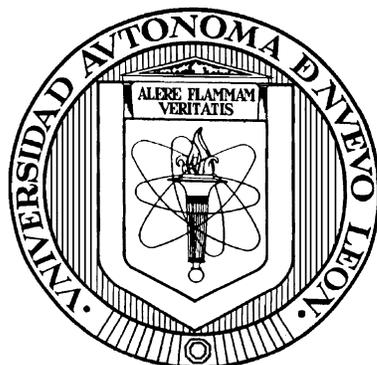


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**EVALUACION CATALITICA A PRESION ATMOSFERICA DE
Co/HMS y *Fe/HMS* MODIFICADOS CON *Mn* PARA LA REACCION
DE FISCHER-TROPSCH**

Por

HECTOR GERARDO SALAZAR CONTRERAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación
en Procesos Sustentables**

Octubre, 2014

**EVALUACION CATALITICA A PRESION ATMOSFERICA DE *Co/HMS* y
Fe/HMS MODIFICADOS CON *Mn* PARA LA REACCION DE FISCHER-
TROPSCH**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Ángel Martínez Hernández
PRESIDENTE

(nombre)
SECRETARIO (A)

(nombre)
VOCAL

DRA. MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

RESUMEN

Héctor Gerardo Salazar Contreras

Fecha de Graduación: Octubre, 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: EVALUACIÓN CATALÍTICA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE *Co/HMS* Y *Fe/HMS* MODIFICADOS CON *Mn* PARA LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

Número de páginas: 89

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Procesos
Sustentables

Área de Estudio: Catálisis Heterogénea

Propósito y Método del Estudio: La Síntesis de Fischer-Tropsch ha sido objeto de estudio por ser una fuente de una amplia variedad de hidrocarburos, entre ellos la gasolina, que se compone principalmente hidrocarburos de 7 a 10 carbonos, y consiste en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono para producir una amplia variedad de hidrocarburos. El catalizador es principalmente preparado a base los metales de transición cobalto o hierro, y suele ser soportado en materiales porosos para mantener una cierta interacción de reactantes-metal. En este estudio se realizó la modificación del soporte *HMS* con la incorporación de manganeso, siendo el objetivo conocer el efecto de la variación del contenido de *Mn* en la actividad y selectividad en la reacción de Síntesis de Fischer a presión atmosférica. Previo a la prueba de reacción, se realizó pre-tratamiento de reducción *in-situ* a cada catalizador.

Contribuciones y Conclusiones: En los resultados de reacción a presión atmosférica se encontró que el contenido de *Mn* en el soporte se encontró un favorecimiento hacia los hidrocarburos de mayor peso molecular (C_3 a C_6). De las pruebas por reducción a temperatura programada con H_2 se encontró que el *Mn* tiene un efecto en el grado de reducibilidad de las especies de óxido metálico soportado en la superficie del *HMS*, sugiriendo la estabilización sitios activos en donde se permite el crecimiento del tamaño de la cadena de hidrocarburos. También se realizó análisis por UV-vis con reflectancia difusa de donde se presume que el *Mn* ocasionó cambios en la distribución del óxido metálico en la superficie del soporte.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Siempre, mi mayor agradecimiento es hacia Dios por ser el guía principal para la realización de este trabajo y de cada uno de los momentos en mi vida.

Gracias al Dr. Ángel Martínez Hernández, primero por haberme brindado la oportunidad de participar en su proyecto, así como por asesorar cada una de las etapas del mismo.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés, Dr. Javier Rivera De la Rosa y Dr. Jorge Ibarra Rodríguez por formar parte del Comité Tutorial y a los Doctores Bernardo García, Ricardo Gómez y Óscar Huerta y que también contribuyeron con formidables aportaciones durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Aracely Hernández, Dra. Laura Hinojosa y Dr. Jorge Guzmán Mar por permitirme el uso del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FCQ-UANL) y por su valioso aporte.

A la Dra. Anabel Álvarez por apoyarme con los equipos dentro del Laboratorio de Materiales III de la FCQ UANL.

También quiero agradecer al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM) en Ensenada, Baja California, por haberme recibido en sus instalaciones, así como al Dr. Trino A. Zepeda, Dr. Hugo Tiznado, Dr. Felipe Castellón, Ing. Israel Gradilla y Tec. Francisco Ruiz por su incondicional apoyo en el complemento de mis actividades.

A Marichuy y Rolando por recibirme durante mi estancia en Ensenada, Baja California.

A Karla, Paty, Susana, Iván, Bere, Norberto, Víctor y Gerardo por todo el apoyo y compañía dentro del laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme el uso de equipo y de sus instalaciones, además del valioso apoyo que se me ha brindado.

A mi familia que en todo momento va conmigo, y a mi futura familia que ya me adoptó como parte de ella.

A mis padres y hermanos, que los llevo en el corazón.

A Olivia, que la amo con el alma (H₂O).

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	10
1.1	Crecimiento de la demanda de combustibles líquidos y disponibilidad de recursos energéticos para su producción	10
1.2	Reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch	15
1.3	Catalizadores para la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch	17
1.4	Efecto de las condiciones de operación en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch	21
2.	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo general	24
2.2	Objetivos específicos	24
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	25

3.1	Síntesis de catalizadores de Co y Fe soportados en HMS-Mn	25
3.2	Pruebas catalíticas	27
3.3	Caracterización	28
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1	Pruebas de reacción	29
4.1.1	Rendimiento en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de <i>Co/HMS-x</i>	29
4.1.2	Rendimiento en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de <i>Fe/HMS-x</i>	41
4.1.3	Conversión de CO en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de <i>Co/HMS-x</i> y <i>Fe/HMS-x</i>	46
4.2	Caracterización de los sólidos catalíticos	51
4.2.1	Análisis del contenido metálico	51
4.2.2	Fisisorción con N ₂	53
4.2.3	Difracción de rayos X	56
4.2.4	Reducción a temperatura programada con H ₂	58

4.2.5	UV-vis con reflectancia difusa	64
4.2.6	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	68
4.2.7	Microscopía electrónica de transmisión	71
4.2.8	Mecanismo de reacción	75
5.	CONCLUSIONES	81
6.	BIBLIOGRAFÍA	83

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Sistema de reacciones en el procesos de SFT	15
2.	Poder calorífico de diferentes combustibles	16
3.	Precios de metales (Septiembre del 2013)	18
4.	Cantidad de precursor de Mn utilizado para la síntesis de HMS-x, donde 'x' es el porcentaje en peso de Mn	26
5.	Contenido metálico de los soportes modificados con Mn y relación molar en los catalizadores a base de Co y catalizadores a base de Fe	51
6.	Composición de Mn y Fe en el catalizador Fe/HMS-0.80	53
7.	Área superficial, diámetro de poro y volumen de poro de soportes y catalizadores de Co y catalizadores de Fe	56
8.	Reducibilidad de catalizadores de Co soportado en HMS-x	60
9.	Reducibilidad de catalizadores de Fe soportado en HMS-x	63

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Historial de reservas de hidrocarburos totales certificadas al 1o. de enero de cada año	11
2. Historial de precio del petróleo crudo WTI (\$USD/barril) desde 1988 al 2013	12
3. Diagrama de proceso GTL	13
4. Representación del mecanismo de formación del soporte HMS ...	27
5. Rendimiento de CO hacia n-C ₄ H ₁₀ en la reacción de SFT, usando los catalizadores preparados a base de Co, a presión atmosférica ...	31
6. Rendimiento de CO hacia n-C ₅ H ₁₂ en la reacción de SFT, usando los catalizadores preparados a base de Co, a presión atmosférica ...	31
7. Rendimiento de CO hacia n-C ₆ H ₁₄ en la reacción de SFT, usando los catalizadores preparados a base de Co, a presión atmosférica ...	32
8. Selectividad de hidrocarburos en función del factor de probabilidad de crecimiento de cadena	34
9. Factor de probabilidad de crecimiento de cadena α para los catalizadores a base de Co en función de la temperatura	35

10.	Selectividad hacia hidrocarburos C_5-C_6 para los catalizadores a base de Co	36
11.	Selectividad hacia hidrocarburos C_2-C_4 para los catalizadores a base de Co	37
12.	Selectividad hacia hidrocarburos CH_4 para los catalizadores a base de Co	37
13.	Rendimiento de CO hacia $1-C_4H_8$ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de Co	38
14.	Rendimiento de CO hacia $1-C_5H_{10}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de Co	39
15.	Rendimiento de CO hacia $1-C_6H_{12}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de C	39
16.	Relación olefinas-parafinas producidas en la reacción de SFT, usando catalizadores de Co	40
17.	Rendimiento de CO hacia $n-C_4H_{10}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe	42
18.	Rendimiento de CO hacia $n-C_5H_{12}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe	42
19.	Rendimiento de CO hacia $n-C_6H_{14}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe	43

20.	Factor de probabilidad de crecimiento de cadena α para los catalizadores a base de Fe en función de la temperatura	44
21.	Selectividad hacia hidrocarburos C_5-C_6 para los catalizadores a base de Fe	44
22.	Relación parafina-olefinas producidas en la reacción de SFT usando catalizadores de Fe	45
23.	Conversión de CO en la reacción SFT usando los catalizadores a base de Co con diferente contenido de Mn	47
24.	Conversión de CO en función de la temperatura en el equilibrio termo-dinámico y comparado con la reacción SFT a presión atmosférica usando el catalizador Co/HMS-0.80	48
25.	Conversión de CO en la reacción SFT a presión atmosférica usando los catalizadores a base de Fe con diferente contenido de Mn ...	49
26.	Espectro de EDS del catalizador Fe/HMS-0.80	52
27.	Isotermas de adsorción de N_2 para los soportes HMS, HMS-0.40 y HMS-0.80	54
28.	Isotermas de adsorción de N_2 para los catalizadores a base de Co: Co/HMS, Co/HMS-0.40 y Co/HMS-0.80	54
29.	Isotermas de adsorción de N_2 para los catalizadores a base de Fe: Fe/HMS, Fe/HMS-0.40 y Fe/HMS-0.80	55

30.	Patrones de difracción de rayos X del soporte HMS y catalizadores a base de Co	57
31.	Patrones de difracción de rayos X del soporte HMS y catalizadores a base de Fe	58
32.	Perfiles de RTP-H ₂ de catalizadores a base de Co y soportes HMS y HMS-0.80	59
33.	Perfiles de RTP-H ₂ de catalizadores a base de Fe y soportes HMS y HMS-0.80	64
34.	Bandas de absorción UV-vis con reflectancia difusa para los catalizadores de Co	67
35.	Bandas de absorción UV-vis con reflectancia difusa para los catalizadores de Fe	67
36.	Espectros de EFRX del pico O 1s de soportes HMS y HMS-0.80 .	68
37.	Espectros de EFRX del pico O 1s Co/HMS y Co/HMS-0.80 ...	70
38.	Espectros de EFRX del pico O 1s de Fe/HMS y Fe/HMS-0.80 ...	70
39.	Imagen MET de soporte HMS sin modificar	71
40.	Imagen MET de soporte HMS-0.40	72
41.	Imagen MET de soporte HMS-0.80	72

42.	Imagen MET del Co/HMS-0.80	73
43.	Imagen MET del Fe/HMS-0.80	74
44.	Imágenes de contraste MET de los catalizadores Co/HMS-0.80 y Fe/HMS-0.8	75
45.	Esquema de reacción, extraído de G. P. Van Der Laan and A. A. C. M. Beenackers (1999)	76
46.	Esquema de reacción propuesto por M. E. Dry (2002) ...	77
47.	Esquema de reacción propuesto por A. Dinse (2012) ...	78
48.	Esquema de reacción propuesto para el presente trabajo ...	79

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Crecimiento de la demanda de combustibles líquidos y disponibilidad de recursos energéticos para su producción

El consumo de combustibles de origen fósil por parte del sector transporte ha conducido a la escasez de petróleo, lo cual se ha convertido en uno de los principales problemas de la sociedad contemporánea. Actualmente, el consumo de gasolina en México es superior a los 100 millones de litros por día y se estima que este número se incremente, pues de acuerdo con un informe publicado por el Banco Mundial ^[1], el número de vehículos consumidores de éste combustible en el territorio mexicano tendrá un crecimiento anual del 5%, lo que se traduce en un aumento que va desde los 24 millones de unidades vehiculares en el 2008 hasta llegar a 70 millones en el 2030. Lo anterior ha impulsado a obtener mayor cantidad de combustibles líquidos obligando a incrementar la demanda de extracción de petróleo, contribuyendo al agotamiento de los yacimientos localizados en zonas accesibles y provoca una decreciente disponibilidad de este recurso en todo el mundo. En el caso particular de México, se conoce que la cantidad de reservas de hidrocarburos totales certificadas ha decaído en los últimos 10 años. Datos de la Secretaría de Energía del Gobierno de México ^[2] muestran que el

número de millones de barriles equivalentes de crudo¹ ha disminuido en un 10%, con respecto a lo reportado en el año 2003 (Figura 1).

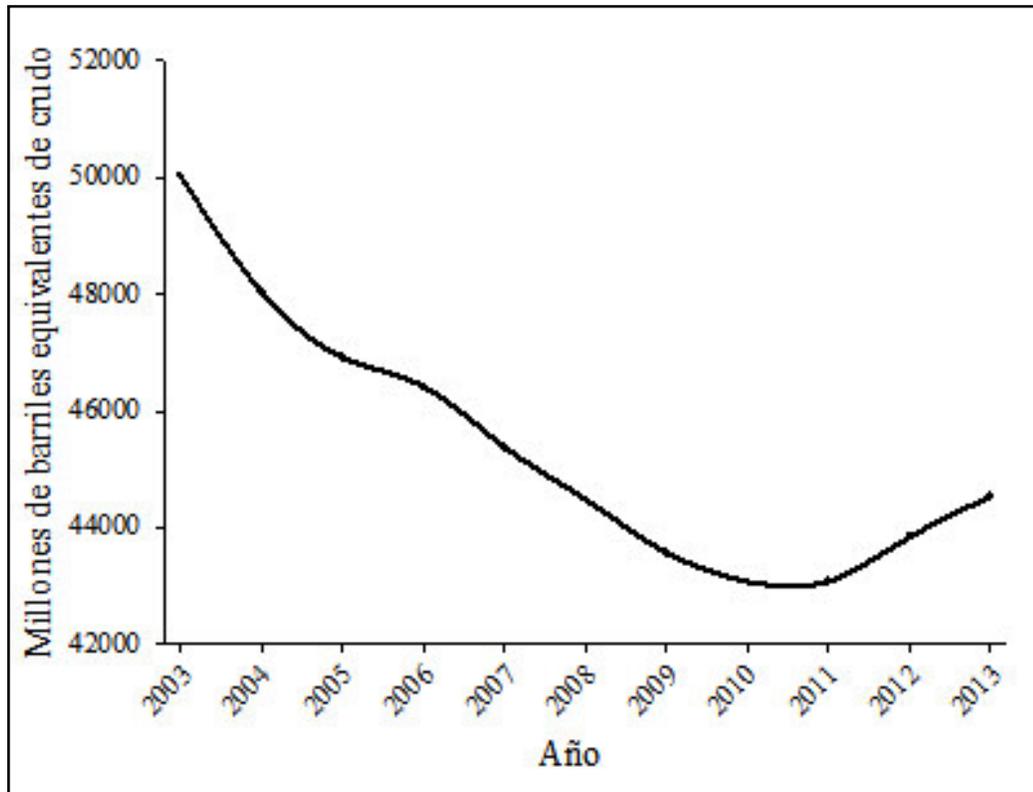


Figura 1. Historial de reservas de hidrocarburos totales certificadas al 1o.de enero de cada año (extraído de SENER del Gobierno de México ^[2])

¹ El barril equivalente de petróleo es una forma utilizada a nivel internacional para reportar el inventario total de hidrocarburos.

La tendencia del incremento del costo del petróleo observada en los últimos años ha sido un reflejo del agotamiento de las reservas de este recurso no renovable en las zonas de fácil extracción. Tan sólo en el año 2000, el costo del barril crudo WTI² era cerca de 35 \$USD, sin embargo su valor se ha encarecido hasta los 105 \$USD por barril (Figura 2) ^[3].

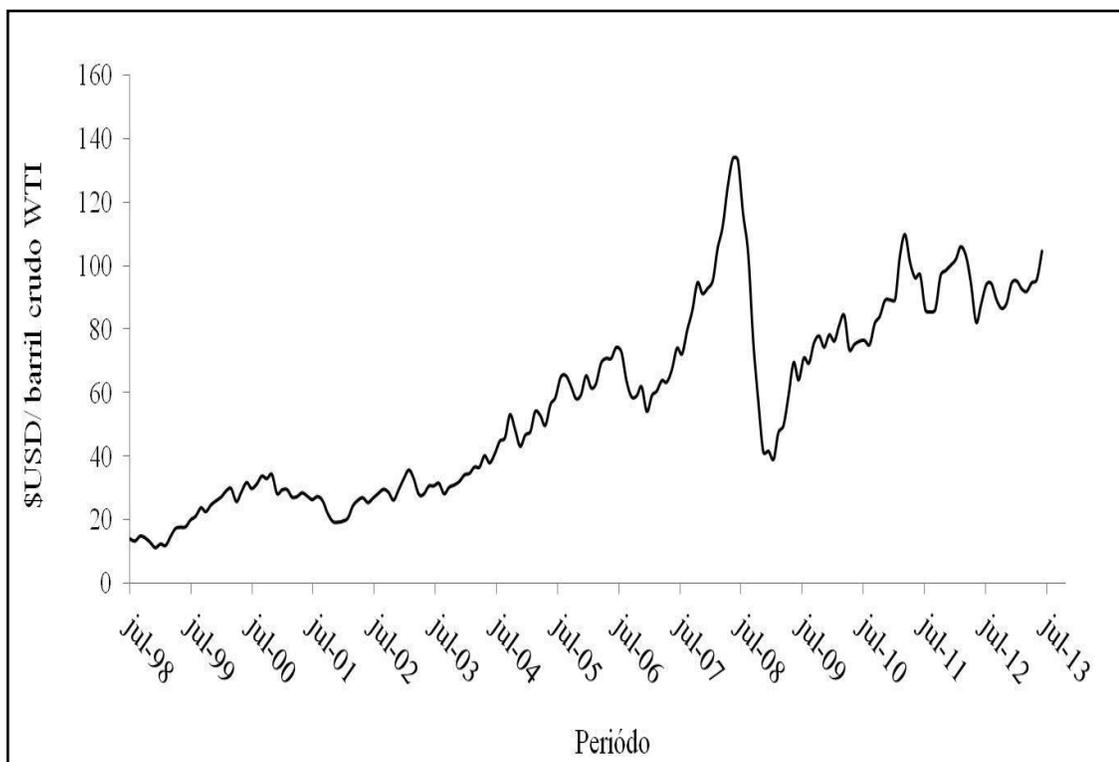


Figura 2. Historial de precio del petróleo crudo WTI (\$USD/barril desde 1988 al 2013)

² El petróleo WTI (*West Texas Intermediate*) contiene el promedio de características del petróleo extraído en campos occidentales de Texas (USA). Es utilizado como referencia en el mercado norteamericano.

En atención a esta problemática y al conocimiento de que el petróleo es un recurso no renovable, se han realizado diversos estudios en la búsqueda de fuentes de combustible líquido alternas. Actualmente, una de las principales fuentes de combustibles líquidos es el proceso GTL (por sus siglas en inglés, *gas-to-liquid*) el cual consiste inicialmente en producir una combinación de CO e H₂, también conocida como gas de síntesis, para después emplearla como alimentación en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) y así obtener una mezcla de hidrocarburos líquidos (o petróleo sintético) que puede ser separada en diferentes productos (Figura 3). La etapa crucial del proceso GTL es entonces la reacción de SFT, pues permite producir hidrocarburos sintéticos pesados que pueden ser tratados posteriormente para la obtención de combustibles líquidos limpios ^[4].

