wordpress.com/2015/08/05/instrumentacion-en-la-cromatografia-gas-liquido/>.
- [63] Santiago Salazar Didier, “Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados de Ni/ZnO para la reformación catalítica del biogás,” 2021. Accessed: May 15, 2024. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.12753/1632>
- [64] X. Wang, S. Xu, W. Yang, X. Fan, Q. Pan, and H. Chen, “Development of Ni-Co supported on

- SBA-15 catalysts for non-thermal plasma assisted co-conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>: Results and lessons learnt,” *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 5, p. 100067, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2022.100067.
- [65] R. Thahir, A. W. Wahab, N. L. Nafie, and I. Raya, “Synthesis of mesoporous silica SBA-15 through surfactant set-up and hydrothermal process,” *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 1117–1126, Jul. 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1235306.
- [66] J. J. Rodrigues, G. Pecchi, F. A. N. Fernandes, and M. G. F. Rodrigues, “Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors,” *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 722–728, Nov. 2012, doi: 10.1016/S1003-9953(11)60425-8.
- [67] “ANEXO I Clasificación de isothermas recomendada por la IUPAC y añadidos.”
- [68] F. Sotomayor, A. P. Quantatec, M. Thommes, F. J. Sotomayor, and K. A. Cychosz, “Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies,” 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/331260891>
- [69] K. S. W. Sing and R. T. Williams, “Review Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials.”
- [70] B. Huang, C. H. Bartholomew, S. J. Smith, and B. F. Woodfield, “Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina with controlled pore structures,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 165, pp. 70–78, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.07.052.
- [71] T. Itoh *et al.*, “Preparation of  $\gamma$ -alumina large grain particles with large specific surface area via polyol synthesis,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 3631–3638, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.028.
- [72] D. A. Cabrera-Munguia, A. Gutiérrez-Alejandro, A. Romero-Galarza, T. K. Morales-Martínez, L. J. Ríos-González, and J. Sifuentes-López, “Function of Brønsted and Lewis acid sites in xylose conversion into furfural,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 44, pp. 30649–30664, Oct. 2023, doi: 10.1039/d3ra05774g.
- [73] L. Vradman *et al.*, “High loading of short WS<sub>2</sub> slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation,” *J. Catal.*, vol. 213, no. 2, pp. 163–175, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00012-X.
- [74] A. S. Khan *et al.*, “Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials,” Jul. 03, 2017, *Taylor and Francis Inc.* doi: 10.1080/05704928.2016.1244069.
- [75] S. Ganji, S. Mutyala, C. K. P. Neeli, K. S. R. Rao, and D. R. Burri, “Selective hydrogenation of the C=C bond of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds over PdNPs-SBA-15 in a water medium,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 29, pp. 11533–11538, Aug. 2013, doi: 10.1039/c3ra41966e.
- [76] M. Rachini *et al.*, “Activity and Selectivity of Bimetallic Catalysts Based on SBA-15 for Nitrate Reduction in Water,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 14, no. 02, pp. 78–93, 2023, doi: 10.4236/msa.2023.142006.
- [77] Q. Jin, F. Qu, J. Jiang, Y. Dong, W. Guo, and H. Lin, “A pH-sensitive controlled dual-drug release from meso-macroporous silica/multilayer-polyelectrolytes coated SBA-15 composites,” *J. Solgel Sci. Technol.*, vol. 66, no. 3, pp. 466–471, Jun. 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3033-6.
- [78] “Effect\_of\_aluminum\_precursor\_on\_physicochemical\_pr”.
- [79] N. A. Fathurrahman, C. S. Wibowo, M. Nasikin, and M. Khalil, “Optimization of sorbitan monooleate and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as cold-flow improver in B30 biodiesel blend using response surface methodology (RSM),” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 99, pp. 271–281, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.04.037.
- [80] “Effect\_of\_aluminum\_precursor\_on\_physicochemical\_pr (1)”.
- [81] P. V. Suraja, Z. Yaakob, N. N. Binitha, S. Triwahyono, and P. P. Silija, “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doped over SBA-15: Excellent adsorbent materials for the removal of methyleneblue dye pollutant,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 15, no. 6, pp. 967–975, 2013, doi: 10.1007/s10098-012-0558-2.
- [82] N. K. Chaudhari, M. S. Kim, T. S. Bae, and J. S. Yu, “Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 60–67, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.169.