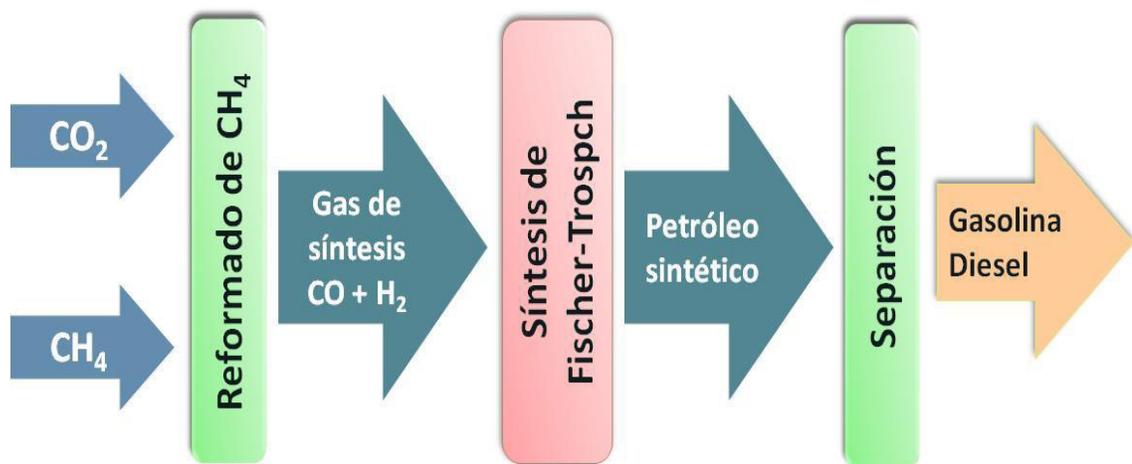


Figura 3. Diagrama de proceso GTL

En 1926, los investigadores F. Fischer y H. Tropsch demostraron que a partir de la hidrogenación de CO es posible la producción de una amplia variedad de hidrocarburos y para el año de 1938, ya era una de las principales fuentes de combustible líquido en Alemania, produciendo cerca de 600,000 toneladas por año, lo que correspondía al 14% de la producción total de combustible en ese país ^[5]. Después de la II Guerra Mundial, los esfuerzos por continuar con el desarrollo comercial de la producción de hidrocarburos a partir de la SFT continuaron en EUA y en Sudáfrica. En la década de los 50's, en Brownsville, Texas, se construyó una planta SFT que contaba con una capacidad de 360,000 toneladas por año, sin embargo, el repentino incremento en el costo del gas natural, además de la producción de petróleo en Medio Oriente opacaron el interés que había por esta nueva tecnología ^[6]. Al mismo tiempo, en Sudáfrica, la producción de hidrocarburos a partir de la SFT tuvo el apoyo del gobierno, y fue a mediados de la década de los 50's, en Sasolburg, Sudáfrica, cuando surge el primer complejo productor de combustible sintético y otros productos químicos, el cual utilizaba carbón como materia prima ^[7]. Para el año 1992, la planta PetroSA GTL, en Mossel Bay, Sudáfrica, ya era considerada como la primera refinería GTL utilizando el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, produciendo un volumen de 45 mil barriles de petróleo sintético diariamente ^[8]. En la actualidad, la planta más grande del mundo en este rubro, Shell Pearl GTL, comenzó a construirse a principios del año 2011 y está ubicada a 80 km de Doha, Qatar, contando con una capacidad de producción de 140 mil barriles de productos GTL por día ^[9].

1.2 Reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch

La reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso por el cual es posible obtener una gran variedad de productos, entre ellos, hidrocarburos lineales y ramificados, de cadena larga o corta, además de compuestos oxigenados ^[5,6]. Este proceso de reacción está orientado principalmente a la obtención de hidrocarburos partiendo del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), el cual puede producirse a partir del carbón, gas natural, o incluso, podría ser obtenido de residuos agrícolas y alimenticios mediante procesos de reformado ^[6, 10, 11, 12]. La diversidad de compuestos producidos en el proceso de SFT es ocasionado por la variación de la interacción de los gases reactivos entre sí, lo que resulta en un complejo sistema multi-reacción (Tabla 1).

Tabla 1. Sistema de reacciones en el proceso de SFT ^[12]

Parafinas	$(2n + 1)\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
Olefinas	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
Reacción WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Alcoholes	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
Oxidación/Reducción del catalizador	$\text{M}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \leftrightarrow y\text{H}_2\text{O} + x\text{M}$ $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{CO} \leftrightarrow y\text{CO}_2 + x\text{M}$
Formación de carburo	$y\text{C} + x\text{M} \leftrightarrow \text{M}_x\text{C}_y$
Reacción Boudouard	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

Dado que el azufre y compuestos aromáticos forman parte de la composición del petróleo fósil, los productos de su refinación también tienen presentes estos contaminantes, ocasionando así una problemática en la contaminación del aire. Lo anterior representaría una ventaja a favor del proceso de SFT, ya que los productos de reacción son libres de azufre así como de compuestos orgánicos volátiles aromáticos, contribuyendo a la disminución de emisiones tóxicas a la atmósfera.

Otra de las ventajas prácticas que ofrece la producción de combustibles líquidos a partir del proceso de SFT, es el mayor rendimiento y autonomía otorgado por este tipo de combustibles en comparación con otras fuentes alternas de energía, además de que no es necesario adecuar el sistema de alimentación de combustible hacia el motor del vehículo. Por ejemplo, uno de los combustibles que también se ha utilizado como fuente alterna de energía para vehículos automotores es el gas natural, el cual es un recurso de origen fósil compuesto principalmente por metano. Este recurso no renovable presenta las ventajas de ser más económico y de emitir menor cantidad de emisiones contaminantes respecto a los combustibles líquidos derivados del petróleo fósil, sin embargo, presenta menor poder calorífico que la gasolina y el Diesel (Tabla 2), y además es necesaria la adecuación de un costoso sistema de inyección al motor, así como también debe ser almacenado a presión elevada (200 bar) ^[13] lo que aumenta el riesgo en caso de accidentes, por lo que sin duda el combustible líquido es más atractivo para su uso en el sector transporte.

Tabla 2. Poder calorífico de diferentes combustibles ^[2]

Combustible	Poder calorífico (MJ/m ³)
Diesel	37 200
Gasolina	34 637
Gas licuado	26 568
Gas natural	33.9
Biogás	18.8

1.3 Catalizadores para la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch

La reacción de SFT se lleva a cabo en presencia de un catalizador, el cual es preparado principalmente a base de los metales de transición Ru, Fe o Co. Estudios recientes han señalado que los catalizadores preparados a base de Ru presentan elevados valores de actividad hacia hidrocarburos de elevado peso molecular, sin embargo durante la SFT se lleva a cabo la formación y deposición de especies de carbono, impidiendo la adsorción de los reactantes y ocasionando su rápida desactivación [14], además de ser un metal de elevado costo (Tabla 3) lo que dificulta su uso a nivel industrial ^[6,15].

Los catalizadores de Fe son usados por su alta selectividad hacia olefinas, además de su bajo costo en comparación con los demás metales. El uso de este tipo de catalizadores muestra selectividad hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua

(WGS: water-gas shift) lo cual es idóneo cuando el gas de síntesis muestra un bajo contenido de H₂, debido a que esta reacción consume CO y agua obtenidos de la reacción SFT con lo que se produce H₂ adicional y CO₂ ^[12, 16].

Se ha reportado que los catalizadores a base de Co presentan elevada selectividad hacia hidrocarburos parafínicos de elevado peso molecular en comparación con los catalizadores de Fe, así como un bajo rendimiento hacia reacciones de desplazamiento de gas de agua, y una mayor resistencia a la desactivación por el agua que se forma como subproducto de la SFT ^[12, 17, 18, 19].

Tabla 3. Precios de metales (Septiembre 2013) ^[15]

Metal	Costo \$USD / LB
Ru	125
Co	12.2
Fe	0.04
Mn	0.45

El área de contacto que existe entre los sitios activos del catalizador y los gases reactantes es un factor de gran relevancia en el proceso de SFT. Para incrementar el área disponible de sitios activos son utilizados materiales porosos como soporte, los cuales presentan elevada área superficial y buena distribución de tamaño de poro ^[20, 21]. Generalmente, el metal es incorporado en la superficie del soporte por impregnación de

una sal precursora, seguido de un secado a baja temperatura y calcinación para descomponer el precursor y obtener un óxido metálico, el cual es necesario reducir para obtener el sitio activo en fase metálica ^[26]. Uno de los soportes que se ha estudiado es la sílice mesoporosa hexagonal (HMS, por sus siglas en inglés), ya que se ha sugerido que posee una estructura porosa que dificulta el crecimiento de la cadena de hidrocarburos, al ejercer un efecto de restricción en la formación de compuestos de elevado peso molecular (ceras). E. Lira et al. ^[17] realizaron la comparación del comportamiento de catalizadores de Co soportado en HMS y en SiO₂ para la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch y observaron que el uso del soporte HMS favoreció a la producción de hidrocarburos componentes de la gasolina (C₅-C₉) y del diesel (C₁₀-C₁₅), mientras que los catalizadores soportados en SiO₂ presentaron una tendencia hacia la formación de hidrocarburos de mayor peso molecular (C₁₉₊). Los autores sugieren la presencia de especies de óxido de cobalto sin reducir en el soporte HMS, lo que favorece el incremento de la relación H₂/CO en la superficie del catalizador y promueve la terminación del crecimiento de cadena de hidrocarburos. L.F.F.P.G. Bragança et al. ^[18] realizaron pruebas catalíticas para la reacción de SFT usando catalizadores bimetalicos de Co y Fe soportado en HMS y en SBA-15, en donde encontraron que los catalizadores con HMS como soporte presentaron mayor selectividad hacia C₅₊, principalmente atribuido a la mayor dispersión de sitios activos sobre la superficie del HMS.

Algunos metales nobles como el Pt, Ru y Re han sido estudiados como promotores de los catalizadores ^[23, 24, 25, 26] con el propósito de modificar el proceso de reducción del óxido metálico soportado, mejorar la dispersión del metal, así como mantener “limpia” la superficie del catalizador durante la reacción de SFT.

Uno de los elementos que también se ha estudiado como promotor es el Mn, del cual se ha reportado que modifica la dispersión de sitios activos y las propiedades Redox del catalizador, ocasionando efectos en la reducibilidad del óxido metálico, así como en la selectividad de los productos de la reacción SFT ^[23, 27]. A. Dinse et al. ^[28] compararon el desempeño de los catalizadores de Co/SiO₂ promovidos con Mn en la reacción SFT y observaron que la promoción con Mn disminuyó la selectividad para compuestos C₁ y C₂-C₄ e incrementó la selectividad hacia compuestos C₅₊. Los autores atribuyen este efecto a que la interacción de Mn con Co reduce la disponibilidad de H₂ adsorbido en la superficie del catalizador, disminuyendo así la posibilidad de terminación de cadena por hidrogenación y permitiendo la formación de productos de mayor peso molecular. J.-D. Xu et al. ^[29] investigaron el efecto de promoción con óxido de Mn en catalizadores de Fe soportado en nanotubos de carbono (CNT, *por sus siglas en inglés*) para la reacción de SFT. Observaron que la incorporación de óxido de Mn en Fe₃O₄/CNT promovió la reducibilidad de Fe₃O₄ hacia FeO, pero retardó la reducción FeO a Fe⁰ a causa de la formación de una solución sólida durante el proceso de reducción. Los autores mencionan que la incorporación de pequeñas cantidades de Mn en el catalizador ocasionó un incremento en el rendimiento hacia compuestos C₅₊, sin disminuir la actividad en la reacción. Observaron también que un exceso en el contenido de Mn ocasionó un decremento en la actividad de la reacción de SFT, por lo que los autores presumen una disminución de la formación de carburo de Fe, la cual se deriva de la interacción de Fe con carbono cedido de la disociación del monóxido de carbono. También se ha reportado que el efecto que el Mn pudiera tener en la selectividad de los productos de la reacción SFT pudiera deberse a que el manganeso altera las propiedades

de adsorción de las especies activas (Co^0 , Fe^0) que se encuentran en la superficie del catalizador ^[30, 31].

1.4 Efecto de las condiciones de operación en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch

Además de las propiedades físicas y químicas del catalizador, existen factores en el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch que influyen en la distribución de productos. La temperatura, composición del gas de alimentación y presión influyen directamente en las diferentes etapas del mecanismo de interacción de los gases reactantes con el catalizador, por ejemplo sobre el fomento de la adsorción, ya sea asociativa o disociativa del CO, la adsorción del H_2 , la formación de los enlaces C-C y la rapidez de desorción de los hidrocarburos formados; lo anterior da como resultado una relación de productos de reacción fuertemente influenciada por las condiciones de operación ^[32].

En estudios sobre el efecto de la temperatura en la reacción de SFT se ha reportado que a temperatura elevada, la selectividad en la reacción se modifica hacia CH_4 e hidrocarburos de bajo peso molecular en catalizadores de Co y Fe ^[6, 12].

Por otro lado, se ha reportado que el incremento de la relación de composición H_2/CO del gas de alimentación resulta en mayor selectividad hacia hidrocarburos de bajo peso molecular, debido a que se beneficia la terminación de cadena de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador ^[6, 12].

La presión a la que se lleva a cabo la reacción también juega un papel muy importante, ya que se ha reportado que el incremento de la presión total del sistema favorece el rendimiento hacia hidrocarburos de elevado peso molecular, atribuido a que la presión ocasiona un aumento de concentración de CO adsorbido sobre la superficie del catalizador, promoviendo de esta manera el crecimiento de la cadena [28, 33, 34]. A. Dinse [28] propone que el cambio hacia mayor formación de productos de elevados peso molecular puede ser atribuido a la reducción de la relación H₂/CO adsorbidos y a la reincorporación de olefinas de tamaño C₂-C₄ a la superficie del catalizador.

Como se puede observar, existen múltiples factores que intervienen en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch y de los cuales aún se tienen muchas interrogantes. Estudios del comportamiento de la reacción y la propuesta de nuevos sólidos catalíticos pueden ser provechosos en la generación de propuestas viables ante el encarecimiento del petróleo, dado que el costo del proceso utilizando la reacción de Fischer-Tropsch puede tornarse competitivo al declinar la disponibilidad de los combustibles fósiles de fácil acceso y/o terminar en un futuro cercano con las reservas nacionales. El propósito entonces debe centrarse en generar conocimiento y tecnología que conduzca a la autosuficiencia nacional en energías alternas de origen no fósil, y en particular en combustibles líquidos.

En este trabajo se estudió la influencia que tiene el Mn sobre la actividad y selectividad de catalizadores a base de Co y de Fe soportado en HMS-Mn para la reacción de SFT realizada a presión atmosférica. Los resultados de este estudio proporcionaron información respecto del efecto que tiene el Mn sobre las especies de Co y Fe (especies activas) en la superficie del soporte, y con ello esclarecer el tipo de

interacción Metal-Metal (Mn-M, M: Fe o Co) y su respectiva contribución a la actividad y selectividad de los catalizadores. Cabe hacer notar que la finalidad de este trabajo no fue la producción del petróleo sintético, sino realizar un estudio de la interacción Metal-Metal y la influencia de esta interacción sobre la reacción de SFT en los catalizadores estudiados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la actividad catalítica a presión atmosférica de los catalizadores Co y Fe soportados en HMS modificada con Mn para la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch.

2.2 Objetivos específicos

1. Realizar la síntesis de los catalizadores incorporando Co y Fe a la superficie del soporte HMS modificado con diferente contenido de Mn.
2. Evaluar el efecto de la modificación del soporte con Mn en la conversión y el rendimiento del CO hacia hidrocarburos de C₁-C₅.
3. Caracterizar los soportes y catalizadores para conocer el efecto de la incorporación de Mn al soporte HMS en la reducibilidad del metal.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de catalizadores de Co y Fe soportados en HMS-Mn

Cada soporte HMS-x se sintetizó basándose en el método descrito por P. T. Tanev y T. J. Pinnavaia ^[35], en donde se postula la formación de la HMS a través de la organización de las moléculas de una amina primaria y un precursor del grupo silanol $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$ en estructura de forma de rodillo (Figura 4).

La síntesis del HMS-x se realizó disolviendo dodecilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3$, Sigma Aldrich) como surfactante en alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DEQ, Monterrey México). Después, en agitación se adicionó una solución de tetra-etil orto-silicato ($\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich) junto con el precursor de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) en cantidades determinadas por el porcentaje de Mn deseado en el soporte. Finalmente, el gel obtenido se filtró, y se secó a temperatura ambiente, para posteriormente calcinarlo a 550°C en presencia de aire. En la Tabla 4 se muestran los soportes sintetizados, así como la cantidad de precursor de Mn que se incorporó durante la síntesis del soporte HMS. Los soportes se nombraron HMS-x, en donde 'x' corresponde al porcentaje en peso de Mn en el soporte.

Tabla 4. Cantidad de precursor de Mn utilizado para la síntesis de HMS-x, donde 'x' es el porcentaje en peso de Mn

Soportes (HMS-x)	Masa de Mn(NO₃)₂·4H₂O (g)
HMS-0.80	0.2098
HMS-0.40	0.1035
HMS-0.20	0.0531
HMS	0.0

La síntesis de los catalizadores consistió en incorporar 5% en peso teórico de Co o Fe sobre la superficie del soporte mediante impregnación por humedad incipiente. Para ello, fueron utilizados como precursores nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich) y nitrato de hierro (Fe(NO₃)₂·9H₂O, Sigma Aldrich) como precursores. Los soportes impregnados se secaron a 80 °C por 2h y se calcinaron posteriormente a 550 °C durante 4 h en presencia de atmosfera de aire estática.

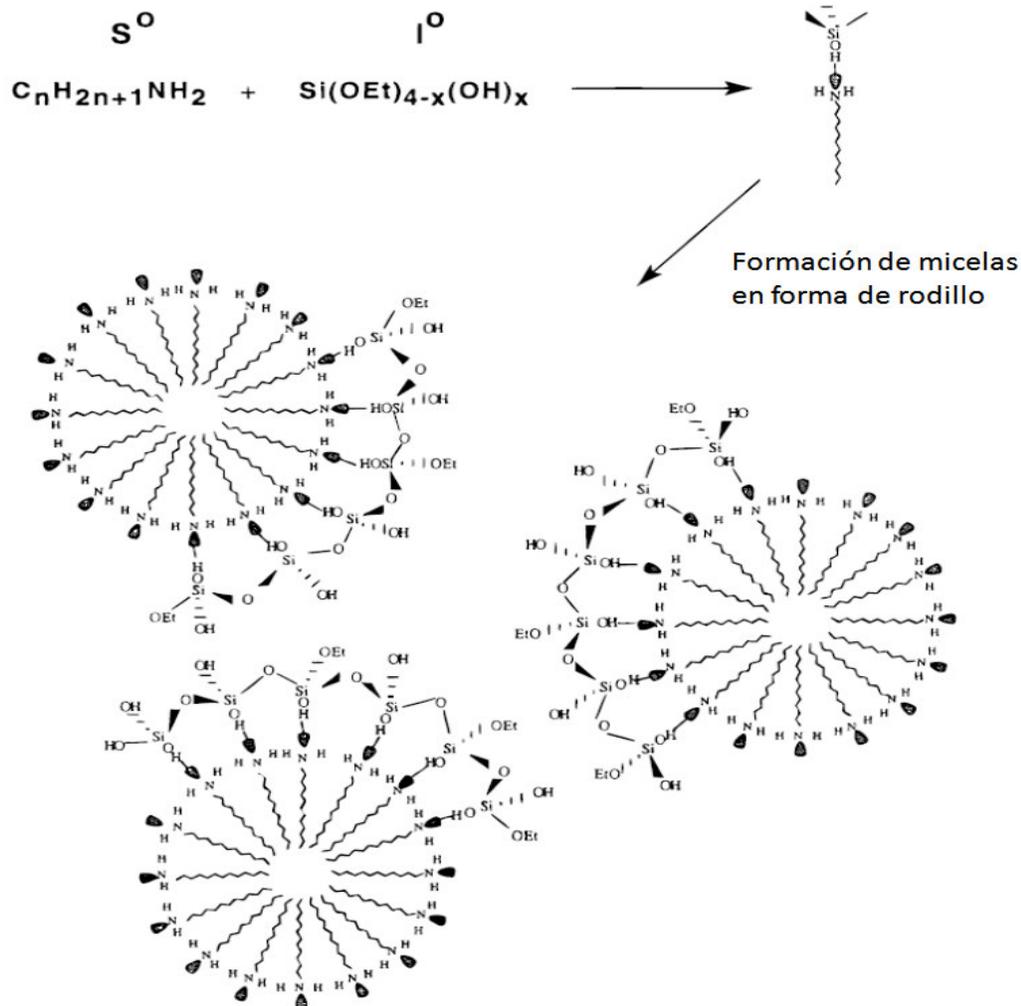


Figura 4. Representación del mecanismo de formación del soporte HMS, extraído de P.T. Tanev and T.J. Pinavaia (1996) ^[35]

3.2 Pruebas catalíticas

La reacción de SFT se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo utilizando H_2 y CO puros como reactantes. El flujo total en el reactor fue de 40 cc/min y la velocidad espacial de 3204 h^{-1} . La densidad aparente del catalizador utilizado fue de 0.27 g/cm^3 . Las pruebas de reacción de SFT se realizaron variando la

temperatura desde 200 °C hasta 400°C en intervalos de 20 °C, manteniendo durante 10 minutos la temperatura en el reactor. El efluente del reactor se analizó por cromatografía de gases acoplado a un detector de conductividad térmica, así como a un detector de ionización de flama. Previo a la reacción de SFT, el catalizador fue tratado alimentando un flujo de 50 cc/min de una mezcla H₂/N₂ 10% v/v, con una rampa de calentamiento de 6°C/min hasta 500 °C y manteniendo esa temperatura durante 2 h.

3.3 Caracterización

El contenido metálico de Co, Fe y Mn se determinó mediante espectrometría de absorción atómica (220FS SpectrAA, Varian). Los resultados obtenidos por espectrometría de absorción atómica se complementaron mediante un análisis de espectroscopia de dispersión de energía (JEOL JSM-5300)

Se realizó fisisorción de N₂ a soportes y catalizadores (Tristar II 3020 Micromeritics Instruments) para determinar el área superficial y volumen de poro de los sólidos. Previo al análisis de fisisorción con N₂, se realizó una desgasificación con vacío a 300°C durante 5 horas (VacPrep061 Micromeritics Instruments).

La caracterización por difracción de rayos X (Siemens, D-5000) se realizó a soportes y catalizadores para observar las fases de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores calcinados. Para conocer las especies de cada metal y sus diferencias derivadas de la interacción con el Mn introducido en el soporte HMS-Mn, se efectuaron análisis con espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa (Varian, Cary 5E)

Para complementar los estudios de UV-vis se realizó la caracterización con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (EFRX) para analizar la superficie de soportes y catalizadores, utilizando el espectrómetro LHS-18 (Leybold-Heraeus). Se utilizó una fuente de Al K α no-monocromatizada con una potencia de 200 W. Se trabajó con una energía de paso de 50 eV con vacío de 10⁻⁷ Pa. Los datos obtenidos en los espectros de XPS se referenciaron al pico C1s para “remover” desplazamientos de carga y compensar problemas de acoplamiento de brecha de Fermi [23, 36].

Para observar la distribución del metal sobre la superficie del soporte los sólidos fueron analizados con microscopía electrónica de transmisión (JEOL JEM-2100F) a 200 keV como voltaje de aceleración y con vacío de 10⁻⁵ Pa.

Se realizaron estudios mediante reducción a temperatura programada con H₂ (equipo construido en el laboratorio) para caracterizar la reducibilidad del precursor metálico (óxido de Fe o de Co). La reducibilidad en este trabajo se definió como la relación del H₂ consumido experimentalmente y el H₂ estequiométrico que se consume en la reducción del óxido metálico (suponiendo los óxidos Fe₂O₃ y Co₂O₃) soportado en la HMS-x. La reducibilidad se calculó usando la ecuación (1).

$$\%Reducibilidad = \left(\frac{\text{moles de H}_2 \text{ consumidos}_{\text{experimental}}}{\text{moles de H}_2 \text{ consumidos}_{\text{teórico}}} \right) * 100\% \quad (1)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Pruebas de reacción

4.1.1 Rendimiento en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de *Co/HMS-x*

En las Figuras 5, 6 y 7 se presentan los resultados de rendimiento en las pruebas de reacción de los catalizadores a base de Co, de las cuales se observó que la modificación del soporte HMS con Mn condujo a un claro favorecimiento hacia la formación de productos de mayor tamaño de cadena. El rendimiento de CO hacia la formación de cada hidrocarburo producido fue calculado usando la ecuación (2), para describir la relación del hidrocarburo C_i producido con respecto a la alimentación de CO.

$$\text{Reducibilidad} = \left(\frac{\text{moles de H}_2 \text{ consumidos}_{\text{experimental}}}{\text{moles de H}_2 \text{ consumidos}_{\text{teórico}}} \right) * 100\%$$

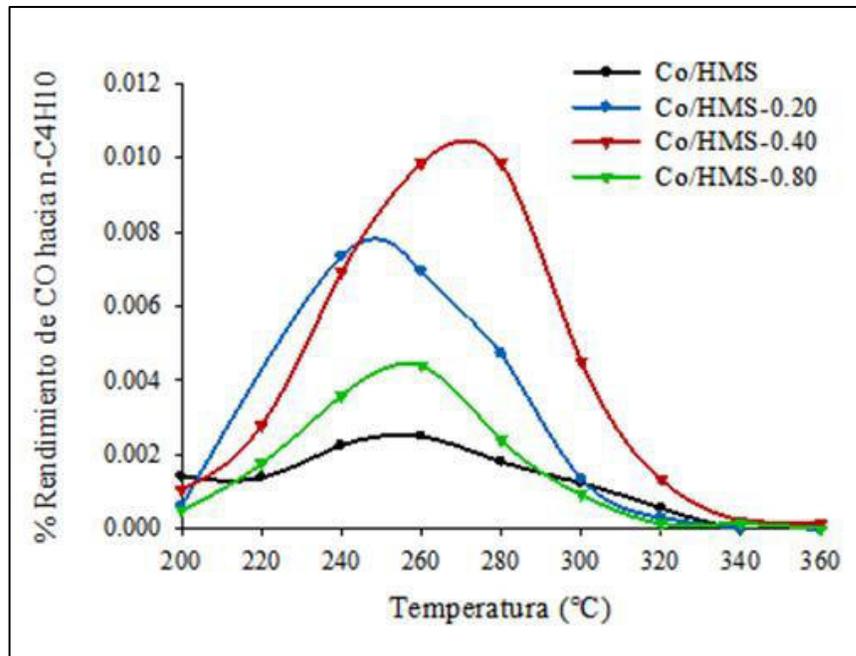


Figura 5. Rendimiento de CO hacia n-C₄H₁₀ en la reacción de SFT usando los catalizadores preparados a base de Co a presión atmosférica

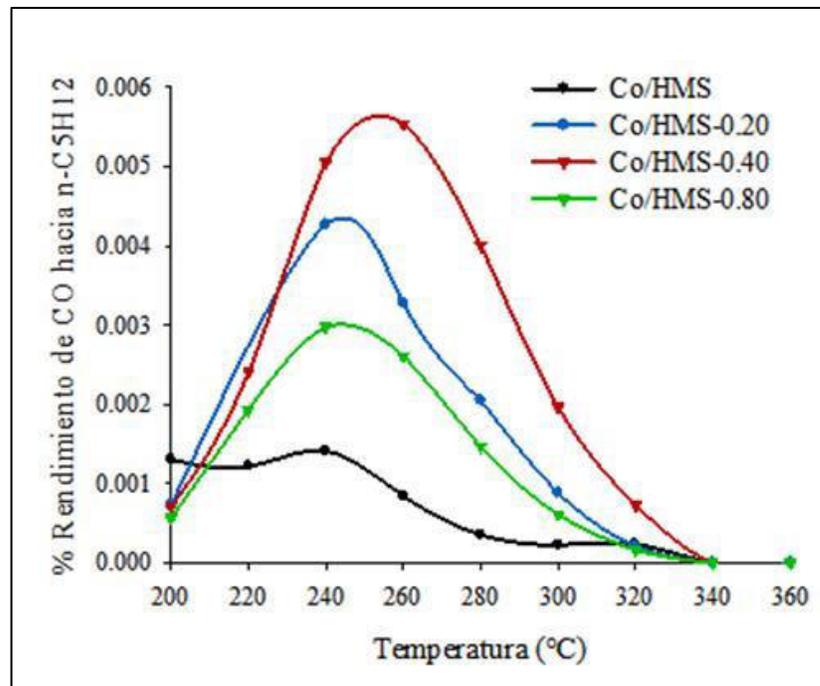


Figura 6. Rendimiento de CO hacia n-C₅H₁₂ en la reacción de SFT usando los catalizadores preparados a base de Co a presión atmosférica

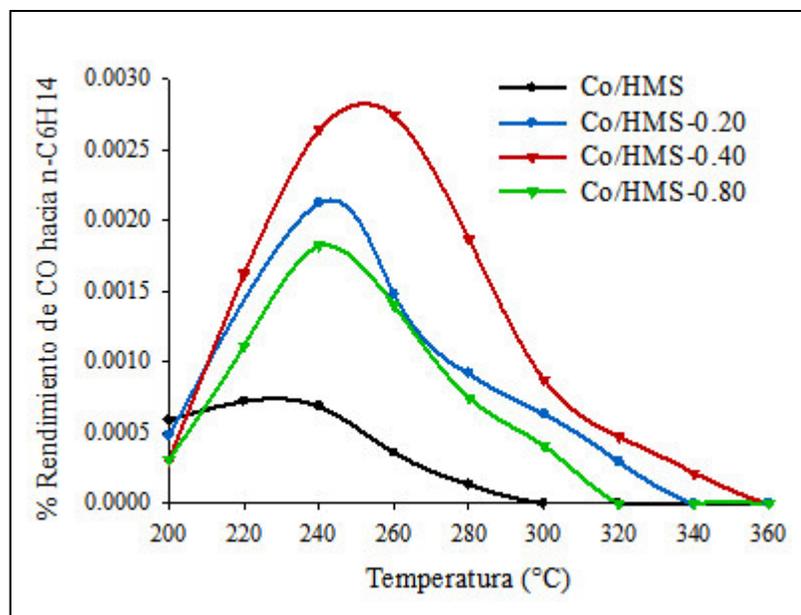


Figura 7. Rendimiento de CO hacia n-C₆H₁₄ en la reacción de SFT usando los catalizadores preparados a base de Co a presión atmosférica

Lo anterior está en concordancia con lo publicado por D. Yin (2001) et al. [27], quienes reportaron que la promoción de Mn en la superficie del catalizador de Co soportado en HMS ocasionó un favorecimiento hacia la producción de hidrocarburos C₅₊. Los autores propusieron la existencia de MnO generado durante su deposición simultánea con los óxidos de cobalto sobre la superficie del soporte HMS ocasionando la segregación de sitios de Co⁰ activo, lo cual permitió el crecimiento de cadena de hidrocarburos. En otro estudio, Dinse A. (2012) et al. [28] encontraron variaciones en la distribución de productos de la reacción de SFT, observándose un incremento en la selectividad hacia hidrocarburos C₅₊ asociado al efecto promotor del Mn en catalizadores de Co soportado en SiO₂, lo cual fue relacionado a un decremento en la disponibilidad de hidrógeno adsorbido, promoviendo la formación de cadenas de hidrocarburos de elevado peso molecular. Se ha reportado que adicionalmente al efecto

que el Mn ocasiona en la distribución de Co sobre la superficie del soporte, también puede existir un efecto de modificación en las propiedades de adsorción del sitio activo (i.e. afinidad de las moléculas reactantes con el sitio activo). M. Jiang et al. [31] publicaron un estudio en donde se realizaron pruebas FTIR con reflectancia difusa *in situ* sobre catalizadores de Co y CoMn utilizando CO y CO + H₂ como moléculas de prueba. En dicha investigación, se observó que la incorporación de Mn ocasionó mayor estabilidad del CO con las partículas de Co⁰, produciendo un aumento en la intensidad de la adsorción de CO. Esto podría ocasionar una mayor retención de los átomos de C adsorbidos en el catalizador, permitiendo a su vez la formación de cadenas de hidrocarburos de mayor tamaño en comparación con los sólidos en donde el Mn está ausente.

Por otro lado, las variaciones obtenidas en el rendimiento de CO hacia la formación de hidrocarburos C₄, C₅ y C₆ pueden ser explicadas mediante el concepto de la distribución de productos, el cual es descrito por la ecuación Anderson-Schulz-Flory (ASF) (ecuación 3)

$$m_n = (1-\alpha) \alpha^{n-1} \quad (3)$$

en donde m_n corresponde a la fracción del hidrocarburo con tamaño de cadena n , mientras que α refiere al factor de probabilidad de crecimiento de cadena y determina la distribución de los productos de la reacción de SFT con diferente número de átomos de carbono (Figura 8) [12].

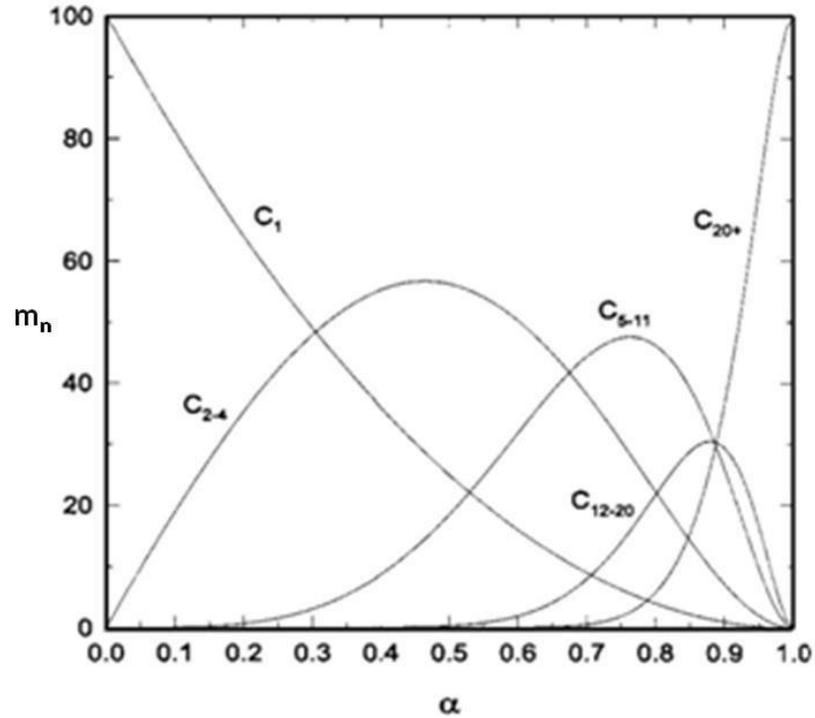


Figura 8. Selectividad de hidrocarburos en función del factor de probabilidad de crecimiento de cadena (Extraído de Van deer Lan and Benackers, 1999 ^[12])

En el presente estudio, se encontró que la incorporación de Mn en el soporte ocasionó un incremento en el factor de probabilidad de crecimiento de cadena α (Figura 9). Los resultados de la incorporación del Mn sugieren que existe una mayor disponibilidad de átomos de carbono adsorbidos en la superficie del catalizador, facilitando el crecimiento de cadenas de hidrocarburos más grandes.

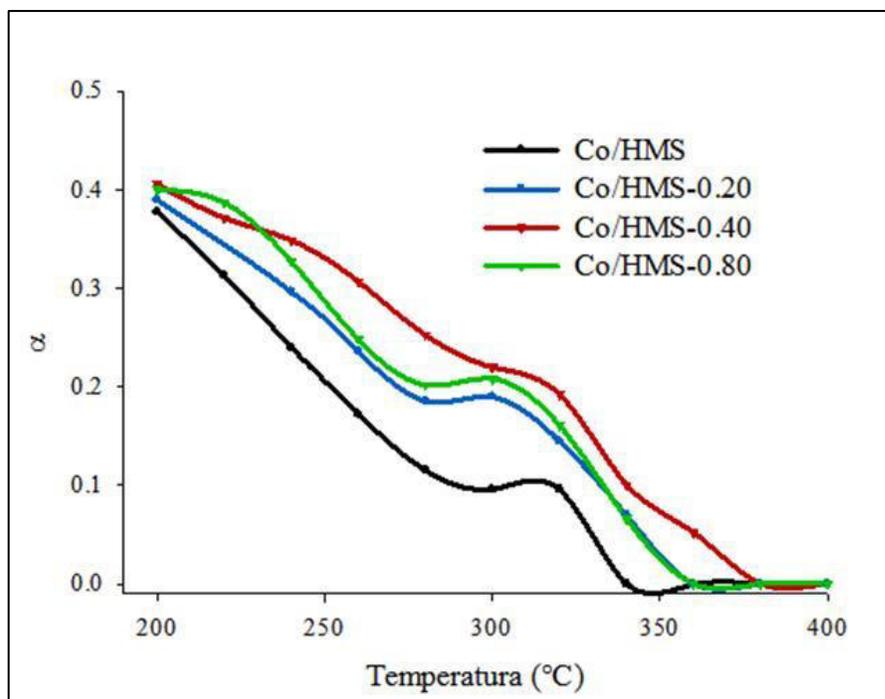


Figura 9. Factor de probabilidad de crecimiento de cadena α para los catalizadores a base de Co en función de la temperatura

En la Figura 9, también pudo observarse que el aumento de temperatura disminuyó la propensión hacia el crecimiento de cadena, dando lugar a una menor producción de hidrocarburos de cadenas largas, tal como es reportado previamente ^[12]. Con el propósito de tener un panorama más claro sobre el tipo de hidrocarburos obtenidos en la reacción se realizó el cálculo de la selectividad, con lo que se obtuvo una relación de los productos C₁-C₆ obtenidos en la reacción de SFT (ecuación 4). Con esto se observó la selectividad de los hidrocarburos producidos en función del contenido de Mn, en donde la producción de los compuestos C₂-C₄ y C₅-C₆ fue favorecida en el intervalo de temperaturas 200-360 °C (Figuras 10 y 11).

$$\%Selectividad = \frac{moles_{producto\ i}}{moles_{producto\ total}} \times 100\% \quad (4)$$

De las Figuras 10, 11 y 12 también se pudo observar el efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad de los hidrocarburos, en donde el aumento de temperatura resultó en un incremento de la formación de CH_4 , así como en un empobrecimiento de la selectividad de compuestos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y $\text{C}_5\text{-C}_6$. Se ha reportado que la producción de hidrocarburos C_{5+} a través de SFT se realiza dentro del intervalo de temperatura de 200 – 360 °C, ya que a temperaturas superiores la selectividad hacia cadenas de hidrocarburos de elevado peso molecular (los compuestos de interés para este proceso) disminuye ^[37]. Este efecto obedece principalmente lineamientos termodinámicos (los cuales son función de la temperatura) y a la relativa estabilidad de los productos ^[6].

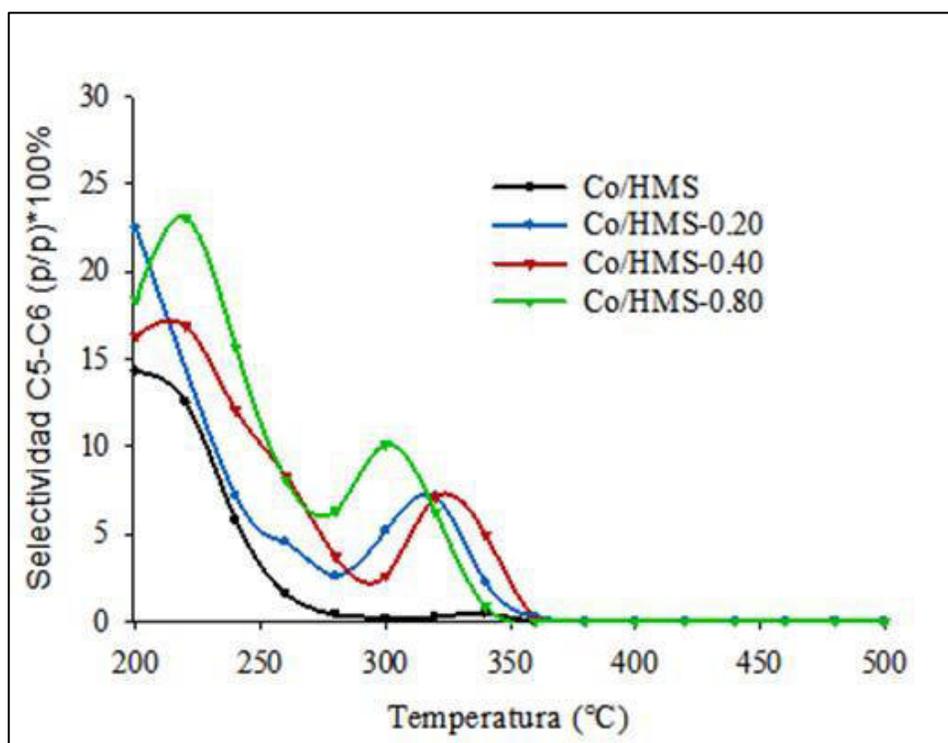


Figura 10. Selectividad hacia hidrocarburos $\text{C}_5\text{-C}_6$ para los catalizadores a base de Co

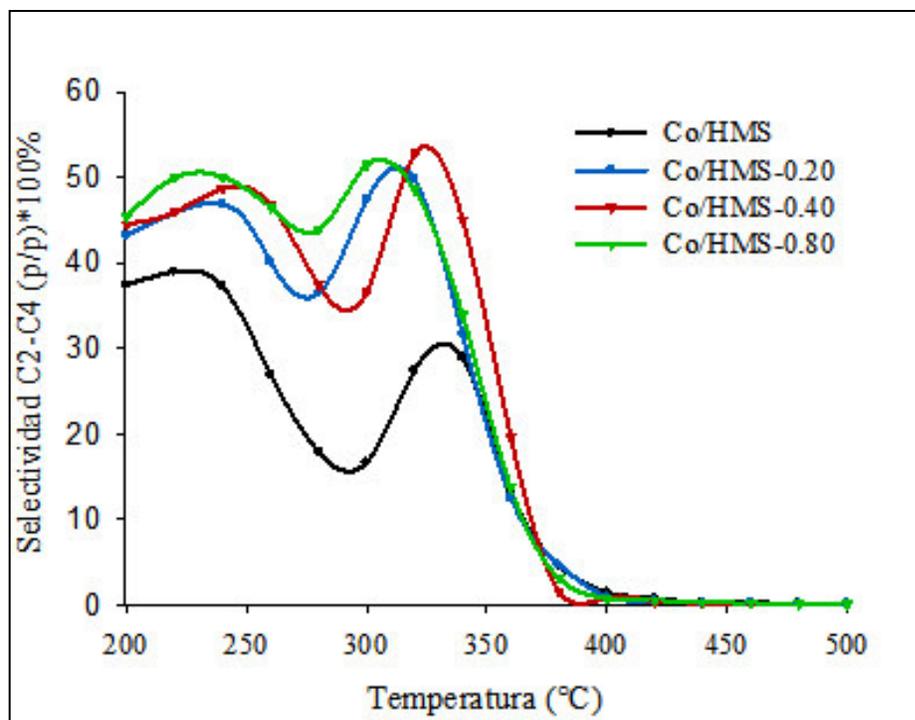


Figura 11. Selectividad hacia hidrocarburos C_2-C_4 para los catalizadores a base de Co