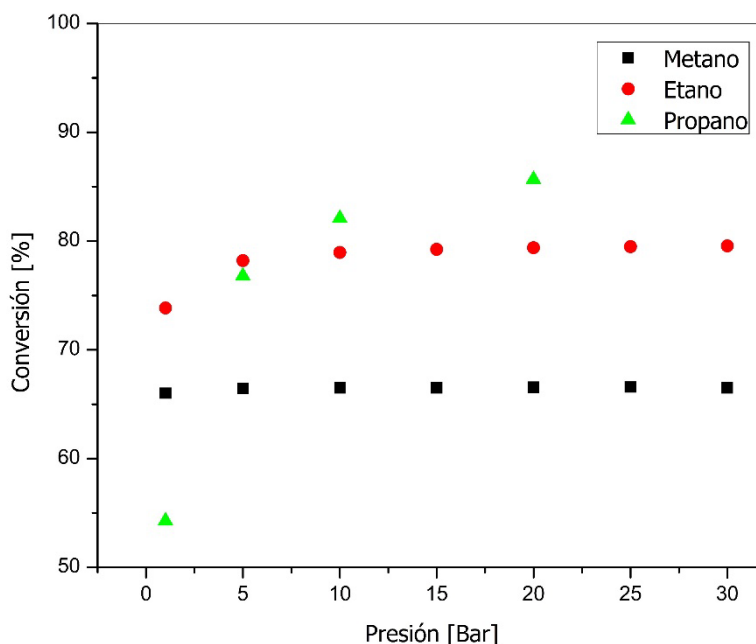
- 
- [83] H. Atashin and R. Malakooti, "Magnetic iron oxide nanoparticles embedded in SBA-15 silica wall as a green and recoverable catalyst for the oxidation of alcohols and sulfides," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. S17–S24, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jscs.2013.09.007.
- [84] K. A. Cychoz and M. Thommes, "Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials," Aug. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.eng.2018.06.001.
- [85] K. A. Cychoz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, and M. Thommes, "Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials," Jan. 21, 2017, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c6cs00391e.
- [86] R. Janus, M. Wądrzyk, P. Natkański, P. Cool, and P. Kuśtrowski, "Dynamic adsorption–desorption of methyl ethyl ketone on MCM-41 and SBA-15 decorated with thermally activated polymers," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 71, pp. 465–480, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2018.12.004.
- [87] R. Janus, M. Wądrzyk, M. Lewandowski, P. Natkański, P. Łątka, and P. Kuśtrowski, "Understanding porous structure of SBA-15 upon pseudomorphic transformation into MCM-41: Non-direct investigation by carbon replication," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 92, pp. 131–144, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.08.032.
- [88] G. Najafpour, M. Mohammadi, M. Hassani, G. D. Najafpour, and M. Mohammadi, "Transesterification of Waste Cooking Oil to Biodiesel using  $\gamma$ -alumina Coated on Zeolite Pellets," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1193–1203, 2016, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/297704437>
- [89] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [90] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 73–79, 2003, doi: 10.1039/b207378c.
- [91] E. P. Fernandes *et al.*, "Efficient adsorption of dyes by  $\gamma$ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106198.
- [92] R. Janus, P. Natkański, M. Wądrzyk, B. Dudek, M. Gajewska, and P. Kuśtrowski, "Synthesis of pseudo-CMK-3 carbon replicas by precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in the pore system of SBA-15 detemplated using  $\text{KMnO}_4$ ," *Mater. Today Commun.*, vol. 13, pp. 6–22, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.07.009.
- [93] H. M. Koo, B. S. Lee, M. J. Park, D. J. Moon, H. S. Roh, and J. W. Bae, "Fischer-Tropsch synthesis on cobalt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -modified SiC catalysts: Effect of cobalt-alumina interactions," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 343–351, 2014, doi: 10.1039/c3cy00684k.
- [94] R. Bechara, D. Balloy, J. Y. Dauphin, and J. Grimblot, "Influence of the characteristics of  $\gamma$ -aluminas on the dispersion and the reducibility of supported cobalt catalysts," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 1703–1711, 1999, doi: 10.1021/cm981015n.
- [95] Ø. Borg *et al.*, "Fischer-Tropsch synthesis over  $\gamma$ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables," *J. Catal.*, vol. 248, no. 1, pp. 89–100, May 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2007.03.008.
- [96] J. Zhang, J. Chen, J. Ren, Y. Li, and Y. Sun, "Support effect of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for Fischer-Tropsch synthesis q." [Online]. Available: [www.fuelfirst.com](http://www.fuelfirst.com)
- [97] K. M. Cook, S. Poudyal, J. T. Miller, C. H. Bartholomew, and W. C. Hecker, "Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 449, pp. 69–80, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.032.
- [98] A. M. Saib, M. Claeys, and E. Van Steen, "Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support," 2002.
- [99] P. Mierczynski *et al.*, "Fischer–Tropsch synthesis over various  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalysts,"
-

- Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 124, no. 2, pp. 545–561, Aug. 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1372-6.
- [100] S. Bahri, “Fischer tropsch diesel from low ribblet ratio syngas catalyzed by nanofe co dispersed hierarchical mfi zeoliteFischer tropsch diesel from low ribblet ratio syngas catalyzed by nanofe co dispersed hierarchical mfi zeolite,” Indian Institute of Technology Delhi, Delhi, 2021.
- [101] L. Svečnjak, G. Baranović, M. Vinceković, S. Prđun, D. Bubalo, and I. T. Gajger, “N approach for routine analytical detection of beeswax adulteration using flir-atr spectroscopy,” *J. Apic. Sci.*, vol. 59, no. 2, pp. 37–49, Dec. 2015, doi: 10.1515/JAS-2015-0018.
- [102] H. Zhang, J. Ma, Y. Miao, T. Tuchiya, and J. Y. Chen, “Analysis of carbonyl value of frying oil by fourier transform infrared spectroscopy,” *J. Oleo Sci.*, vol. 64, no. 4, pp. 375–380, Mar. 2015, doi: 10.5650/jos.ess14201.
- [103] J. Talukdar, M. C. Kalita, B. C. Goswami, D. D. Hong, and H. C. Das, “Liquid hydrocarbon production potential of a novel strain of the microalga botryococcus braunii: Assessing the reliability of in situ hydrocarbon recovery by wet process solvent extraction,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 3747–3758, Jun. 2014, doi: 10.1021/ef402298r.
- [104] L. Li, Y. Zheng, B. Xu, Y. Xu, and Z. Liu, “Wax separated effectively from fischer-tropsch wax residue by solvent desorption: Thermodynamic and kinetic analysis,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 16, Aug. 2021, doi: 10.3390/app11167745.
- [105] M. Kollár, A. De Stefanis, H. E. Solt, M. R. Mihályi, J. Valyon, and A. A. G. Tomlinson, “The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported cobalt catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 333, no. 1–2, pp. 37–45, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2010.09.014.
- [106] H. Fazaeli, A. A. Amini, F. M. Nejad, and H. Behbahani, “Rheological properties of bitumen modified with a combination of FT paraffin wax (sasobit®) and other additives,” *Journal of Civil Engineering and Management*, vol. 22, no. 2, pp. 135–145, Feb. 2016, doi: 10.3846/13923730.2014.897977.
- [107] D. Varshney, M. Ahmadi, M. J-F Guinel, B. R. Weiner, and G. Morell, “Single-step route to diamond-nanotube composite,” 2012. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/535>
- [108] A. Rohman and Y. B. C. Man, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil,” *Food Research International*, vol. 43, no. 3, pp. 886–892, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.foodres.2009.12.006.
- [109] W. Chen, I. A. W. Filot, R. Pestman, and E. J. M. Hensen, “Mechanism of Cobalt-Catalyzed CO Hydrogenation: 2. Fischer-Tropsch Synthesis,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 12, pp. 8061–8071, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02758.
- [110] B. H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts,” in *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Dec. 2007, pp. 8938–8945. doi: 10.1021/ie0712434.
- [111] K. Cheng *et al.*, “Support effects in high temperature Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 488, pp. 66–77, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.09.033.
- [112] J. Y. Jia, Y. L. Shan, Y. X. Tuo, H. Yan, X. Feng, and D. Chen, “Review of Iron-Based Catalysts for Carbon Dioxide Fischer–Tropsch Synthesis,” Apr. 01, 2024, *Tianjin University*. doi: 10.1007/s12209-024-00392-3.
- [113] K. Jeske *et al.*, “Design of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for the Combined Production of Liquid Fuels and Olefin Chemicals from Hydrogen-Rich Syngas,” *ACS Catal.*, vol. 11, no. 8, pp. 4784–4798, Apr. 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c05027.
- [114] G. Prieto, M. I. S. De Mello, P. Concepción, R. Murciano, S. B. C. Pergher, and A. Martínez, “Cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: Chemical nature of the oxide support as a performance descriptor,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 6, pp. 3323–3335, Jun. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00057.
- [115] R. C. Reuel and C. H. Bartholomew, “Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt,” *J. Catal.*, vol. 85, no. 1, pp. 78–88, 1984, doi:

- [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90111-8).
- [116] R. P. Marin *et al.*, "Preparation of Fischer-Tropsch supported cobalt catalysts using a new gas anti-solvent process," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 4, pp. 764–772, Apr. 2013, doi: 10.1021/cs4000359.
  - [117] L. V. Castro and F. Vazquez, "Fractionation and characterization of mexican crude oils," in *Energy and Fuels*, Mar. 2009, pp. 1603–1609. doi: 10.1021/ef8008508.
  - [118] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, and M. Olazar, "Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 230–237, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.012.
  - [119] P. M. Maitlis, H. C. Long, R. Quyoum, M. L. " Urner, and Z.-Q. Wang, "Heterogeneous catalysis of C-C bond formation: bIack art or organometallic science?"
  - [120] P. M. Maitlis, R. Quyoum, H. C. Long, and M. L. Turner, "Towards a chemical understanding of the Fischer-Tropsch reaction: alkene formation," 1999.
  - [121] B. E. Mann, M. L. Turner, R. Quyoum, N. Marsih, and P. M. Maitlis, "Demonstration by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy of regiospecific carbon-carbon coupling during Fischer-Tropsch probe reactions [1]," Jul. 14, 1999. doi: 10.1021/ja9907313.
  - [122] P. M. Maitlis and V. Zanotti, "Organometallic models for metal surface reactions: Chain growth involving electrophilic methylidyne in the Fischer-Tropsch reaction," *Catal. Letters*, vol. 122, no. 1–2, pp. 80–83, Apr. 2008, doi: 10.1007/s10562-007-9359-3.
  - [123] J. Gaube and H. F. Klein, "Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 283, no. 1–2, pp. 60–68, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.11.028.

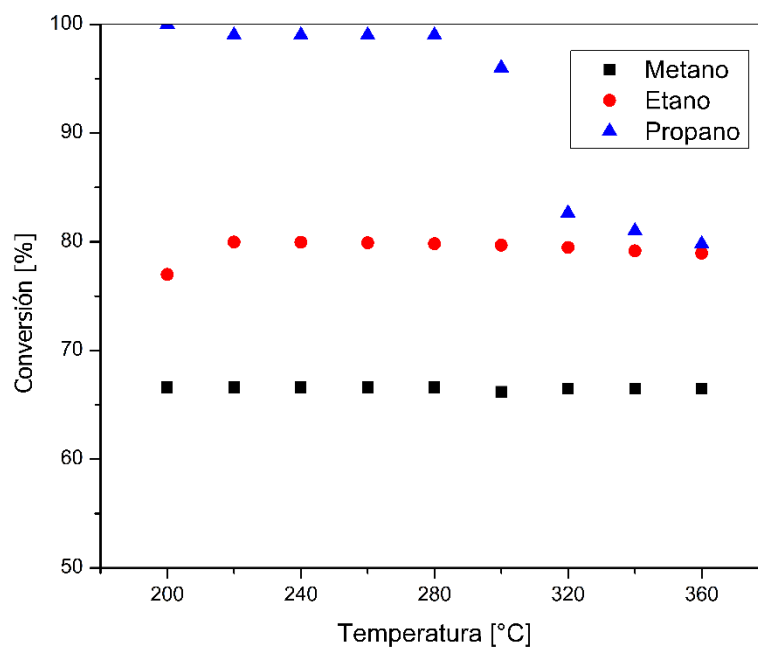
**Anexo A. Análisis termodinámico de la reacción FT.**

Se realizó un análisis termodinámico para obtener las conversiones de CO máximas posibles en dependencia de la variación de parámetros como la temperatura y la presión a la cual se lleva a cabo la reacción. Debido a la complejidad de la reacción y a la cantidad de productos que se generan, el análisis termodinámico se realizó suponiendo que el CO consumido genera  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ . En la figura 4.18 se observa la conversión de CO variando la presión a la cual se llevó a cabo la reacción, se puede observar que, mientras que para el  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$  la máxima conversión posible ronda el 80%. Sin embargo, en el caso del  $\text{C}_3\text{H}_8$  que es un hidrocarburo de cadena más larga la conversión aumenta al aumentar la presión.



**Figura 4.18.** Conversión de CO vs presión de reacción.

Existe un comportamiento similar al variar la temperatura y dejar una presión constante (figura 4.19). Sin embargo, en este caso, la conversión de hidrocarburos más pesados (propano) disminuye a temperaturas demasiado altas como lo podemos apreciar en la figura 4.19.



**Figura 4.19.** Conversión de CO vs temperatura de reacción.

Una vez realizado el análisis termodinámico se concluyó que era posible poder llevar a cabo la reacción FT con las condiciones que se propusieron al inicio de la investigación, únicamente tomando en cuenta el cambio de temperatura entre los catalizadores de Co y los de Fe, pero en ambos casos se estuvo dentro del rango de conversión de CO.

**Anexo B. Estequiometría para la impregnación de la fase activa**

La impregnación se realizó con el objetivo de obtener el 15% en peso de la masa total del catalizador. En este sentido los cálculos se realizaron para obtener 500 mg de cada uno de los catalizadores. Los cálculos se describen a continuación:

**Impregnación de la Fe y Co sobre SBA-15 y  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$** 

Se hicieron los cálculos para impregnar 15% de Fe en cada uno de los soportes tomando como referencia que se deseaba obtener 1 g de cada catalizador fresco.

Para 1 g de catalizador se requiere:

- 850 mg de soporte
- 150 mg de fase activa Fe
- Peso molecular de Nitrato férrico nano hidratado: 404 g/mol
- Peso molecular de Fe metálico: 55.845 g/mol

Para obtener los 150 mg de Fe metálico necesario a partir del nitrato férrico nano hidratado se realiza una regla de 3 a partir de los pesos moleculares tanto del Fe metálico y el nitrato.

$$Fe \rightarrow 55.845 \frac{g}{mol} \quad Fe \text{ metálico} \rightarrow 404 \frac{g}{mol} \quad \text{Nitrato férrico}$$

$$Fe \rightarrow 0.150 \text{ g } Fe \text{ metálico} \rightarrow 1.085 \text{ g Nitrato férrico}$$

Las ecuaciones anteriores describen la obtención de la cantidad necesaria de nitrato férrico para el 15% de Fe necesario. De manera simple se puede decir que, 404 g de nitrato férrico corresponden a 55.845 g de hierro metálico de esta forma obtenemos que para los 0.150 g de Fe metálico necesarios se requieren 1.085 g de nitrato férrico.