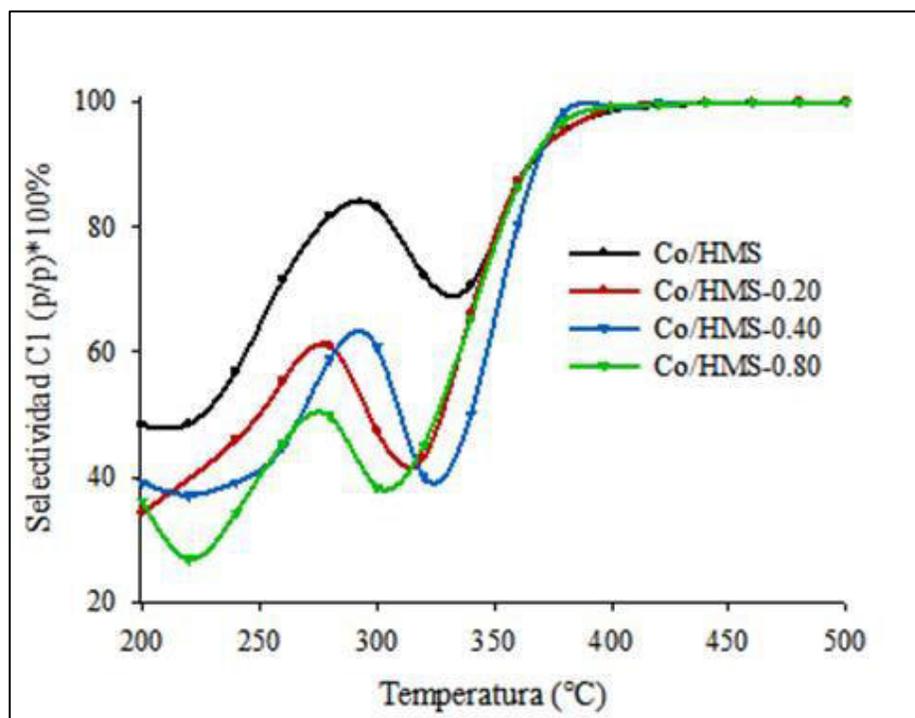


Figura 12. Selectividad hacia hidrocarburos CH_4 para los catalizadores a base de Co

Por otra parte, de los resultados de reacción se observó que la incorporación de Mn en el soporte HMS ocasionó un mayor rendimiento hacia compuestos olefínicos (Figuras 13, 14 y 15). Esto parece estar relacionado con un incremento del contenido de átomos de C adsorbido en la superficie en dependencia del contenido de Mn en el catalizador así como a una disminución de la hidrogenación de las cadenas de C que se forman durante la reacción, tal como lo sugiere Dinse A. (2012) et al. [28]

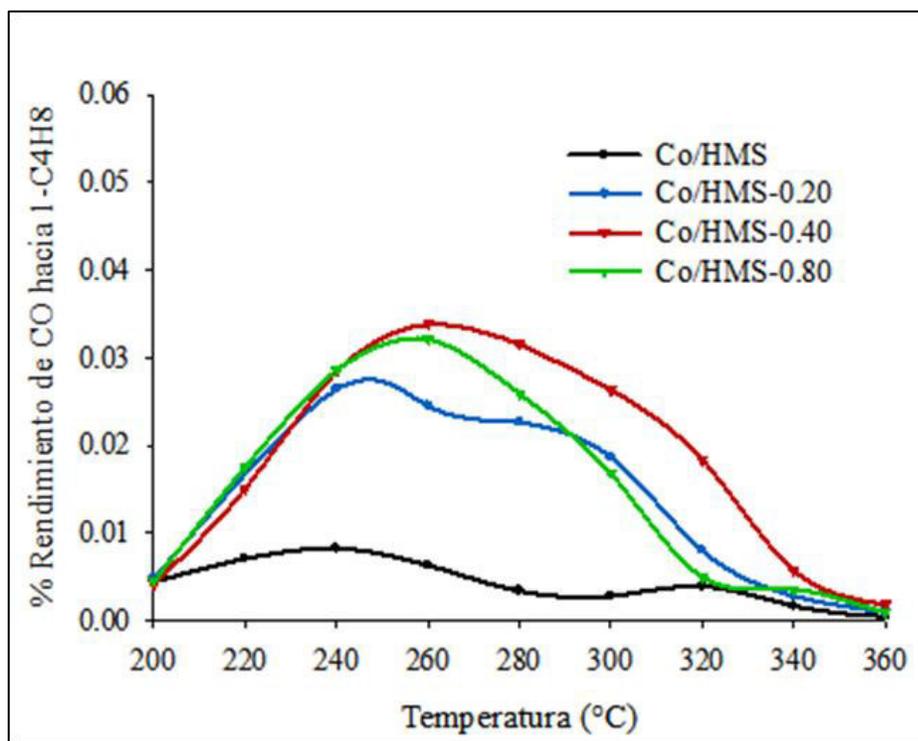


Figura 13. Rendimiento de CO hacia 1-C₄H₈ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de Co

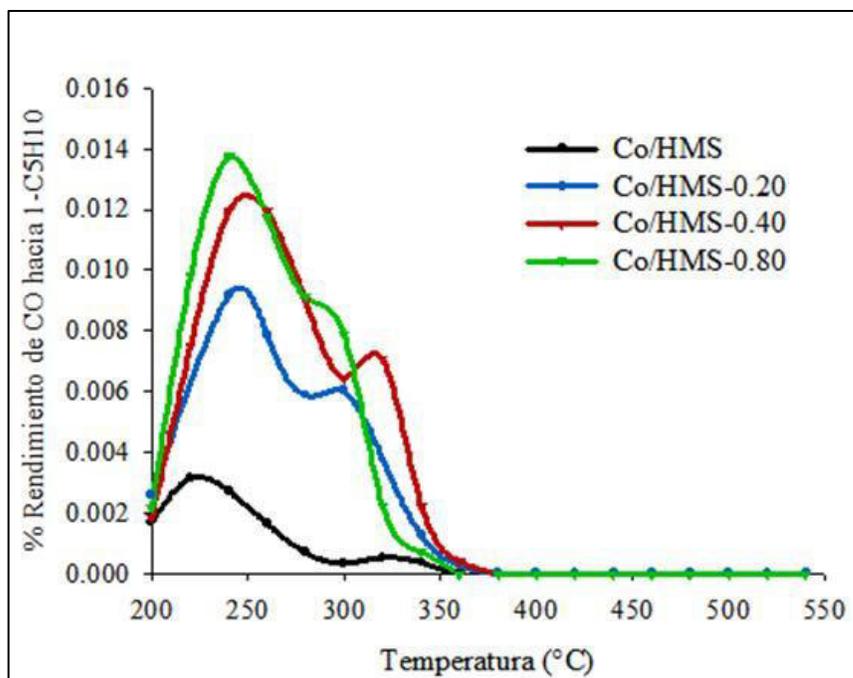


Figura 14. Rendimiento de CO hacia 1-C₅H₁₀ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de Co

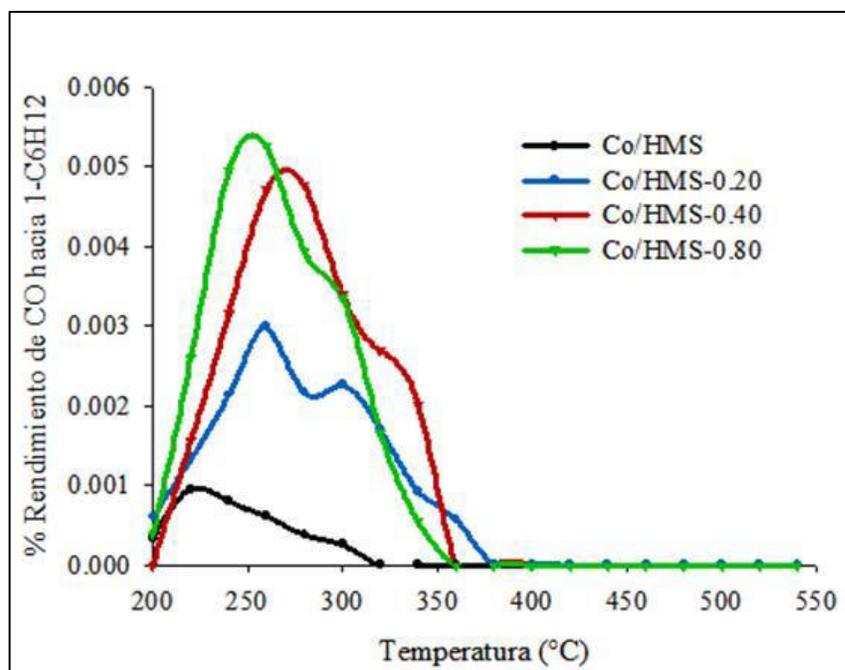


Figura 15. Rendimiento de CO hacia 1-C₆H₁₂ en la reacción de SFT a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de Co

A fin de observar con mayor claridad el efecto de la incorporación del Mn en los catalizadores, se determinó la relación de los compuestos olefínicos y parafínicos producidos durante la reacción de SFT. En la Figura 16 se observa que la incorporación de Mn en el soporte HMS ocasionó una mayor producción de los compuestos olefínicos comparada con los parafínicos en el intervalo de temperatura de 300 – 360 °C (se observa claramente que éste es el intervalo de temperatura adecuado para obtener una buena actividad hacia la reacción de SFT). Como se mencionó anteriormente, esto parece estar asociado a un mayor contenido de átomos de C adsorbidos en la superficie del catalizador, ocasionando una disminución de la disponibilidad de átomos de hidrógeno adsorbidos.

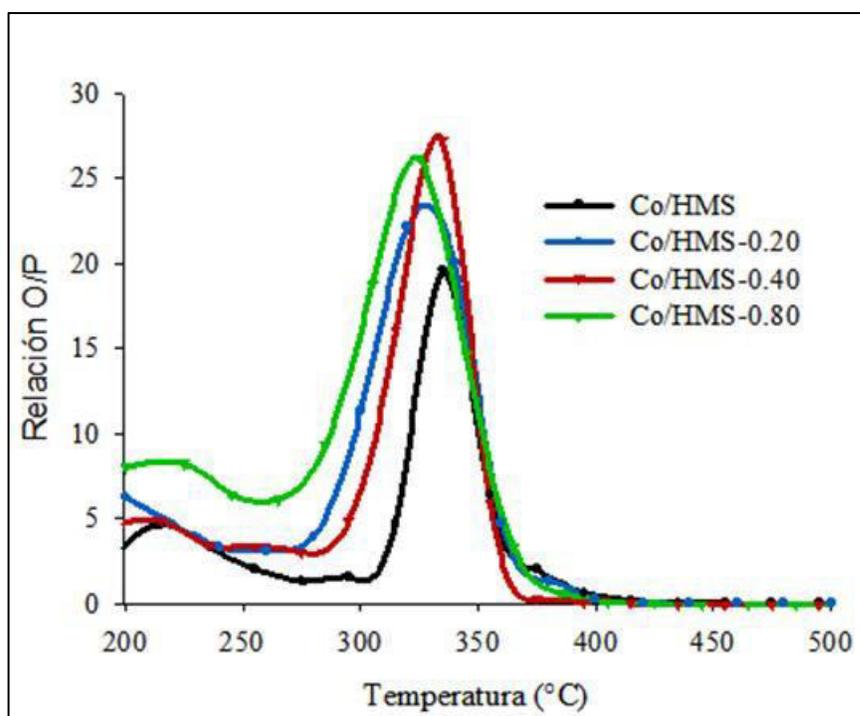


Figura 16. Relación olefinas-parafinas producidas en la reacción de SFT usando catalizadores de Co

4.1.2 Rendimiento en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de *Fe/HMS-x*

Las pruebas de reacción de SFT de los catalizadores preparados a base de Fe, mostraron que la incorporación de Mn (0.80%) en el soporte HMS condujo hacia un favorecimiento importante en la producción de hidrocarburos C₄, C₅ y C₆ (Figura 17, 18 y 19). J.-D. Xu et al. ^[29] reportaron que la adición de pequeñas cantidades de Mn (Mn/Fe ≤ 0.01) a catalizadores de Fe soportados en nanotubos de carbono resultó en un incremento del rendimiento de hidrocarburos C₅₊, así como en la selectividad hacia olefinas C₂-C₄, sin presentar efectos negativos en la actividad. Estos mismos autores observaron también que al incrementarse la relación Mn/Fe a valores mayores a 0.1 obtuvieron menor actividad catalítica en sus catalizadores, lo que atribuyeron a la oxidación de Mn, ocasionando la supresión de la formación de especies de carburo de hierro, el cual, se sugiere juega un papel importante en la actividad para la reacción. En un estudio publicado por H. Wang et al. ^[38] sobre interacciones bimetalicas hierro-manganeso (Fe-Mn) para la reacción de SFT, se reportó que el Mn como promotor benefició la selectividad hacia compuestos olefínicos e hidrocarburos C₅₊, disminuyendo la selectividad hacia metano. En dicho estudio, se presume que el catalizador promovido con Mn originó mayor cantidad de sitios básicos en la superficie del catalizador, facilitando la adsorción disociativa de CO mientras se inhibió la adsorción disociativa del H₂, conduciendo a mayor disponibilidad de átomos de C para el crecimiento de las cadenas y por tanto, a mayores selectividades hacia hidrocarburos olefínicos de cadena tipo C₅₊.

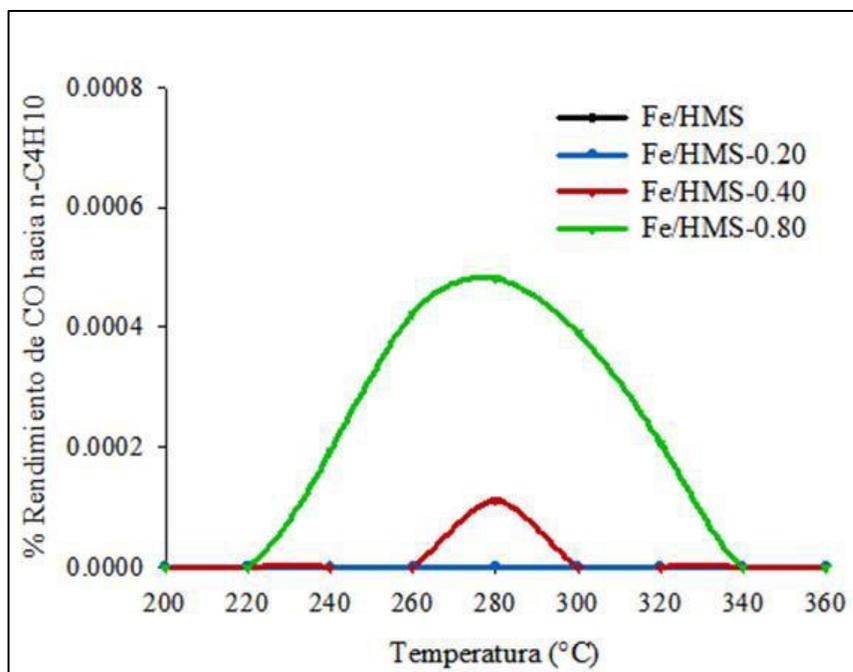


Figura 17. Rendimiento de CO hacia n-C₄H₁₀ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe

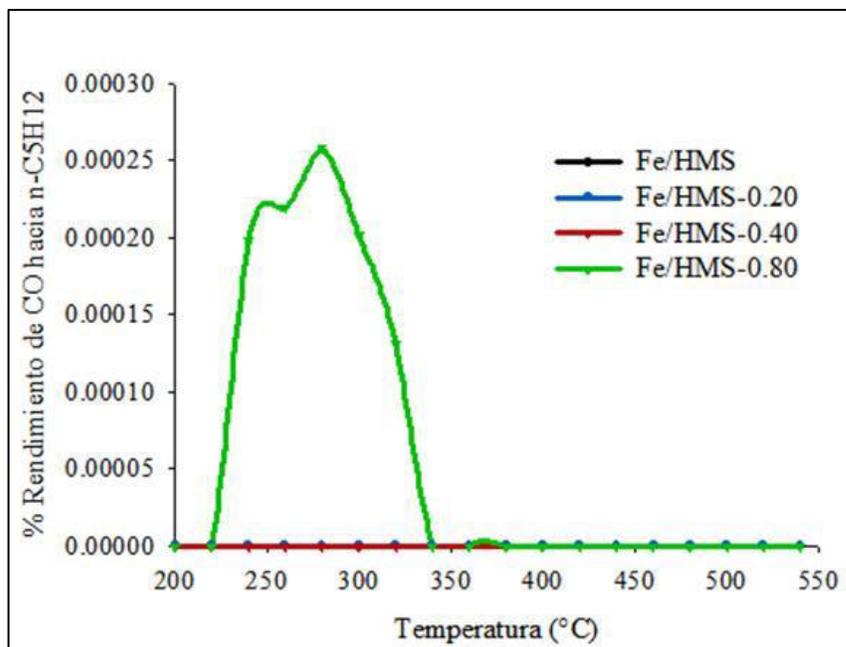


Figura 18. Rendimiento de CO hacia n-C₅H₁₂ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe

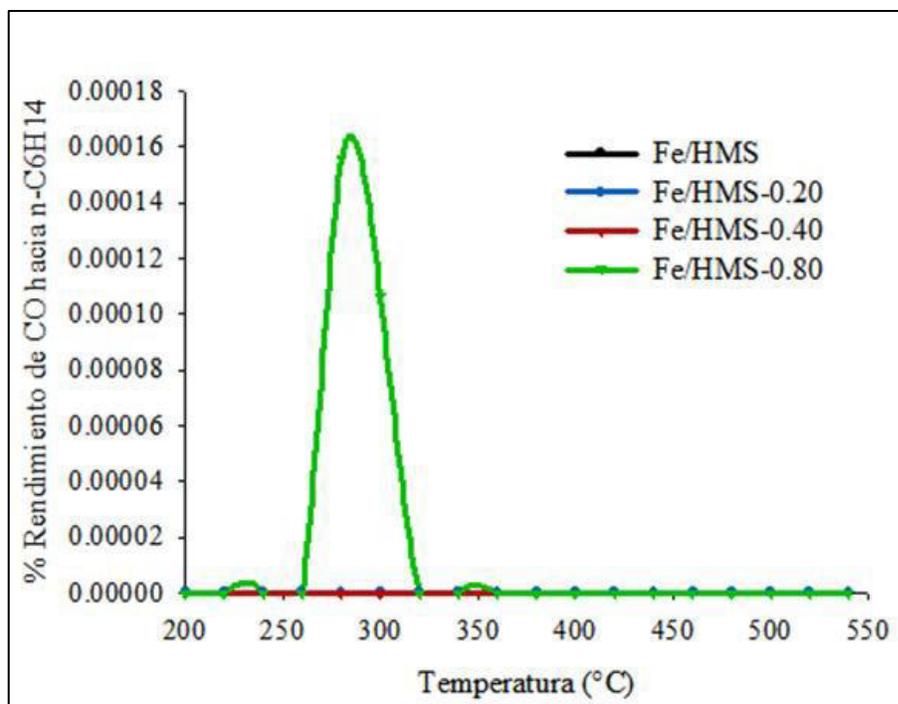


Figura 19. Rendimiento de CO hacia $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ en la reacción de SFT a presión atmosférica usando los catalizadores preparados a base de Fe

De manera similar al efecto observado en los catalizadores de Co, el factor de probabilidad de crecimiento de cadena α para los catalizadores de Fe se incrementó de manera importante con la incorporación de Mn (0.4% p/p y 0.8% p/p) en el intervalo de temperatura de 220 a 360 °C (Figura 20). Lo anterior dio paso a una mayor selectividad hacia hidrocarburos $\text{C}_5\text{-C}_6$ atribuida a que el Mn ocasionó un mayor esparcimiento de sitios de Fe^0 activo, permitiendo la formación de especies de C sobre una mayor cantidad de sitios activos y dando lugar al inicio de la formación de cadena de hidrocarburo. En la Figura 21, se observa dicho efecto del Mn en la selectividad hacia los hidrocarburos $\text{C}_5\text{-C}_6$ para los catalizadores de Fe, dando como resultado un aumento del factor de crecimiento de cadena de hidrocarburos.