Se realizó el mismo procedimiento para la impregnación de Co únicamente sustituyendo los pesos moleculares del Fe por los del cobalto y nitrato de cobalto hexahidratado que fue el precursor de cobalto.

Para 1 g de catalizador se requiere:

---

- 850 mg de soporte
- 150 mg de fase activa Co
- Peso molecular de Nitrato de cobalto hexahidratado: 291.0347 g/mol
- Peso molecular de Co metálico: 58.93 g/mol

$$Co \rightarrow 58.93 \frac{g}{mol} \quad Co \text{ metálico} \rightarrow 404 \frac{g}{mol} \quad Nitrato \text{ de cobalto}$$

$$Co \rightarrow 0.150 \text{ g } Co \text{ metálico} \rightarrow 0.7407 \text{ g Nitrato de cobalto}$$

Se obtuvo que para impregnar los 850 mg de soporte se necesitan 0.7407 g de nitrato de cobalto para obtener el 15% de fase activa necesaria.

**Anexo C. Sistema de reacción real utilizado y productos líquidos obtenidos**

En la figura 4.20 se muestra el sistema de reacción que se diseñó y construyó para poder realizar la reacción FT.



**Figura 4.20.** Sistema de reacción real utilizado.

La figura 4.21 muestra el líquido generado después de la reacción FT en los catalizadores S3 y S4.



**Figura 4.21.** Productos líquidos obtenidos.

**Anexo D. Artículo publicado a partir de la presente investigación.**



# Synthesis, characterization, and evaluation of Co/Fe catalysts supported on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SBA-15 for catalytic performance in the Fischer–Tropsch reaction fed with a syngas and CO<sub>2</sub> mixture

Didier Santiago-Salazar<sup>1</sup> · Edna Ríos-Valdovinos<sup>1</sup> · Samuel Enciso-Sáenz<sup>2</sup> · Sergio Flores Valle<sup>3</sup> · M. A. Valenzuela<sup>4</sup> · Francisco Pola-Albores<sup>1</sup>

Received: 22 October 2024 / Accepted: 26 November 2024  
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2024

## Abstract

The Fischer–Tropsch (FT) synthesis is a crucial process for converting syngas into synthetic hydrocarbons, using sources such as coal, natural gas, and biomass. This study evaluates the activity of Co and Fe-based catalysts supported on SBA-15 and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, employing an innovative CO/CO<sub>2</sub> generation system. The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), gas adsorption (BET), X-ray fluorescence (WDXRF), temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), dynamic light scattering (DLS), and infrared spectroscopy (FT-IR). In catalytic performance, Co catalysts exhibited significantly higher (65–99%) and more stable CO conversion than Fe catalysts, generating a liquid product. FT-IR spectroscopy of the liquid products indicated the formation of hydrocarbons with C–H and C=C bonds. CO<sub>2</sub> conversion was high and stable in all catalysts. These findings provide an exciting outlook for optimizing catalysts in Fischer–Tropsch synthesis and an alternative for CO and CO<sub>2</sub> generation and their application in more sustainable processes.

## Introduction

The Fischer–Tropsch synthesis is a catalytic process first studied in the second decade of the last century [1, 2]. It aims to produce a wide range of synthetic hydrocarbons from various sources, such as coal, natural gas, and, more recently, biomass [3–5]. Syngas, primarily composed of

hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO), is the raw material generated from biomass.

This process, mediated by catalysts, facilitates the chemical reaction between syngas, forming synthetic hydrocarbons [6]. The resulting products can range from light gases such as CH<sub>4</sub> to heavier liquids like paraffins and olefins [7].

As the process evolves, various feedstocks have been explored, and in a more recent approach, biomass has been adopted as a more sustainable source of syngas. Additionally, the use of CO<sub>2</sub> with syngas has started to be explored. High-purity graphite for CO/CO<sub>2</sub> generation is being investigated to create a reactant mixture for the FT process. However, the CO<sub>2</sub> emissions associated with graphite purification must be considered. Alternative carbon sources or graphite purification methods with lower CO<sub>2</sub> emissions should be explored to advance environmentally friendly synthetic hydrocarbon production and reduce dependence on fossil resources. The Fischer–Tropsch synthesis can occur in two different ways: at high pressures and low temperatures (in the range of 180 to 250 °C) or at low pressures and high temperatures (250–350 °C). The choice of reaction type depends on the desired products and the catalysts used.

It is well known that the most active catalysts in Fischer–Tropsch synthesis are those based on Co (for low temperatures) [8–10] and Fe (for high temperatures) [11–13],

✉ Francisco Pola-Albores  
francisco.pola@unicach.mx

<sup>1</sup> Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables, IIER-Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, Libramiento Nte. Pte. 1150, Lajas Maciel, 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico

<sup>2</sup> Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Laboratorio 5, Polo Tecnológico, Km 1080 Carretera Panamericana, 29050 Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico

<sup>3</sup> Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Química Verde, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Zacatenco, 07738 Gustavo A. Madero, CDMX, Mexico

<sup>4</sup> Lab. Catálisis y Materiales, ESQIE-Instituto Politécnico Nacional., Zacatenco, 07738 Gustavo A. Madero, CDMX, Mexico

in addition to others based on Ru, Pt, Mg, Mn, Ni. However, due to their high costs, using them on an industrial scale is challenging, whereas Ni has a high selectivity for  $\text{CH}_4$  formation. The main drawback of iron-based catalysts is the high deactivation rates due to sintering, active phase changes, and carbon deposition [14]. On the other hand, cobalt species that strongly interact with the support are generally inactive in CO hydrogenation due to their low reducibility.

The central objective of this research was to evaluate the Fischer–Tropsch synthesis activity of SBA-15 and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts impregnated with nominal 15 wt% of Co and Fe in an innovative reaction system with CO/ $\text{CO}_2$  generation from partial combustion of high-purity graphite. Catalytic activity was monitored using gas chromatography.

## Methodology

### Materials and methods

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  industrial reagent designed for use in petroleum refining, characterized by its high purity and stability, was employed. This reagent is widely used in fossil fuel refining.

For the synthesis of SBA-15, the route described by Zhao et al. [15], was followed, using the non-ionic surfactant triblock copolymer Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (Meyer), and tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Sigma-Aldrich) as a silicon precursor. The first step involved weighing 3 g of Pluronic P-123 and dissolving it in 78 ml of distilled water. The mixture was stirred magnetically for 20 min, after which 15 ml of hydrochloric acid was added. The mixture was kept under magnetic stirring for another 20 min before slowly adding 6.4 g of TEOS dropwise, which lasted approximately 10 min. Once the TEOS was added, the mixture was magnetically stirred for 24 h at 35 °C. After 24 h, the mixture was transferred to a sealed container and aged at 97 °C for 72 h. Once aging was complete, the resulting material was washed and dried at 80 °C for 15 h and calcined at 550 °C for 4 h with a heating ramp of 1 °C/min.

### Impregnation

The supports were impregnated using the incipient wetness impregnation method with  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as precursors. Catalysts were prepared with a nominal loading of 15 wt% of the total catalyst mass. After impregnating the support with the precursor solution, the excess solution was evaporated at 120 °C for 12 h, followed by calcination at 400 °C for 4 h.

## Characterization methods

### X-ray diffraction

Phase identification was performed using X-ray diffraction (XRD); this characterization was conducted on a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer configured in Bragg–Brentano geometry, using a Cu anode ( $K\alpha = 1.54187 \text{ \AA}$ ). Measurements were carried out from  $2\theta$  angles of 20° to 100°, with a scanning speed of 2°/min. Additionally, to confirm the formation of SBA-15, low-angle X-ray diffraction (SAXS) was performed. The characterization was done on a Philips Instruments low-angle X-ray diffractometer with a nominal power of 3 kW and a measurement range  $2\theta$  from  $-3^\circ$  to  $120^\circ$ .

### Medium-pressure gas adsorption (BET)

To determine the surface area, pore volume, and pore diameter, the samples were characterized using a medium-pressure gas adsorption instrument, Quantachrome Instruments model NOVAtouch TX1, with nitrogen as the adsorbate and liquid nitrogen as the thermal bath, and cell calibration using helium.

### Wavelength-dispersive X-ray fluorescence

The chemical composition of the samples was determined by Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF) using a Rigaku Supermini 200 equipped with a Pd anode (200 W power), coupled with RX25 and LiF (200) crystals, Zr filter, and P-10 gas flow proportional counters.

### Hydrogen temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR)

The  $\text{H}_2$ -TPR analysis was carried out using the Micromeritics Autochem II 2920 instrument, with a flow of 50 ml/min of Ar and 50 ml/min of Ar/ $\text{H}_2$  mixture (10%) as the reducing gas. The measurement was performed in the 50 to 800 °C range with a temperature gradient of 10 °C/min. A U-shaped quartz reactor was loaded with 50 mg of material supported on a quartz wool bed.

### Dynamic light scattering

The hydrodynamic particle diameter (HPD) was determined using a Nanometrix Nanoplus zeta/nanoparticle

analyzer and isopropyl alcohol as a solvent. The particles were pretreated before measurement.

### Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

FT-IR measurements were carried out using a Thermo Scientific NICOLET IS50 FT-IR spectrometer, operated in absorbance mode by the attenuated total reflectance (ATR) method. Measurements were taken in the range of 4000 to 700 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 16 scans per sample.

### Gas chromatography

A Fuli Instruments GC 9790II gas chromatograph with a thermal conductivity detector (TCD) and a silica-gel packed column (18'x 1/8 SS) was used for catalytic evaluation.

### Catalytic evaluation

Before evaluation, the catalysts were activated with an H<sub>2</sub> flow of 35 ml/min and N<sub>2</sub> as the carrier gas, fed at 20 psig. The reduction was performed for 2 h at 600 °C in a Nabertherm GmbH RT 50-250/11 tubular furnace.

The catalyst tests were conducted via a two-section reaction system coupled to a gas chromatograph for sampling. In the pipeline's first section, the CO generation system consists of a tubular furnace. Appropriately, a CO/CO<sub>2</sub> mixture was formed at this stage. Inside this furnace was a piston-type reactor with an O.D. of 3/8-inch and a length of 500 mm, connected with the FT reaction. 1 g of commercial graphite powder (Sigma-Aldrich) was placed inside the reactor, supported on 50 mg of quartz wool. The partial oxidation of graphite was carried out for 2 h with a 60 ml/min flow of extra-dry reagent-grade air at a temperature of 800 °C. It was determined that catalytic evaluation could only be performed for no more than 120 min, the time required for all the graphite placed inside the reactor to be consumed.

In a second section, the FT reactor was placed in a tubular furnace, which contained a bed of 70 mg of quartz wool and

50 mg of fresh catalyst, which was activated before the reaction. A cold wax trap was installed at the FT reaction outlet to precipitate the obtained liquid products. The FT reaction was conducted for 120 min at a temperature of 240 °C for Co catalysts and 270 °C for Fe catalysts, both with a H<sub>2</sub> flow of 26 ml/min, an air/CO/CO<sub>2</sub> mixture flow of 40 ml/min, and a pressure of 110 psig.

## Results and discussion

As shown in Table 1, the actual active metal content in each catalyst, calculated from X-ray fluorescence data, ranged from 16.6 to 20.9%, compared to the 15% theoretical value. This deviation from the theoretical value may be due to interactions between the support and the active phase. If the support elements have spectral lines overlapping with those of the active phase in the X-ray fluorescence spectrum, it could lead to overestimation or underestimation of the active phase content. The same table shows the particle diameters (PD) for both the supports and the impregnated catalysts. It is important to note that the particle diameters exhibited different behavior for each support. For SBA-15, the PD increased upon impregnation, whereas for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adding the active phase reduced the PD. These changes can be attributed to two main effects occurring in the dispersion of particles in the solvent used in DLS characterization:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acts as a support that can promote the dispersion of cobalt ions into their structure due to the strong interaction [16–19]. This explains the smaller PD compared to SBA-15, as alumina reduces the mobility of cobalt particles on the surface, helping to maintain a more uniform and smaller particle size [20]. However, cobalt ion diffusion into the alumina structure leads to species that are difficult to reduce [17, 21]. Conversely, for SBA-15, adding the active phase tends to increase particle aggregation, raising the PD.