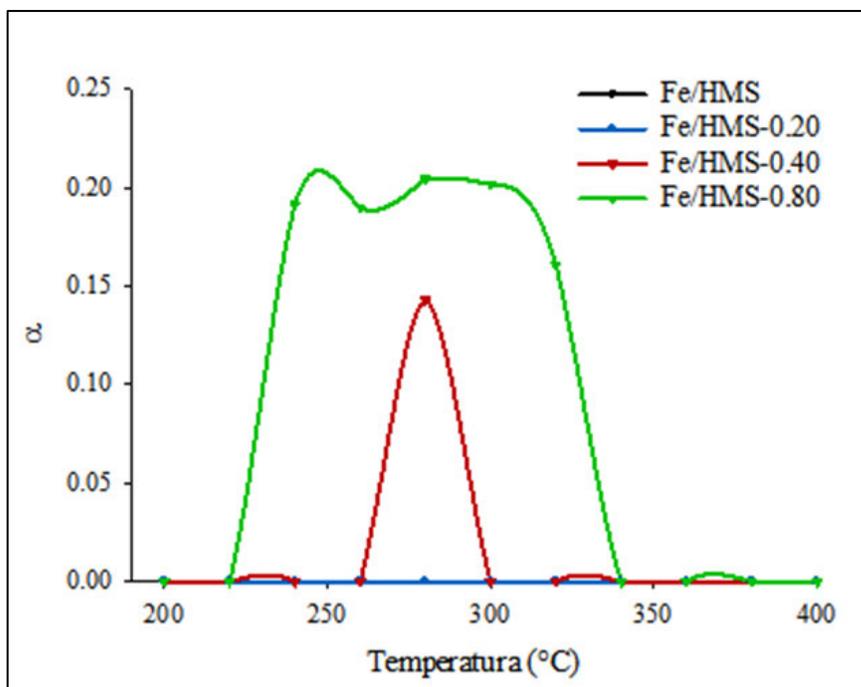


Figura 20. Factor de probabilidad de crecimiento de cadena α para los catalizadores base de Fe en función de la temperatura

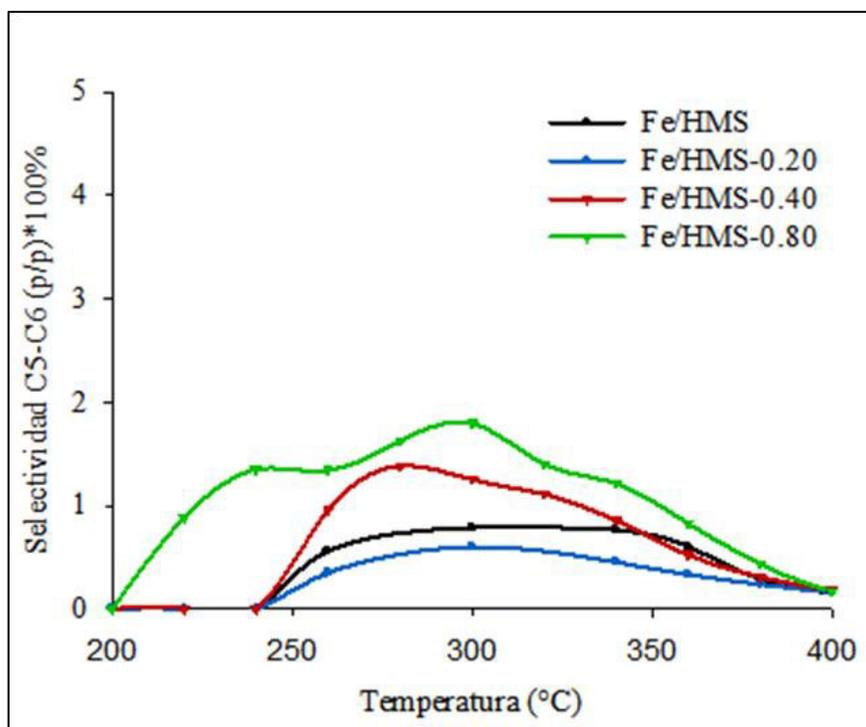


Figura 21. Selectividad hacia hidrocarburos C_5-C_6 para los catalizadores a base de Fe

De los resultados de reacción se observó que en el intervalo de temperatura de 240 a 360 °C, la incorporación de Mn en el soporte HMS promovió un ligero aumento en la producción de parafinas respecto a las olefinas, sugiriendo que existe una mayor tendencia a la hidrogenación de las cadenas formadas sobre los átomos de C adsorbidos en la superficie del catalizador (Figura 22). No obstante, lo más notable de la adición del Mn en los catalizadores de Fe es el corrimiento hacia menor temperatura (~100 °C) en la producción de los hidrocarburos. Por lo anterior, se sugiere que el Mn promovió de manera importante la actividad de los catalizadores a base de Fe, modificando ligeramente la selectividad de éstos.

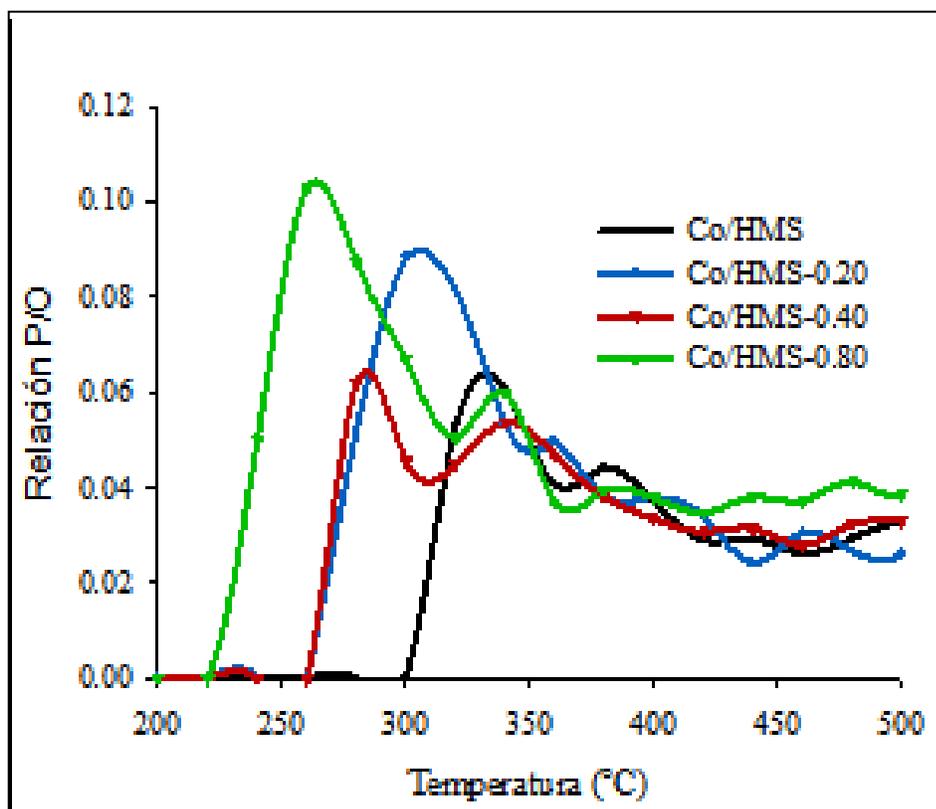


Figura 22. Relación parafina-olefinas producidas en la reacción de SFT usando catalizadores de Fe

4.1.3 Conversión de CO en la reacción de Síntesis de Fischer-Tropsch con catalizadores de *Co/HMS-x* y *Fe/HMS-x*

La conversión de CO para los catalizadores preparados a base de cobalto se presenta en la Figura 23, en donde se observa que la incorporación de Mn en el soporte del catalizador condujo a una mayor conversión de CO en la reacción de SFT en el intervalo de temperaturas estudiado. Esto fue asociado a que el Mn ocasionó un mayor acceso de las moléculas reactantes al sitio activo, posiblemente por una mayor distribución de estos, beneficiando la interacción de Co^0 con las moléculas de CO e H_2 .

Lo anterior está de acuerdo con estudios previos sobre el uso de Mn como promotor en catalizadores de Co soportado en SBA-15 ^[23], en donde se encontró que el Mn en pequeña proporción (~ 2% en peso) ocasionó un aumento en la dispersión del cobalto, presentando el inconveniente de una disminución del grado de reducción del óxido metálico soportado y por lo tanto, se obtuvo un catalizador con inferior conversión de CO que en el catalizador no promovido. En el caso del presente trabajo, el contenido de Mn incorporado al catalizador ocasionó un ligero incremento en la conversión de CO así como un mayor rendimiento hacia la formación de hidrocarburos $\text{C}_4\text{-C}_6$ (como se vio en la sección 4.1.1), ambos atribuidos al favorecimiento de la distribución de los sitios de Co^0 .

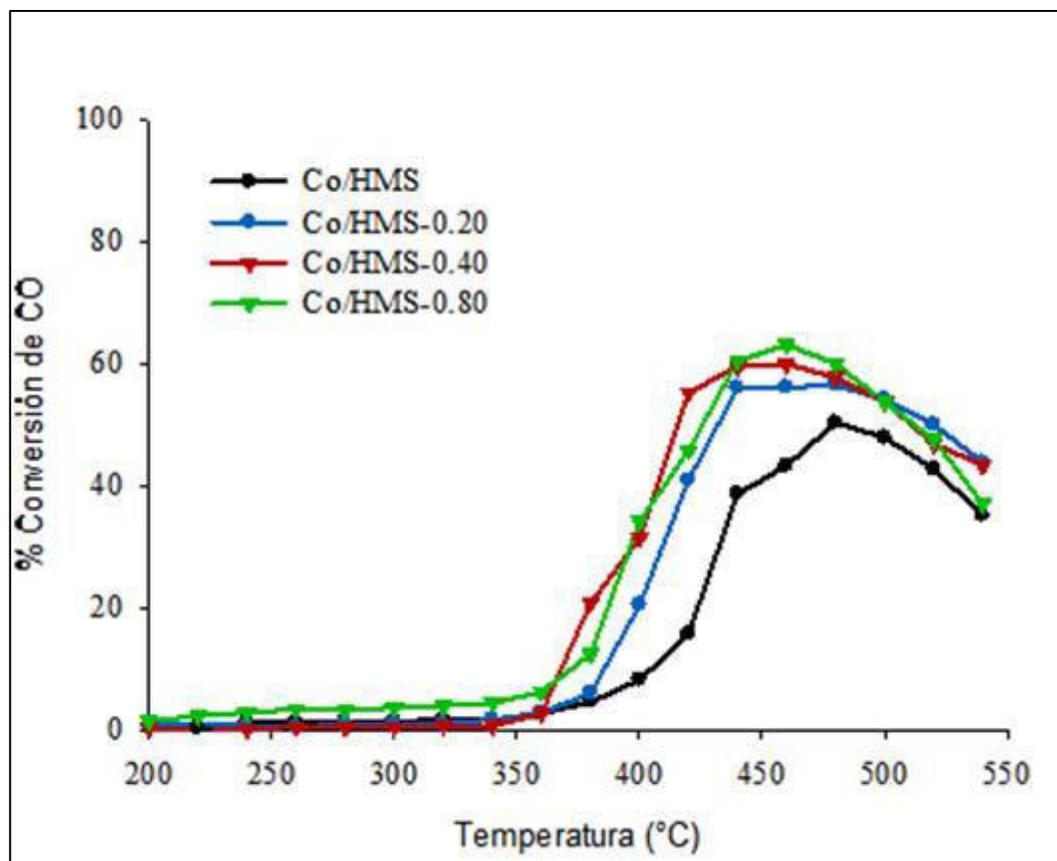


Figura 23. Conversión de CO en la reacción SFT usando los catalizadores a base de Co con diferente contenido de Mn

En la región de temperatura en donde se presentó la mayor formación de hidrocarburos de mayor peso molecular (C_4 , C_5 y C_6) derivados de la reacción de SFT, se obtuvieron valores de conversión del CO menores al 5%, sin embargo a temperaturas superiores a 360°C , se observó un importante incremento de la conversión de CO. La reacción de SFT se aproxima al equilibrio termodinámico (ver Figura 24), el cual fue calculado partiendo de la formación teórica de los hidrocarburos parafínicos y olefínicos C_1 - C_6 . Cabe aclarar que la elevada conversión (hasta 60% de conversión de CO) se obtuvo fuera de la región de temperatura recomendable para el favorecimiento del crecimiento de cadena de los hidrocarburos, como se mencionó anteriormente, es de 200

a 360 °C. Lo anterior se deriva de la menor capacidad de retención de las moléculas reactantes en la superficie del catalizador (disminuye la adsorción de los reactantes sobre los sitios activos), disminuyendo con ello la concentración de los reactantes en los sitios activos y reduciendo así la capacidad de formación de hidrocarburos de cadena larga.

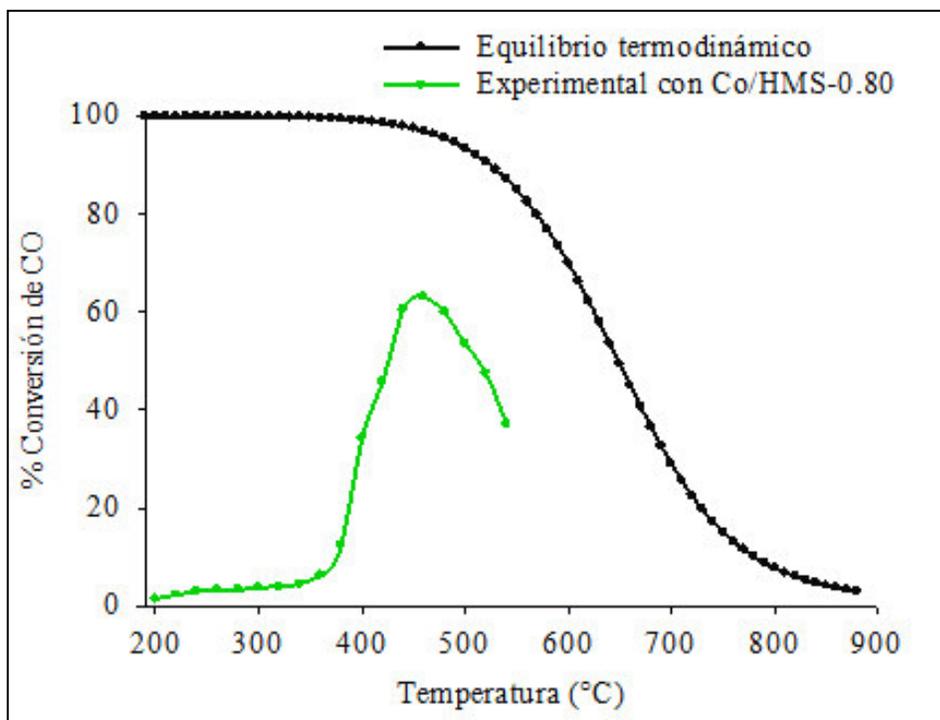


Figura 24. Conversión de CO en función de la temperatura en el equilibrio termodinámico y comparado con la reacción SFT a presión atmosférica usando el catalizador Co/HMS-0.80

Para lograr obtener elevada conversión de CO y H₂ (producción de hidrocarburos líquidos) a temperaturas entre 200 a 360 °C, es necesario el estudio de la reacción de SFT a diferentes condiciones de operación (presión elevada). H. Li et al. ^[39] obtuvieron valores de conversión de CO del 27.2, 61.8 y 64.9 por ciento sobre catalizadores de Co/MCM-48, Co/SBA-15 y Co/SiO₂ respectivamente, a 230 °C y 10 bar. Ellos

atribuyeron el aumento de conversión de CO al aumento del tamaño de diámetro de poro y de partícula, con lo que se benefició la reducibilidad del óxido metálico soportado.

Para observar el efecto del Mn sobre el desempeño de los catalizadores de Fe se muestra en la Figura 25 el efecto sobre la conversión de CO en la reacción de SFT a presión atmosférica y diferentes temperaturas. Como se observa en la figura, el catalizador Fe/HMS-0.80 fue el que presentó un ligero incremento en la conversión causado, lo cual se atribuye a que el Mn en el soporte ocasionó una mayor disponibilidad de sitios activos de Fe para las moléculas de reactantes.

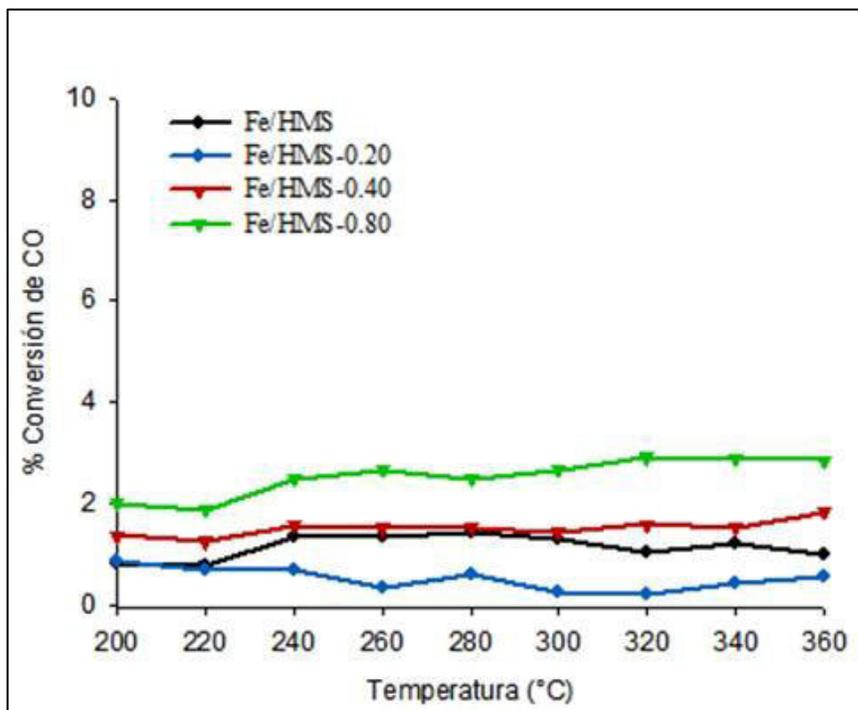


Figura 25. Conversión de CO en la reacción SFT a presión atmosférica usando los catalizadores a base de Fe con diferente contenido de Mn

Como se observa de la Figura 25, no se presenta un efecto importante de la temperatura sobre la conversión de CO para los catalizadores con bajo contenido de Mn. Algunos estudios han sugerido que el Mn favorece la formación de especies de carburo en los sitios de Fe, las cuales juegan un rol importante en el desempeño catalítico. Los resultados de la presente investigación sugieren que un contenido de Mn inferior al 0.8% en peso no promovió de manera considerable la formación de especies de carburo de Fe. Lohitharn N. et al. ^[40] analizaron la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch a 280 °C y 1.8 atm, utilizando catalizadores de Fe promovidos con Cu y diferentes metales de transición, entre ellos el Mn, y se encontró que la adición del metal de transición condujo a una mayor conversión de CO. Los autores atribuyeron una mayor conversión de CO a que el Mn pudo haber contribuido a la formación de especies de carburo de Fe durante la SFT, así como a la estabilización de las especies activas.

En el presente trabajo se pudo observar que la incorporación del Mn al catalizador preparado a base de cobalto o hierro promovió una mejora en su desempeño catalítico. Este estudio se enfocó hacia la observación de la interacción entre el catalizador modificado con Mn y la mezcla de reacción a fin de proporcionar datos que permitieran en futuras investigaciones entender las interacciones de las moléculas reactantes y los sitios activos del sólido. Estas interacciones serán las mismas independientemente de las condiciones del proceso en el reactor, por lo que la operación a alta presión solo cambiará la concentración de moléculas reactantes sobre la superficie; sin embargo, esto último está fuera del alcance práctico del presente trabajo.

4.2 Caracterización de los sólidos catalíticos

4.2.1 Análisis del contenido metálico

En la Tabla 5 se resume el contenido de Mn, Co y Fe determinado por absorción atómica para los catalizadores estudiados. El porcentaje de Mn referido en la tabla para los soportes corresponde a la cantidad utilizada de precursor de manganeso durante la etapa de síntesis. Los resultados obtenidos por absorción atómica confirman que todo el Mn fue incorporado en el soporte. Para una mejor discusión de los resultados, en la Tabla 5 se presenta la relación molar de Mn a cobalto (Mn/Co), dado que esto permitirá mayor claridad en la discusión acerca de la influencia del Mn sobre las características de los sólidos y de su desempeño catalítico.