Figure 1 shows the XRD results of the fresh catalysts. The diffraction pattern of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15Fe (S2) displays

**Table 1** Concentrated on textural and elemental properties of supports and fresh catalysts

| Sample | Component                                    | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | Particle diameter (nm) | % m/m                                    |         |              |
|--------|----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|---------|--------------|
|        |                                              |                                      |                        | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SBA- 15 | Active metal |
| –      | SBA-15                                       | 542                                  | 2678                   | –                                        | 99.7    | –            |
| –      | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 273                                  | 1494                   | 98.99                                    | –       | –            |
| S1     | SBA-15/Fe                                    | 524                                  | 3735                   | –                                        | 71.2    | <b>19.5</b>  |
| S2     | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe | 185                                  | 978                    | 68.4                                     | –       | <b>20.9</b>  |
| S3     | SBA-15/Co                                    | 333                                  | 4460                   | –                                        | 76.1    | <b>16.6</b>  |
| S4     | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co | 173                                  | 225                    | 71.6                                     | –       | <b>19.4</b>  |

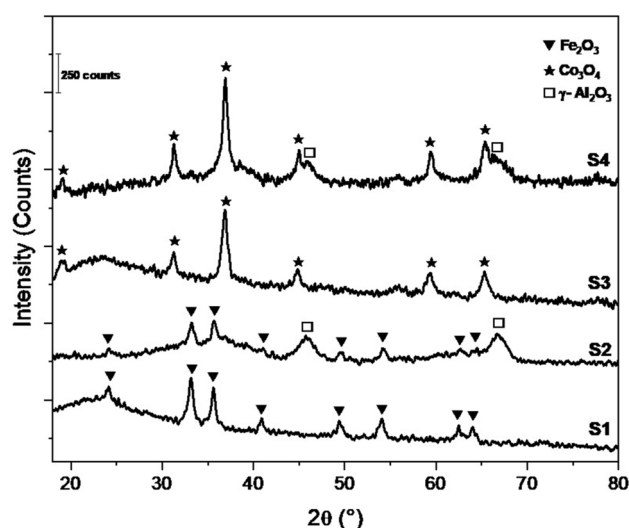


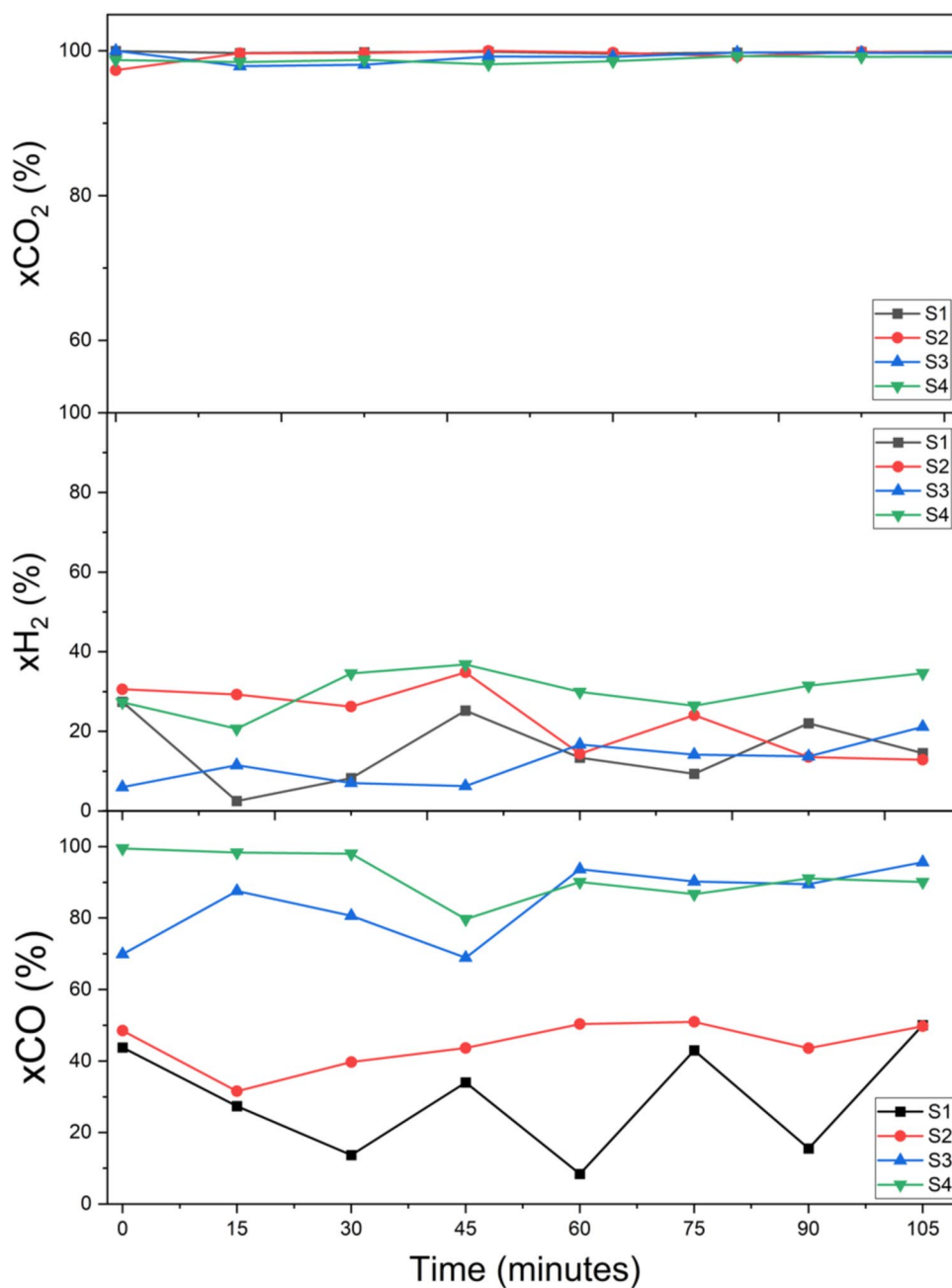
Fig. 1 Diffractogram of the fresh catalysts

characteristic peaks of FeO in its hematite phase at  $2\theta = 24^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $39^\circ$ , and  $54^\circ$ , with a rhombohedral structure and lattice parameters  $a=b=c=5.42$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , identified with ICSD PDF card: 01-085-0987. These results are consistent with the  $H_2$ -TPR analysis and explain the reduction of hematite to magnetite.  $\gamma$ - $Al_2O_3/15Co$  (S4) shows peaks of  $Co_3O_4$  at  $2\theta = 31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $59^\circ$ , and  $65^\circ$ , with a cubic structure and lattice parameters  $a=b=c=8.0720$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , identified with ICSD PDF card: 01-076-1802. Sample S3 (SBA-15/Co) presents peaks of  $Co_3O_4$  at  $2\theta = 31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $59^\circ$ , and  $65^\circ$ , with a cubic structure and lattice parameters  $a=b=c=8.08$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , identified with ICDD PDF card: 01-078-1969. Finally, the spectrum of Fe supported on SBA-15 (S1) shows peaks of FeO in the hematite phase with a rhombohedral structure and lattice parameters  $a=b=c=5.03$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , identified with ICSD PDF card: 01-085-0987. No diffraction peaks corresponding to SBA-15 are observed due to its amorphous structure. The obtained results can be compared with other studies [22].

Figure 2 shows the catalytic conversion of CO,  $CO_2$ , and  $H_2$  in the Fischer–Tropsch (FT) reaction for the four evaluated catalysts. The Co-based catalysts exhibited significantly higher (65–99%) and more stable CO conversion than the Fe-based ones, with S4 showing the highest

conversion and S1 the lowest. These results can be compared with those from other studies that conducted the reaction with the same feed but at different pressures [23]. However, under the reaction conditions used in this work, a higher  $CO_2$  conversion was achieved. None of the catalysts failed to convert CO during the reaction, although the Fe-based catalysts showed lower activity and greater instability, notably S1. For  $CO_2$  conversion, all catalysts showed high stability with 98% and 99% conversions, validated by a gas chromatography (GC) system. When the GC feed was changed, it was observed that the generated  $CO_2$  was almost wholly consumed in the FT reaction. Although Fe-based catalysts had a slight advantage in  $CO_2$  conversion at certain times, the difference was minimal.  $H_2$  conversion varied between 5 and 40%, with S4 showing the highest conversion and S1 the lowest stability. Despite the conversion of reactants, no gaseous or liquid products were identified by GC, possibly due to limitations in the column and detector used. However, Co-based catalysts (S3 and S4) produced a transparent liquid with a different viscosity from water, whose specific data were obtained via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and the results will be discussed in the following section (Fig. 3).

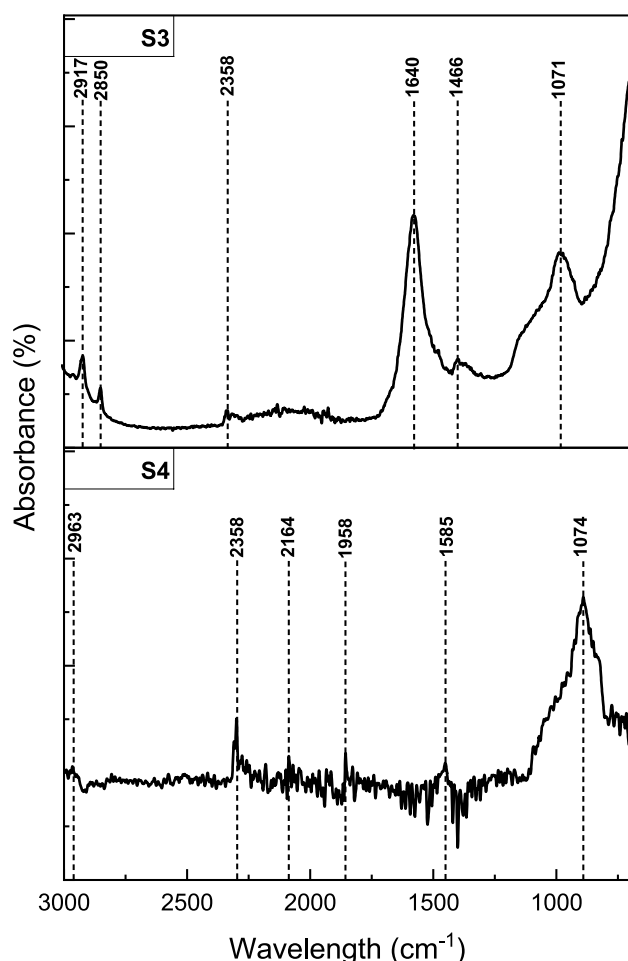
Samples S3 and S4, with cobalt as the active phase, were conducted in ATR mode over 4000 to  $400\text{ cm}^{-1}$ , with only the relevant range shown in the graphs. The FTIR spectra revealed distinctive features indicative of hydrocarbons. For the liquid formed by the S3 catalyst, absorption bands in the  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  region were prominent, suggesting the presence of C–H bonds in alkenes, alkynes, and alkanes [24, 25], which are crucial to identifying hydrocarbons. For the S4 material, a slight band near  $3000\text{ cm}^{-1}$  was observed. According to Castro et al., peaks near 2950 and  $2872\text{ cm}^{-1}$  are characteristic of symmetric and asymmetric stretching of  $CH_3$  bonds, indicating that the waxes obtained are less branched than other types [26]. Additionally, in the  $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  region, absorption bands confirming the presence of C–H bonds in aliphatic hydrocarbons were found [24, 27]. The presence of characteristic C=C stretching bands in the  $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  region suggests unsaturated compounds such as alkenes and alkynes, adding chemical complexity to the sample with potential double and triple carbon–carbon bonds [26–28].

**Fig. 2** Catalytic conversion of CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

## Conclusions

In conclusion, the XRD analysis clearly shows the presence of different crystalline phases in the fresh catalysts. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe catalyst displays peaks typical of FeO in its hematite form, while the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co and SBA-15/Co catalysts exhibit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with a cubic structure. Catalytic evaluation of materials S3 and S4, with cobalt as the active phase, showed significantly higher and more stable CO conversion than Fe-based catalysts, with S4 achieving the highest conversion.

FTIR results indicated the presence of hydrocarbons in the liquid products, with characteristic bands for C–H bonds in alkenes, alkynes, and alkanes, and C=C stretches in unsaturated compounds. Additionally, Co-based catalysts produced a transparent liquid with distinctive characteristics. CO<sub>2</sub> conversion was high and stable across all catalysts, and although GC did not identify gaseous or liquid products, FTIR confirmed the formation of hydrocarbons. Overall, Co-based catalysts demonstrated superior performance and the ability



**Fig. 3** FTIR spectrum of the liquid formed in the catalytic evaluation of materials S3 and S4

to generate hydrocarbons, highlighting their potential in the Fischer–Tropsch reaction.