Tabla 5. Contenido metálico de los soportes modificados con Mn y relación molar en los catalizadores a base de Co y catalizadores a base de Fe

Soportes con Mn		Catalizadores a base de Co		Catalizadores a base de Fe	
Muestra	% Mn	Muestra	Mn/Co	Muestra	Mn/Fe
HMS	0	Co / HMS	0	Fe / HMS	0
HMS-0.20	0.18	Co / HMS-0.20	0.045	Fe / HMS-0.20	0.047
HMS-0.40	0.39	Co / HMS-0.40	0.095	Fe / HMS-0.40	0.098
HMS-0.80	0.80	Co / HMS-0.80	0.194	Fe / HMS-0.80	0.192

De manera complementaria a los resultados obtenidos por absorción atómica, se utilizó la espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Como ejemplo se muestra en la Figura 26 el análisis por EDS del catalizador Fe/HMS-0.80, mientras que en la Tabla 6 se muestra su contenido porcentual resultante del análisis. Como puede observarse, el contenido metálico observado es similar al contenido resultado de la caracterización por absorción atómica. Es importante recalcar que las mediciones por la EDS son puntuales, por lo que es necesario el análisis en diferentes puntos de la muestra y en éste caso, dicho procedimiento fue omitido por disponibilidad de equipo.

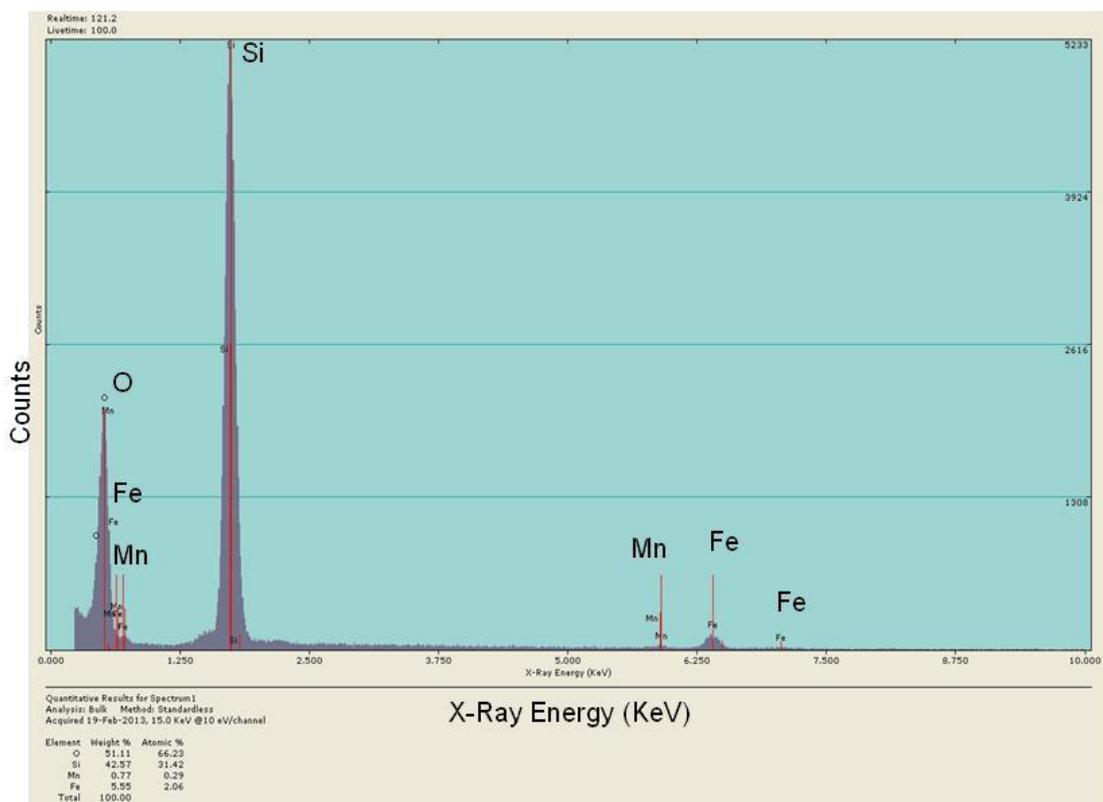


Figura 26. Espectro de EDS del catalizador Fe/HMS-0.80

Tabla 6. Composición de Mn y Fe en el catalizador Fe/HMS-0.80

Soporte con Mn		Catalizadores a base de Fe	
Muestra	% Mn	Muestra	Mn/Fe
HMS-0.80	1.01	Fe / HMS-0.80	0.183

4.2.2 Fisisorción con N₂

En la Figura 27 se muestran las isotermas de adsorción con N₂ para los soportes HMS, HMS-0.40 y HMS-0.80, siendo éstas de tipo IV, de acuerdo con IUPAC y corresponden a sólidos con estructuras meso- y macro-porosos ^[41]. La isoterma del soporte HMS presentó inflexión en valores de presión relativa de 0.8 a 0.9, indicando uniformidad mesoporosa del soporte ^[23, 36], dejando abierta la posibilidad de presencia de macro-poros ^[20]. Este mismo comportamiento se observó en los soportes HMS-0.40 y HMS-0.80, por lo que se comprobó que la morfología de los sólidos sintetizados se conservó después de la incorporación de Mn al HMS.

Del análisis por fisisorción con N₂ a los catalizadores a base de Co y Fe (Figuras 28 y 29, respectivamente) se obtuvieron isotermas con un comportamiento similar al de los soportes, describiendo que en general, la estructura porosa del sólido se mantuvo después de la impregnación del óxido metálico.

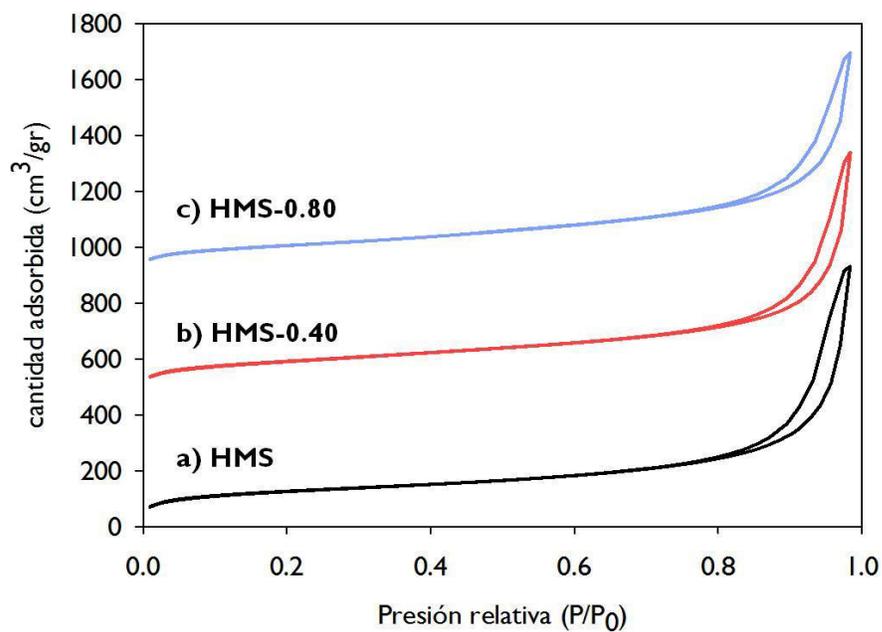


Figura 27. Isothermas de adsorción de N_2 para los soportes:

a) HMS, b) HMS-0.40 y c) HMS-0.80

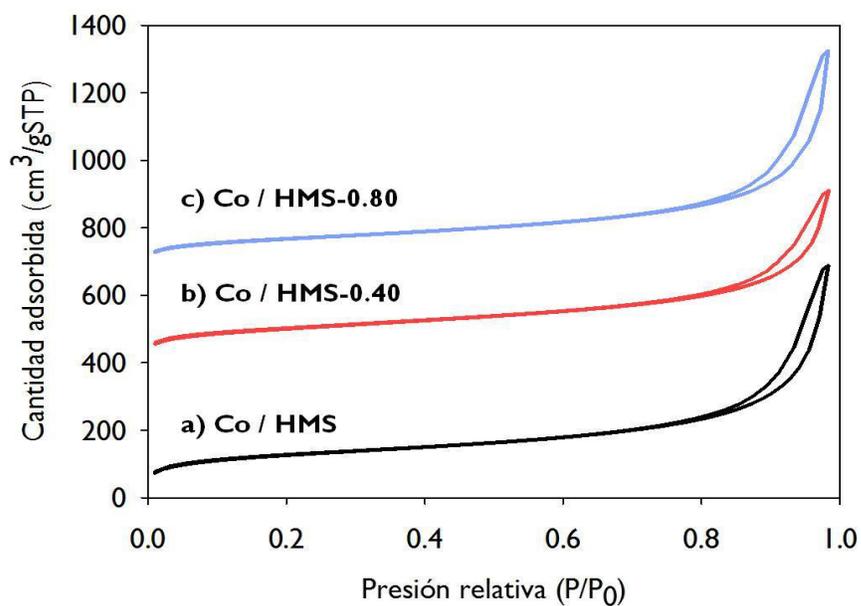


Figura 28. Isothermas de adsorción de N_2 para los catalizadores a base de Co:

a) Co/HMS, b) Co/HMS-0.40 y c) Co/HMS-0.80

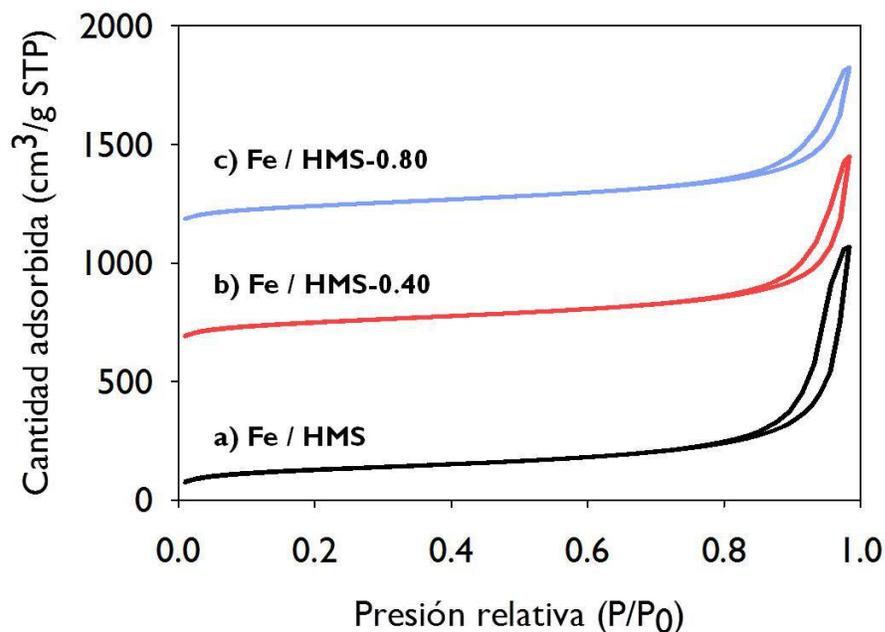


Figura 29. Isotermas de adsorción de N_2 para los catalizadores a base de Fe:

a) Fe/HMS, b) Fe/HMS-0.40 y c) Fe/HMS-0.80

Las propiedades de área superficial determinada por la técnica BET, diámetro promedio de poro (D_p) y volumen de poro (V_p) de los soportes y catalizadores a base de Co y Fe se presentan en la Tabla 7, en donde se observa que el área de los catalizadores de Co fue menor a la del soporte original, perdiéndose un 30% del área del soporte al impregnar el Co para el catalizador Co / HMS-0.80, lo que sugiere que parte del Co adicionado al soporte se alojó dentro de los poros, ocluyendo algunos de ellos, y ocasionando con ello la pérdida observada. No obstante, esta pérdida de área es aceptable para el tipo de método de impregnación empleado y permite trabajar con altos valores de dispersión sobre la superficie del metal impregnado. Por otro lado, los

catalizadores con Fe presentaron una ganancia de área, sugiriendo que el Fe adicionado a la superficie del soporte se mantuvo en la parte externa de los poros.

Tabla 7. Área superficial, diámetro de poro y volumen de poro de soportes y catalizadores de Co y catalizadores de Fe

Muestra	Área BET (m²/gr)	Dp (nm)	Vp (cm³/gr)
HMS	462.9	6.22	0.720
HMS-0.40	423.9	5.98	0.633
HMS-0.80	405.4	6.28	0.637
Co / HMS	426.6	5.59	0.596
Co / HMS-0.40	351.9	5.46	0.481
Co / HMS-0.80	314.0	6.81	0.535
Fe / HMS	427.9	6.52	0.697
Fe / HMS-0.40	500.3	5.06	0.633
Fe / HMS-0.80	472.2	5.08	0.600

4.2.3 Difracción de rayos X

En la Figura 30 se muestran los patrones de DRX obtenidos para el soporte HMS, así como para los catalizadores a base de Co. El patrón de DRX del soporte HMS presenta un pico muy ancho entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ asociado a la sílice mesoporosa ^[42]. En la misma figura, se observa un pico de baja intensidad en $2\theta = 36.5^\circ$ asociado a la

reflexión (311) característica del Co_3O_4 [18]. La baja intensidad se atribuye a un elevado grado de dispersión del Co_3O_4 [23].

En la Figura 31 se muestran los patrones de DRX obtenidos para los catalizadores preparados a base de Fe, en donde se pudo observar el ancho pico entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ que corresponde a la sílice mesoporosa. La intensidad de los picos de óxido de hierro en los difractogramas es nula, por lo que también sugiere un alto grado de dispersión de las especies de óxido metálico.

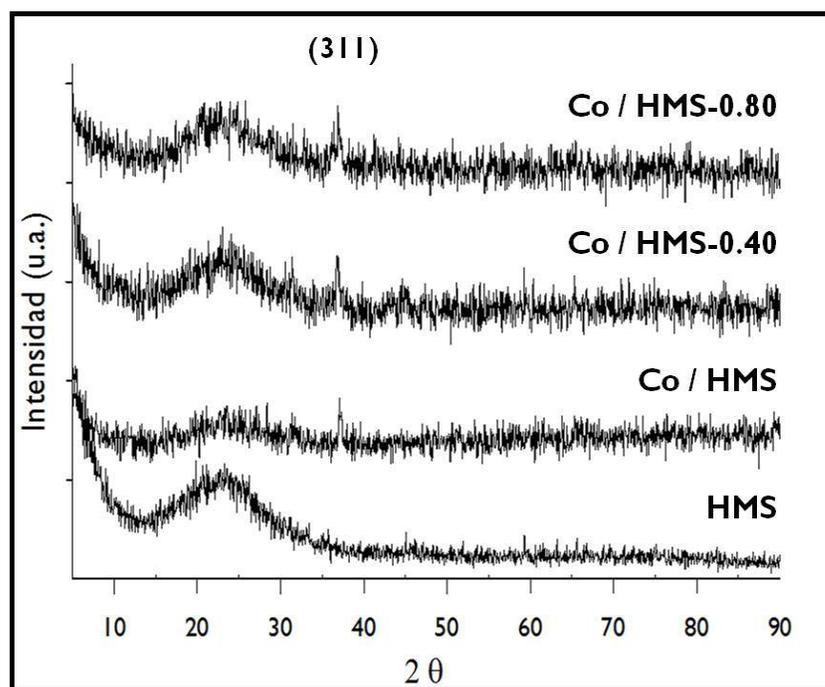


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X del soporte HMS y catalizadores a base de Co

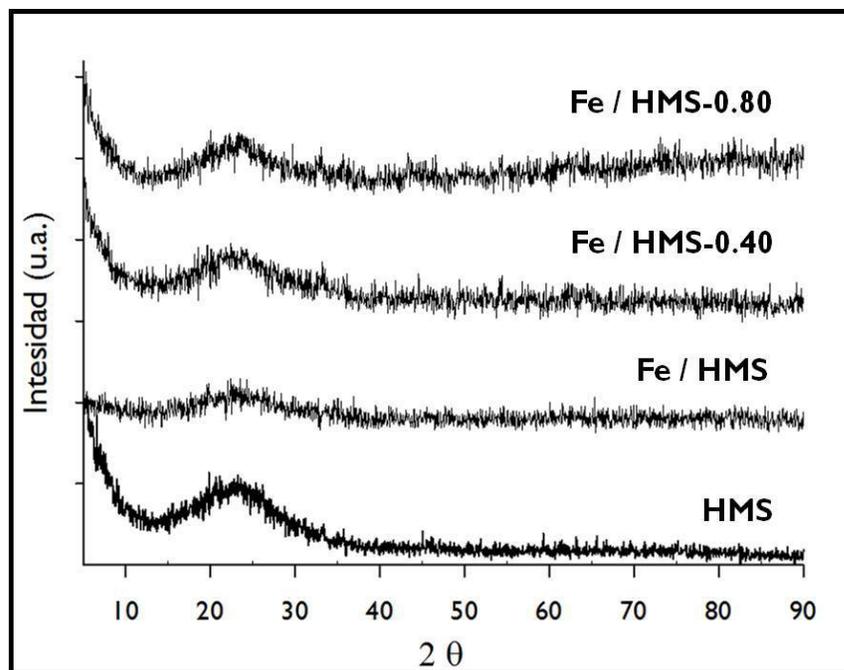


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X del soporte HMS y catalizadores a base de Fe

4.2.4 Reducción a temperatura programada con H₂

A fin de caracterizar el efecto del Mn sobre los catalizadores de Co y de Fe se realizó la caracterización por reducción a temperatura programada con H₂ (RTP-H₂) de los sólidos sintetizados, dado que la formación de las partículas metálicas es crucial para su desempeño catalítico, mientras que la presencia de Mn necesariamente modificará el perfil de reducción de los óxidos de cobalto y de hierro.

En la Figura 32 se muestran los perfiles de reducción obtenidos de los catalizadores preparados a base de Co. Se encontró de los resultados que la reducibilidad

(definida en la sección 3.3) de los catalizadores de Co soportado en HMS-x (Tabla 8) disminuyó con el incremento del contenido de Mn en el soporte HMS.

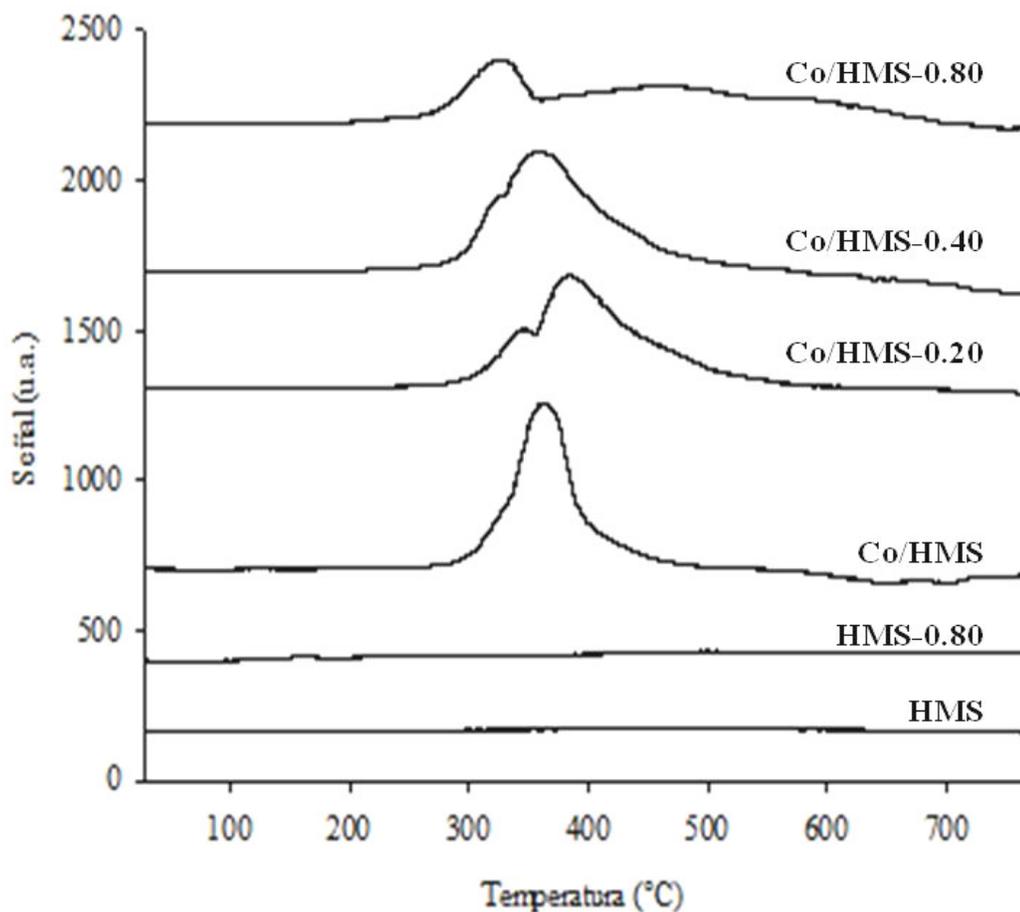


Figura 32. Perfiles de RTP-H₂ de catalizadores a base de Co y soportes HMS y HMS-0.80

Tabla 8. Reducibilidad de catalizadores de Co soportado en HMS-x

Muestra	Reducibilidad
---------	---------------

Co / HMS-0.80	88.6 %
Co / HMS-0.40	98.7 %
Co / HMS-0.20	99.6 %
Co / HMS	99.5 %

De la Figura 32 se observa que el perfil de reducción del catalizador Co/HMS mostró un pico de elevada intensidad alrededor de 360 °C. Conforme se incorporó Mn al soporte HMS ocurrió un ensanchamiento del pico mencionado anteriormente, encontrándose que el perfil de reducción del catalizador Co/HMS-0.80 mostró tres picos definidos. Se ha reportado que la reducción del óxido de cobalto soportado en diferentes materiales mesoporosos basados en sílice ocurre en dos etapas. La primera etapa entre 280-350 °C corresponde a la reducción $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$; mientras que la etapa posterior corresponde a la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$, a 350-530°C [20, 25].