**Author contributions** The following co-authors made the following contributions to this work: DS-S: Was responsible for the analysis and interpretation of XRD and SAXS, as well as the synthesis, impregnation, activation, and catalytic evaluation using gas chromatography and FTIR characterization of the formed liquid products; ER-V: WD-XRF and DLS characterizations, drafted and reviewed the work, contributed to the interpretation of data and discussion of results; SE-S: Participated in the BET results analysis, interpretation and discussion of adsorption/desorption isotherms, and in the drafting of the work; SF-V: Analyzed the FTIR spectra to identify the functional groups corresponding to the hydrocarbons; MAV:  $H_2$ -TPR characterization and provided the  $\gamma$ - $Al_2O_3$  used as a support, interpreting data and discussing results; FP-A: Analysis and discussion of results, planning, coordination, and review of all experimental details, as well as final formatting, correction, and approval of the version for publication.

**Funding** This work was supported entirely by the project SEP-CONACYT 2016-286940.

**Data availability** Data sharing does not apply to this article

## Declarations

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

## References

1. P. Mierczynski et al., Fischer–Tropsch synthesis over various Fe/ $Al_2O_3$ – $Cr_2O_3$  catalysts. *React. Kinet. Mech. Catal.* **124**(2), 545–561 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11444-018-1372-6>
2. A. Demirbas, K. Dincer, Sustainable green diesel: a futuristic view. *Energy Sources A* **30**(13), 1233–1241 (2008). <https://doi.org/10.1080/15567030601082829>
3. E. van Steen, M. Claeys, Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. *Chem. Eng. Technol.* **31**(5), 655–666 (2008). <https://doi.org/10.1002/ceat.200800067>
4. A.Y. Khodakov, Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer–Tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors. *Braz. J. Phys.* **39**, 171–175 (2009). <https://doi.org/10.1590/S0103-97332009000200008>
5. M. Kollár, A. De Stefanis, H.E. Solt, M.R. Mihályi, J. Vályon, A.A.G. Tomlinson, The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported cobalt catalysts. *J. Mol. Catal. A* **333**(1–2), 37–45 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.09.014>
6. M.E. Dry, High quality diesel via the Fischer–Tropsch process—a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**(1), 43–50 (2002). <https://doi.org/10.1002/jctb.527>
7. C.F. Toncón-Leal, J.F. Múnera, J.J. Arroyo-Gómez, K. Sapag, Fe, Co and Fe/Co catalysts supported on SBA-15 for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Today* **394–396**, 150–160 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.023>
8. M. Claeys et al., In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **318**, 193–202 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.002>
9. E. Iglesia, Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal. A* **161**, 1–2 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
10. I.C. ten Have, B.M. Weckhuysen, The active phase in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis. *Cell Press* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.05.011>
11. S. Qin, C. Zhang, J. Xu, Y. Yang, H. Xiang, Y. Li, Fe–Mo interactions and their influence on Fischer–Tropsch synthesis performance. *Appl. Catal. A* **392**, 1–2 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.032>
12. A.N. Pour, M.R. Housaindokht, S.F. Tayyari, J. Zarkesh, Deactivation studies of nano-structured iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* **19**(3), 333–340 (2010). [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60061-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60061-X)
13. M. Luo, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: group II alkali-earth metal promoted catalysts. *Appl. Catal. A* **246**(1), 171–181 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00024-3)
14. S.-y. Li, S. LÜ, Y.-h. Zhang, J.-l. Li, Z.-n. Liu, L. Wang, Syn-gas-derived olefins over iron-based catalysts: Effects of basic properties of MgO nanocrystals. *J. Fuel Chem. Technol.* **46**(11), 1342–1351. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30054-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30054-9)
15. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science* (1998). <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
16. H.M. Koo, B.S. Lee, M.J. Park, D.J. Moon, H.S. Roh, J.W. Bae, Fischer–Tropsch synthesis on cobalt/ $Al_2O_3$ -modified SiC catalysts:

- effect of cobalt-alumina interactions. *Catal. Sci. Technol.* **4**(2), 343–351 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3cy00684k>
17. R. Bechara, D. Balloy, J.Y. Dauphin, J. Grimblot, Influence of the characteristics of  $\gamma$ -aluminas on the dispersion and the reducibility of supported cobalt catalysts. *Chem. Mater.* **11**(7), 1703–1711 (1999). <https://doi.org/10.1021/cm981015n>
  18. Ø. Borg et al., Fischer-Tropsch synthesis over  $\gamma$ -alumina-supported cobalt catalysts: effect of support variables. *J. Catal.* **248**(1), 89–100 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008>
  19. J. Zhang, J. Chen, J. Ren, Y. Li, Y. Sun, Support effect of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis q. [Online]. <https://www.fuelfirst.com>
  20. K.M. Cook, S. Poudyal, J.T. Miller, C.H. Bartholomew, W.C. Hecker, Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size. *Appl Catal A* **449**, 69–80 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.032>
  21. A.M. Saib, M. Claeys, E. Van Steen, Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support. *Catal Today* **71**, 395–402 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00466-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00466-7)
  22. H. Atashin, R. Malakooti, Magnetic iron oxide nanoparticles embedded in SBA-15 silica wall as a green and recoverable catalyst for the oxidation of alcohols and sulfides. *J. Saudi Chem. Soc.* **21**, S17–S24 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.007>
  23. E. Ahmad, S. Upadhyayula, K.K. Pant, Biomass-derived CO<sub>2</sub> rich syngas conversion to higher hydrocarbon via Fischer-Tropsch process over Fe–Co bimetallic catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.015>
  24. A. Rohman, Y.B.C. Man, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Res. Int.* **43**(3), 886–892 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.006>
  25. H. Fazaeli, A.A. Amini, F.M. Nejad, H. Behbahani, Rheological properties of bitumen modified with a combination of FT paraffin wax (Sasobit®) and other additives. *J. Civ. Eng. Manag.* **22**(2), 135–145 (2016). <https://doi.org/10.3846/13923730.2014.897977>
  26. L.V. Castro, F. Vazquez, Fractionation and characterization of Mexican crude oils. *Energy Fuels* (2009). <https://doi.org/10.1021/ef8008508>
  27. D. Varshney, M. Ahmadi, M.J.F. Guinel, B.R. Weiner, G. Morell, Single-step route to diamond-nanotube composite. *Nanoscale Res. Lett.* (2012). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-535>
  28. M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, M. Olazar, Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **94**, 230–237 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.012>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.