En el catalizador Co/HMS-0.80, el pico de reducción de mayor temperatura observado en el intervalo 540-700 °C se ha asociado a la reducción de especies de Co con fuertes interacciones metal-soporte [17, 18]. No obstante, en el perfil de reducción para el catalizador Co/HMS no se observó el pico de alta temperatura, por lo cual se puede concluir que la presencia de Mn ocasiona estabilización de las especies CoO_x , teniendo como consecuencia una disminución en la reducibilidad del óxido de cobalto soportado en la superficie del catalizador. Z.-Y. Tian et al. [43] mostraron que la inserción de Mn en la estructura del Co_3O_4 indujo un cambio de la reducción hacia mayor temperatura, por lo que la reducibilidad decrece. En su trabajo sugieren que podría llevarse a cabo la

deposición de átomos de hidrógeno sobre el óxido, causando una cierta dificultad para la movilidad de los átomos de oxígeno, provocando la presencia de vacancias aniónicas generadas de la incorporación del Mn en la estructura del óxido. Este efecto pudiera explicar los resultados obtenidos, ya que es alta la posibilidad de formación de especies de óxido de cobalto interactuando con el manganeso en la superficie del soporte utilizado, lo cual derivaría en fuertes interacción metal-soporte.

En la caracterización por DRX de los sólidos sintetizados no se observaron picos característicos de compuestos tipo MnO_x . A. Dinse ^[28] encontró favorable la formación de especies $CoMnO_3$, $\gamma-Mn_3O_4$ y $\alpha-Mn_2O_3$ cuando la relación molar Mn/Co en el catalizador es mayor a 0.1, pero menciona también que la ausencia de picos de difracción correspondientes a estas especies sugiere que son especies amorfas o que están presentes en forma de pequeñas nano-partículas distribuidas en la superficie del soporte. Lo anterior explicaría también en el presente caso la ausencia de señales en los difractogramas de los catalizadores Co-HMS-x.

Es importante recordar que previo a la reacción, cada catalizador fue sometido a reducción a 550 °C para la formación de Co^0 activo, el cual es reportado como la especie activa ^[12]. Los resultados muestran que el efecto del Mn sobre el catalizador es el fomento de especies de Co^0 activo más estables, lo cual favoreció la adsorción de átomos de C y permitió el crecimiento de cadena.

Por otra parte, para los catalizadores de Fe se observó un efecto contrario a lo que ocurrió en los catalizadores a base Co, en donde el incremento en el contenido de Mn disminuyó la reducibilidad del óxido metálico soportado, los catalizadores a base de Fe soportado en HMS-x, mostraron un aumento en la magnitud de la reducibilidad de los

óxidos de Fe por la incorporación de Mn en el soporte HMS (Tabla 9 y Figura 33). Se ha reportado la reducción de Fe_2O_3 soportado sobre sílice y alúmina ^[44] y sobre nanotubos de carbono ^[45], en donde se presentaron tres picos de reducción que son atribuidos a tres etapas de reducción del óxido de Fe. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$. J.-D. Xu et al. reportaron que la incorporación de óxido de Mn en un catalizador de Fe_3O_4 soportado en nanotubos de carbono promovió la reducción de Fe_3O_4 a FeO, pero retardó la reducción de FeO a la fase metálica Fe^0 debido a la formación de la solución sólida entre FeO y MnO durante el proceso de reducción ^[29].

En los patrones de TPR de la Figura 33 se puede observar que el pico centrado en 400 °C (asociado a la reducción de Fe_2O_3) y el hombro aproximadamente a 500 °C (asociado a la reducción de Fe_3O_4) crecen en proporción al Mn incorporado. El pico ancho de 600 a 700 °C (asociado a la reducción de FeO) también presentó un incremento en su área, aunque no está muy definido y no es posible asociar una sola etapa en la reducción de esta especie, posiblemente por problemas difusionales. La mayor área observada en los patrones de reducción permite concluir que hay un mayor número de sitios activos para la reacción de SFT en los sólidos con presencia de Mn.

En las pruebas de reacción catalítica se observó un incremento en la formación de compuestos de mayor cadena (C_4 , C_5 y C_6) con los catalizadores con Mn, incrementándose la cantidad formada de dichos compuestos de manera proporcional a la cantidad de Mn en el soporte, lo que se sugiere la existencia de interacciones entre especies de hierro reducido interactuando con sitios de Mn en la superficie del HMS-x, ocasionando posiblemente una mayor distribución en la superficie y estabilidad de los

sitios Fe^0 activo y permitiendo una mayor cantidad de adsorción de moléculas de CO, lo cual promueve una mayor probabilidad de polimerización de los átomos de C.

Tabla 9. Reducibilidad de catalizadores de Fe soportado en HMS-x

Muestra	Reducibilidad
Fe / HMS-0.80	60.2 %
Fe / HMS-0.40	55.7 %
Fe / HMS-0.20	50.1 %
Fe / HMS	48.8 %

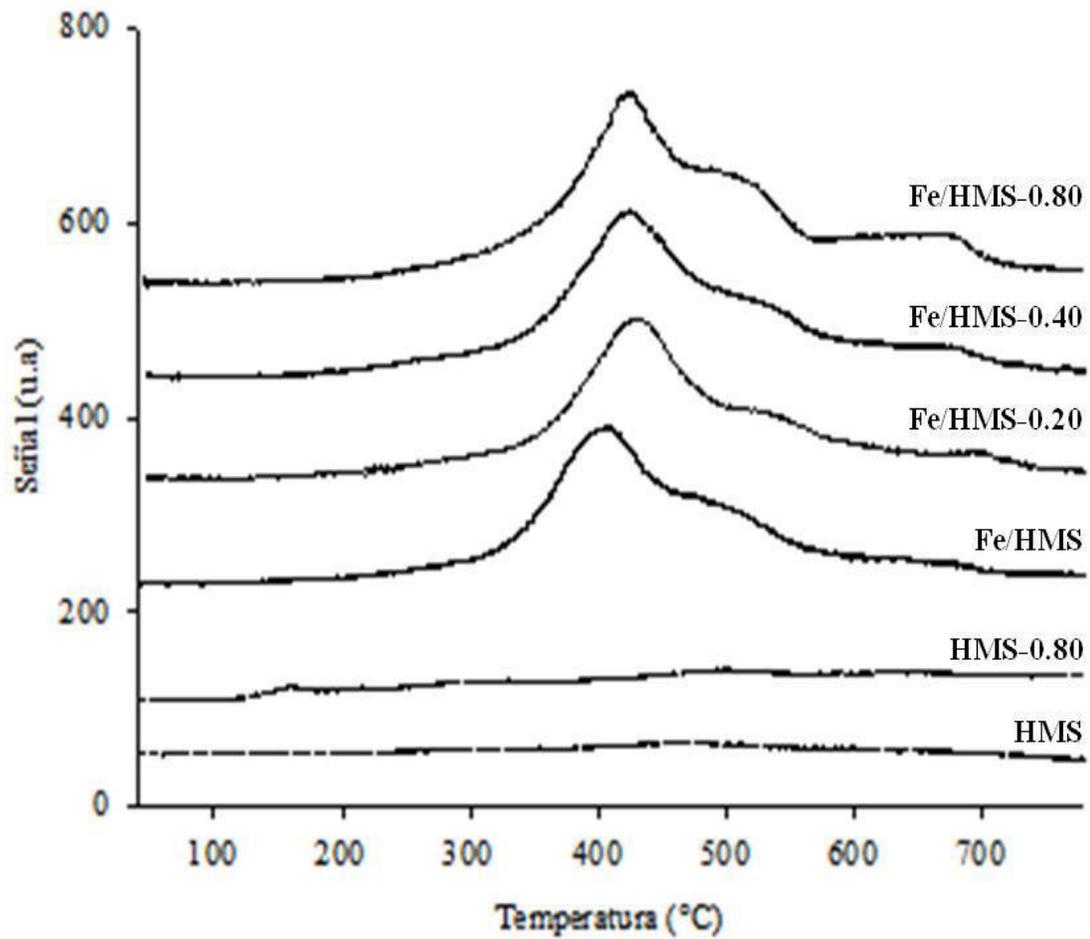


Figura 33. Perfiles de RTP-H₂ de catalizadores a base de Fe y soportes HMS y HMS-0.80

4.2.5 UV-vis con reflectancia difusa

Se realizó la caracterización de los catalizadores por UV-vis con reflectancia difusa para obtener información acerca del estado del Co y Fe en el soporte HMS y el efecto del Mn (al agregarlo en el soporte) sobre la forma en que se modifica el estado de estos elementos sobre los catalizadores.

En la Figura 34 se muestran los espectros para los catalizadores de cobalto soportado en HMS-x, en donde se distingue la presencia de tres bandas de absorción. La banda cerca de 245 nm, ha sido asignada a la transferencia de carga ligando metal $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ [46]. La banda de absorción presente aproximadamente en 430 nm está asociada con la coordinación Co^{3+} octaédrico en la especie Co_3O_4 [36, 47, 48], mientras que la banda presente en 720 nm se asignó a la transición electrónica ligando-campo de Co^{2+} coordinación tetraédrica con la superficie del soporte [36, 49]. Con lo anterior, se evidenció la presencia de Co_3O_4 soportado en el HMS-x [26].

En la Figura 34 se observa que existen notables diferencias sobre las bandas de Co_3O_4 debido a las interacciones con el Mn introducido en el soporte. Por ejemplo, la forma de la banda de transferencia de carga oxígeno – Co^{3+} centrada en 245 nm se intensificó a medida que el contenido de Mn se incrementó en los catalizadores sugiriendo que el Co comparte oxígeno con la red del soporte (en este caso con el Mn en el soporte), intensificándose este efecto en la superficie cuando el contenido de Mn es mayor y justificando el decremento del grado de reducibilidad de nuestros sólidos catalíticos observado en la caracterización de TPR- H_2 . El incremento de la intensidad de las bandas asociadas a la especie Co_3O_4 por el contenido de Mn sugiere un favorecimiento a la distribución de la especiación de óxidos de cobalto en la superficie del soporte, ocasionando mayor disponibilidad de sitios de Co^0 durante la reacción de SFT y conduciendo entonces al crecimiento de cadena de los hidrocarburos (ver sección 4.1.1).

La Figura 35 presenta los espectros de absorción UV-Vis con reflectancia difusa para los catalizadores preparados a base de Fe. La banda que aparece en 245 nm, corresponde a la transferencia de carga del oxígeno ligado al metal, es decir oxígeno-Fe³⁺ [50, 51]. La banda de absorción que aparece en 370 nm ha sido asignada corresponde a especies de óxido de Fe oligomérico, posiblemente con fuerte interacción con la red del soporte HMS-x [51, 52, 53], mientras que la banda que aparece en 511 nm se ha relacionado con la formación de especies de óxidos de Fe fuera de la red del soporte [50, 54]. Como se observa en la Figura 35, el incremento del contenido de Mn ocasionó una ligera disminución de la intensidad en la banda que aparece en 370 nm, sugiriendo que la especiación de óxidos de Fe con fuerte interacción a la red del HMS-x disminuyó. Kustrowski et al. menciona que las especies aisladas (fuera de la red) de Fe³⁺ parecen ser más efectivas en el proceso catalítico comparado con el Fe oligomérico, ya que se encuentran en mayor disponibilidad durante el proceso de reducción [55]. De los resultados obtenidos por RTP-H₂ (ver Figura 33) se observa que existe mayor reducibilidad de los catalizadores que contienen Mn, lo cual está en concordancia con lo observado por la caracterización por UV-vis. Lo anterior permite explicar el aumento en el rendimiento hacia hidrocarburos de mayor peso molecular observado al incrementar el Mn en el soporte HMS-x para los catalizadores con Fe.

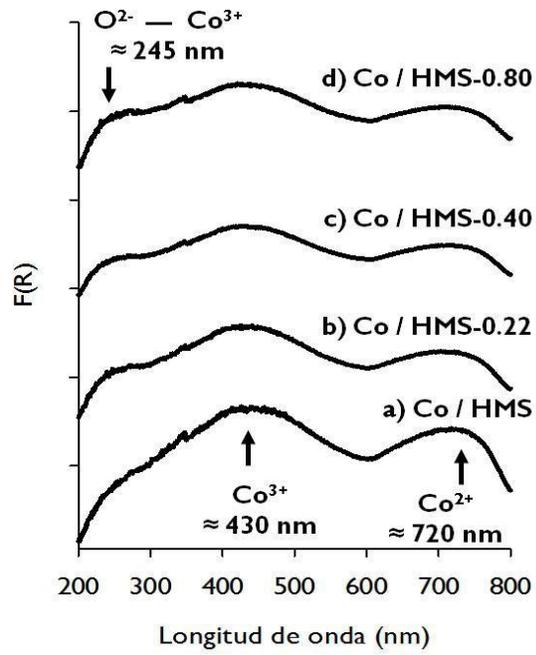


Figura 34. Bandas de absorción UV-vis con reflectancia difusa para los catalizadores de Co

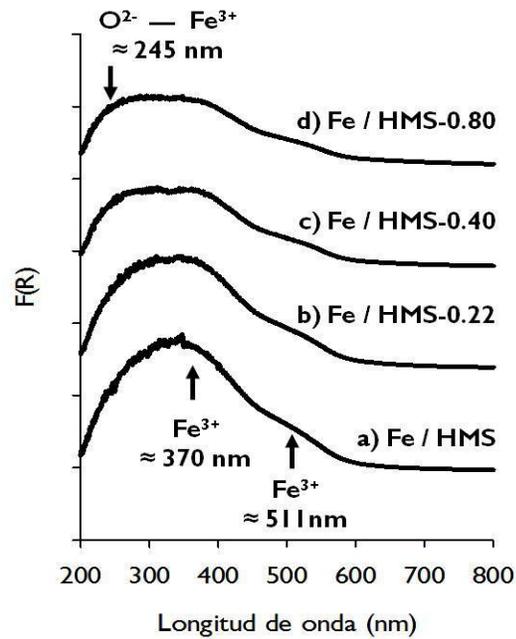


Figura 35. Bandas de absorción UV-vis con reflectancia difusa para los catalizadores de Fe

4.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La superficie de los soportes modificados y de los catalizadores se estudió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (EFRX). Para observar el efecto del Mn en el soporte, se analizó el pico O 1s en los soportes HMS y HMS-0.80, a fin de obtener el mayor contraste entre los sólidos sintetizados. En la Figura 36 se comparan los picos obtenidos para la señal del O 1s del soporte HMS y el soporte modificado. Como puede observarse, no hay un efecto apreciable sobre la energía de ligadura del pico O 1s por la incorporación de Mn en el soporte. Sin embargo, la resolución de la técnica puede ser baja debido a que la medición es sólo superficial y que el contenido de Mn en el sólido es pequeño.

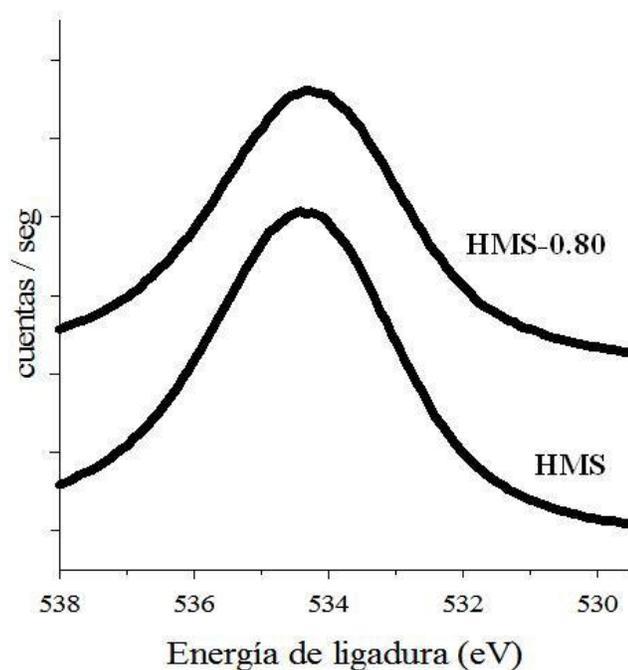


Figura 36. Espectros de EFRX del pico O 1s de soportes HMS y HMS-0.80

Por otro lado, en los catalizadores a base de Fe y Co no se observaron señales de apreciables en los espectros de EFRX de estos elementos, por lo que no pudo caracterizarse el efecto del Mn sobre ellos. Por ello, se decidió utilizar al oxígeno (O 1s) de los sólidos como medio de comparación, dado que es muy probable que el Fe y Co interaccionen con el Mn por medio de átomos de oxígeno, tal como se ha mencionado antes.

En las Figuras 37 y 38 se muestran los espectros EFRX del pico O1s de los catalizadores de Co/HMS y Co/HMS-0.80, y los espectros de los catalizadores Fe/HMS y Fe/HMS-0.80, respectivamente. En ambas figuras puede observarse que el pico O1s del catalizador modificado con Mn aparece a una menor energía de ligadura, posiblemente causado por algún tipo de interacción Mn-O-M (M=Fe ó Co).

Se ha reportado que ocurren corrimientos ocasionados por la presencia de átomos con diferente electronegatividad alrededor del O 1s ^[56], con lo que se podría suponer que el metal depositado (Fe ó Co) se encuentra interactuando con los átomos de oxígeno en la red del soporte (posiblemente derivado de la presencia del Mn), ocasionando que el óxido metálico se encuentre con mayor disponibilidad a reaccionar (e.g. con el H₂ en el caso de la reducción previa a la reacción de SFT) sobre la superficie del soporte, con lo que se favorece la formación de sitios Co⁰ y Fe⁰ activos y estables. Esto último explicaría el mejoramiento en el desempeño para la reacción de SFT observado en los experimentos de actividad catalítica con ambos metales (Fe y Co).

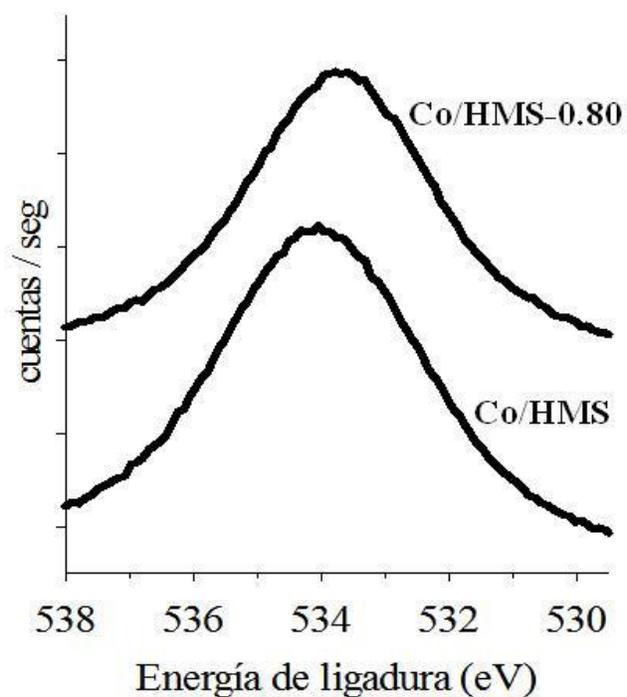


Figura 37. Espectros de EFRX del pico O 1s Co/HMS y Co/HMS-0.80

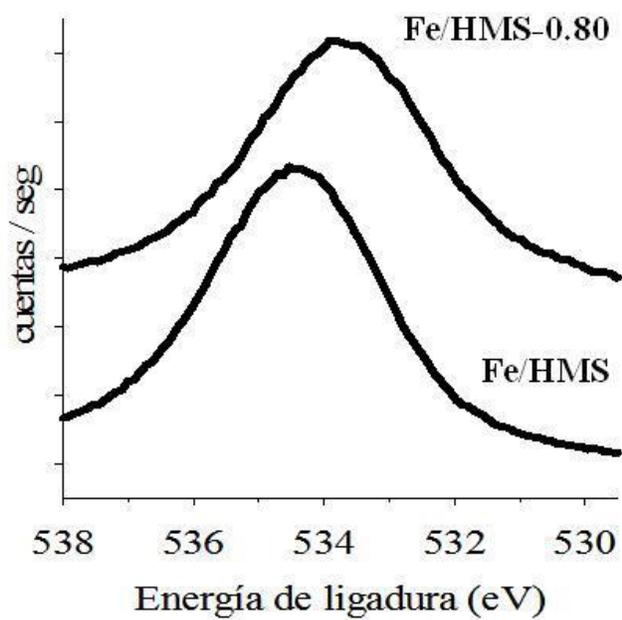


Figura 38. Espectros de EFRX del pico O 1s de Fe/HMS y Fe/HMS-0.80

4.2.7 Microscopía electrónica de transmisión

Se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) al soporte HMS, HMS-0.40 y s HMS-0.80 en peso de Mn. De las Figuras 39, 40 y 41 se observa que cada uno de los soportes no mostró evidencia de partículas derivadas de la presencia de Mn (partículas cristalinas de óxidos de Mn). Lo anterior permite asegurar que el Mn incorporado quedo bien distribuido en el volumen del soporte al realizar la síntesis. Lo anterior sugiere que el Mn se encuentra dentro de la red del soporte HMS; lo que explicaría de manera directa el mejoramiento de la actividad de los sólidos catalíticos al promover la interacción de los átomos de oxígeno del soporte (Mn-O) y el metal depositado (Fe o Co), reforzando lo observado en los resultados de EFRX.

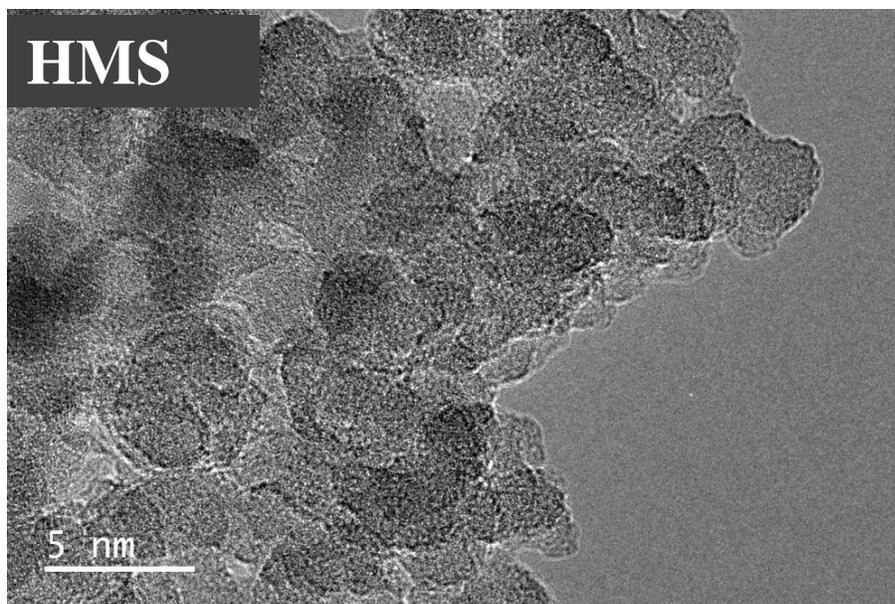


Figura 39. Imagen MET de soporte HMS sin modificar

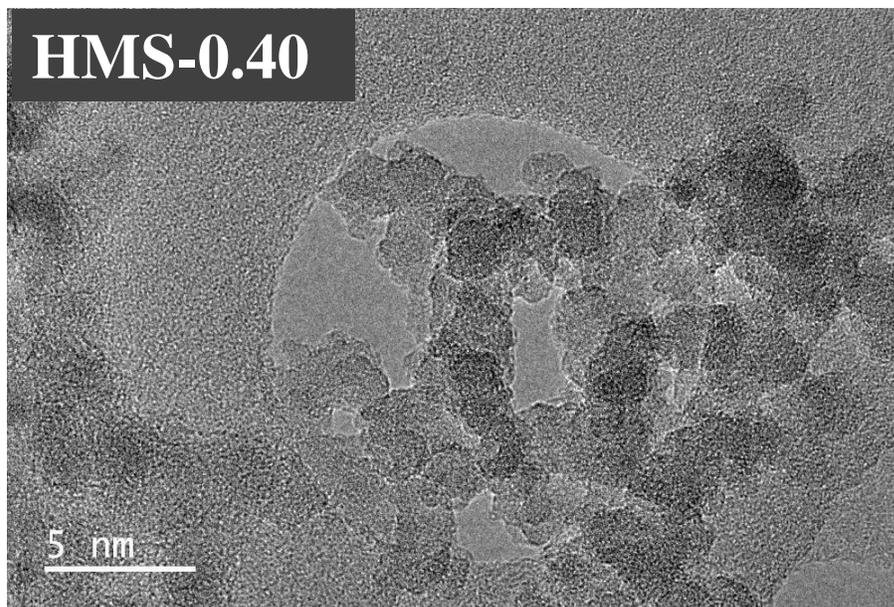


Figura 40. Imagen MET de soporte HMS-0.40

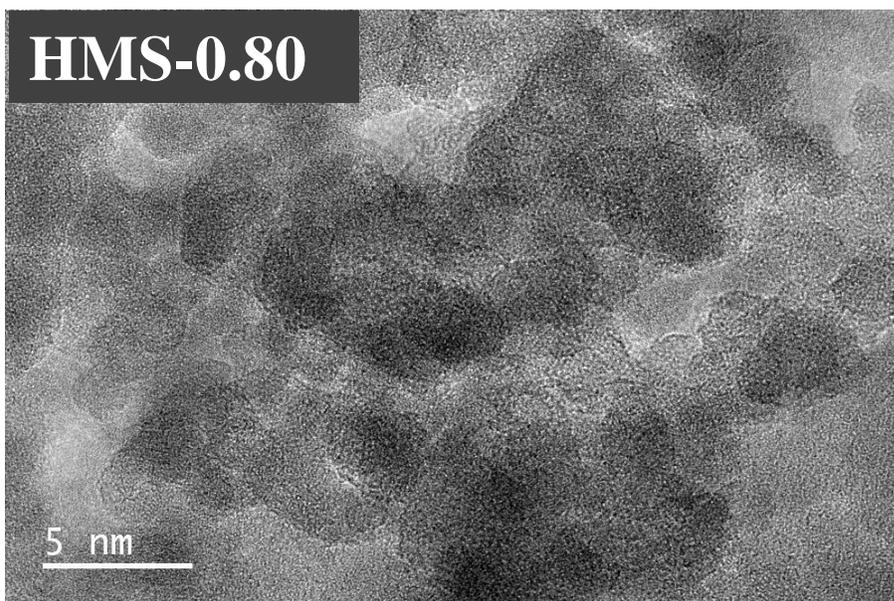


Figura 41. Imagen MET de soporte HMS-0.80

En las Figura 42 y 43 se presentan imágenes MET para los catalizadores Co/HMS-0.80 y Fe/HMS-0.80, respectivamente, en donde se aprecian partículas de

óxido metálico con tamaño menor a 10 nm en promedio soportados en la superficie de los soportes. Se puede apreciar el espaciamiento regular perteneciente a la estructura cristalina de partículas de óxido de Co (Figura 42) y de Fe (Figura 43), lo que permite distinguir las partículas de óxido (resaltadas en los círculos) observadas en la micrografía.

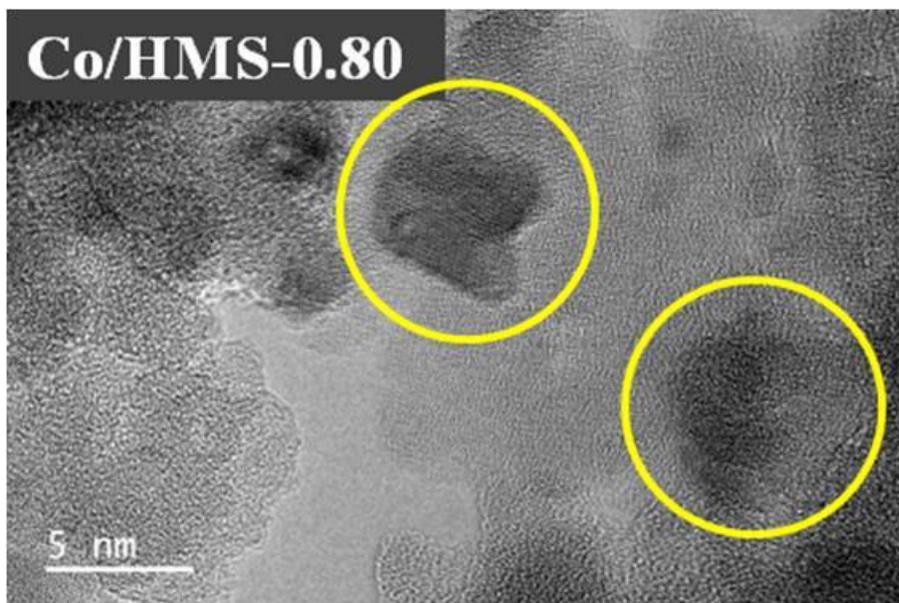


Figura 42. Imágenes MET del Co/HMS-0.80

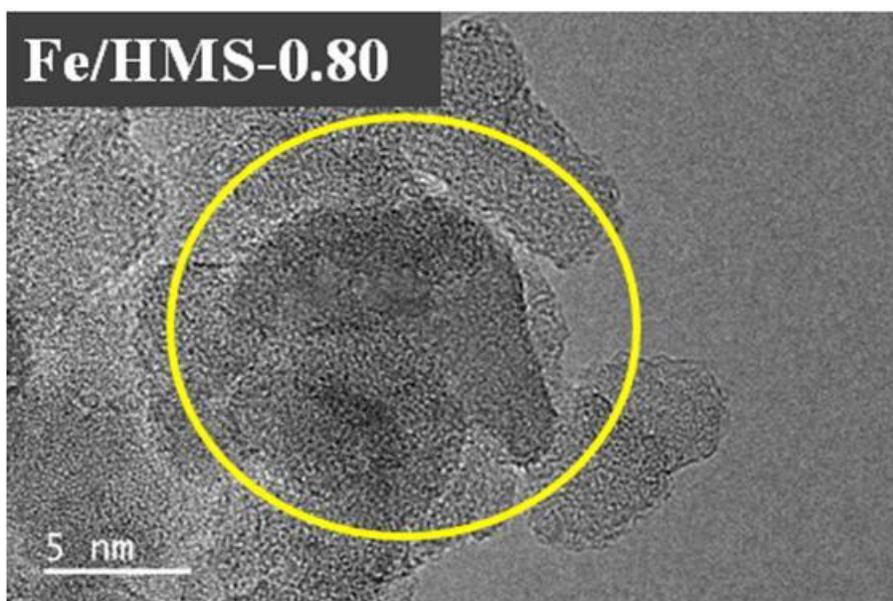


Figura 43. Imágenes MET del Fe/HMS-0.80

En las imágenes de contraste MET de los catalizadores Co/HMS-0.80 y Fe/HMS-0.80 (Figura 44) se observa una buena distribución de Co y Fe (partes blancas en la figura) sobre la superficie del soporte, reforzando lo discutido en la caracterización por difracción de rayos X y por UV-vis respecto a la distribución del Co y Fe en la superficie del soporte. No fue posible hacer la caracterización de los catalizadores después de ser utilizados en la reacción. Sin embargo, no se espera que ocurra sinterizado de las partículas metálicas de Fe o Co debido a que la temperatura de reacción fue baja respecto a que la temperatura Tamman (la mitad de la temperatura de fusión: Fe= 767.5 °C °C; Co = 747.5 °C) o Hüttig (un tercio de la temperatura de fusión: Fe = 511.6 °C; Co = 498.3 °C). Por la naturaleza de la síntesis realizada (partículas > 10 nm) se esperaría que de ocurrir sinterizado de las partículas metálicas ocurriera vía difusión de átomos en el volumen de las partículas ^[57], lo que entonces debiese ocurrir por medio del mecanismo de la temperatura Tamman. Por lo anterior que condiciones de reacción empleadas en el presente estudio no conducirían a la sinterización de los

catalizadores y por tanto el tamaño de las partículas observadas por la técnica de TEM no variará durante el proceso.

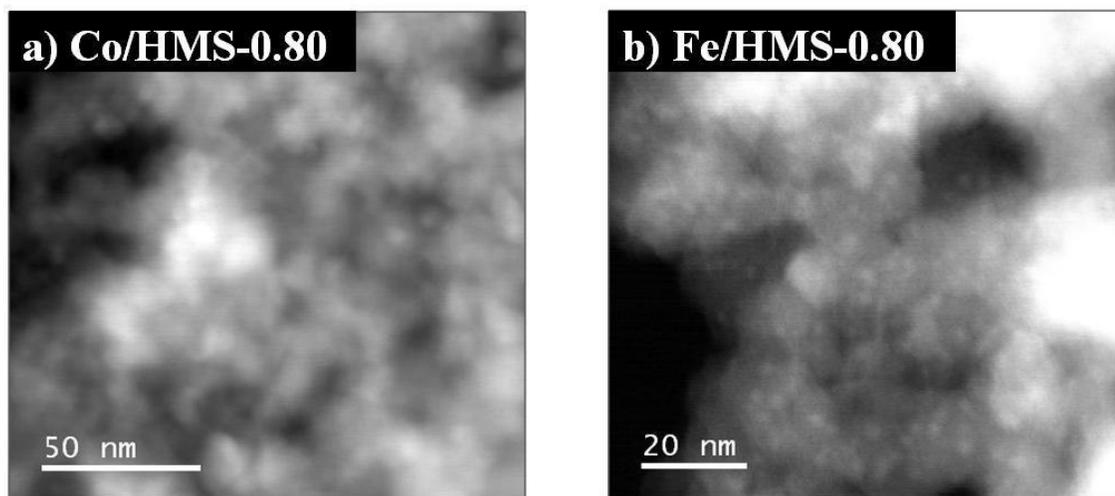


Figura 44. Imágenes de contraste MET de los catalizadores a) Co/HMS-0.80 y b) Fe/HMS-0.80

4.2.8 Mecanismo de reacción

Diversos mecanismos de interacción entre las moléculas reactantes CO e H₂ han sido planteados de manera general, sin embargo muchos de los aspectos del mecanismo no son conocidos aún. El mecanismo más aceptado para la formación de hidrocarburos en la reacción de SFT, con catalizadores de Co, Fe y Ru, es el mecanismo en donde se propone la formación de carburo superficial por inserción de -CH₂- (Figura 45) ^[12].

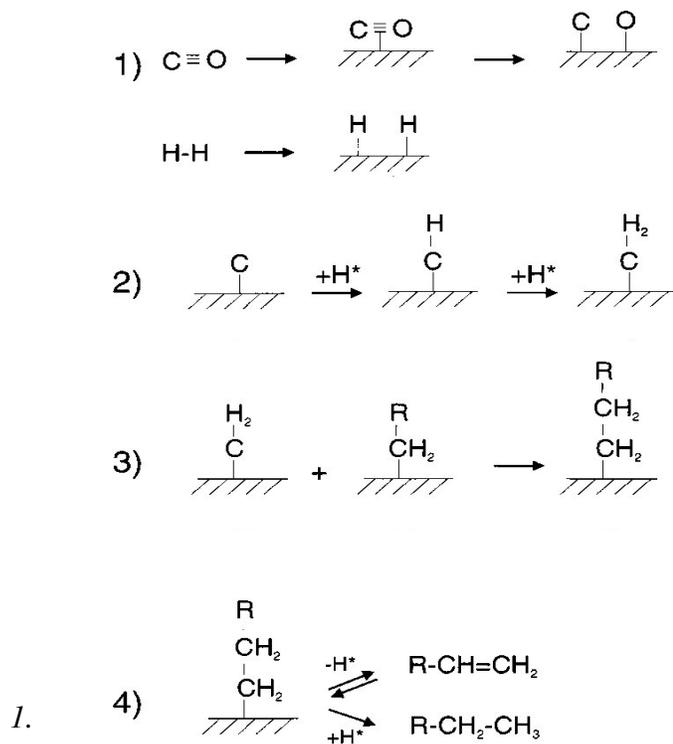


Figura 45. Esquema de reacción, extraído de G. P. Van Der Laan and A. A. C.

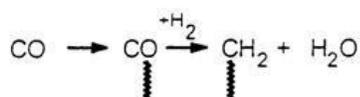
M. Beenackers (1999) ^[12]

En este mecanismo, se asume que las moléculas reactantes CO e H₂ son adsorbidas y se disocian en C-O y H-H (paso 1), lo cual da pie a la formación del monómero -CH₂- (paso 2). El crecimiento de la cadena del producto se lleva a cabo por adición de un monómero -CH₂- a una especie alquilo ya formada en la superficie del catalizador (paso 3), mientras que la terminación se da por la hidrogenación del monómero -CH₂- para la formación de una parafina o por la extracción de hidrógeno para formar una olefina (paso 4).

M. E. Dry ^[6] explica el proceso de crecimiento de cadena de los productos mediante el esquema de la Figura 46, en donde la hidrogenación de CO adsorbido en la superficie del catalizador ocasiona la formación del monómero -CH₂-, y a partir de ello

es que se da un proceso de “oligomerización”, en donde cada monómero puede ser hidrogenado con átomos de H adsorbidos para desorberse posteriormente, o puede ser adherido a otro monómero para continuar con el crecimiento de la cadena.

Inicio:



Crecimiento de cadena y terminación:

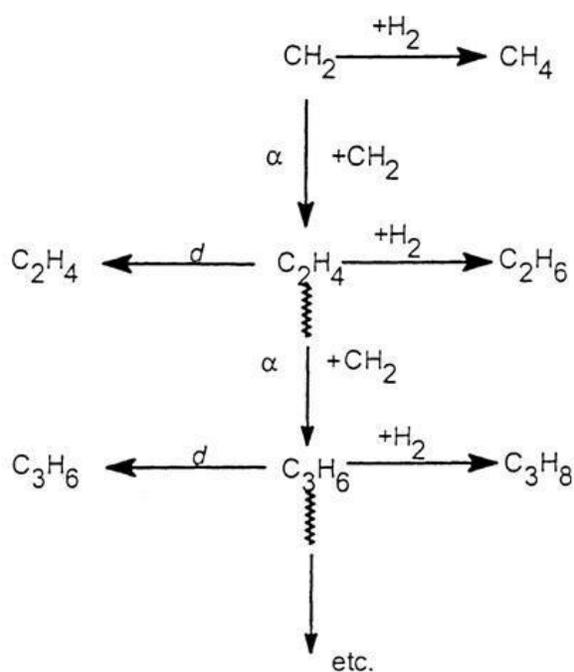


Figura 46. Esquema de reacción propuesto por M. E. Dry^[6]

A. Dinse et al.^[28] propusieron el esquema de la Figura 47 en donde se plantea que los productos de mayor peso molecular son formados por la adición de especies C_1 adsorbidas a especies C_n también adsorbidas en la superficie del catalizador. Los autores mencionan que los productos estables, pueden ser formados por la pérdida de átomos de hidrógeno para formar un α -olefina, o por la adición de átomos de hidrógeno para la formación de una parafina, repercutiendo en la tasa de terminación de cadena hacia

olefinas y/o parafinas, respectivamente. La ocupación de átomos de hidrógeno sobre los sitios activos es un factor importante en este mecanismo para que alguna de las tasas de reacción (hacia parafinas u olefinas) predomine sobre la otra. Así mismo se considera que existe un proceso de re-adsorción de compuestos olefinicos formados, lo cual da pie a la hidrogenación de estos compuestos para producir parafinas.

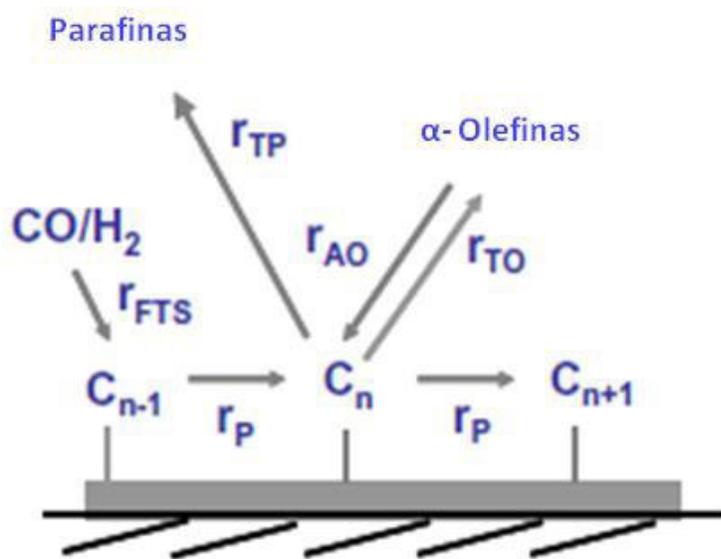


Figura 47. Esquema de reacción propuesto por A. Dinse et al. ^[28]

Con la información obtenida en el estudio presente, y con los planteamientos de mecanismos de reacción más generales, se puede observar que es necesaria la adsorción de ambas moléculas reactantes de manera disociativa en los sitios Co^0 y Fe^0 . De los resultados se propone en el presente trabajo el esquema de reacción mostrado en la Figura 48.

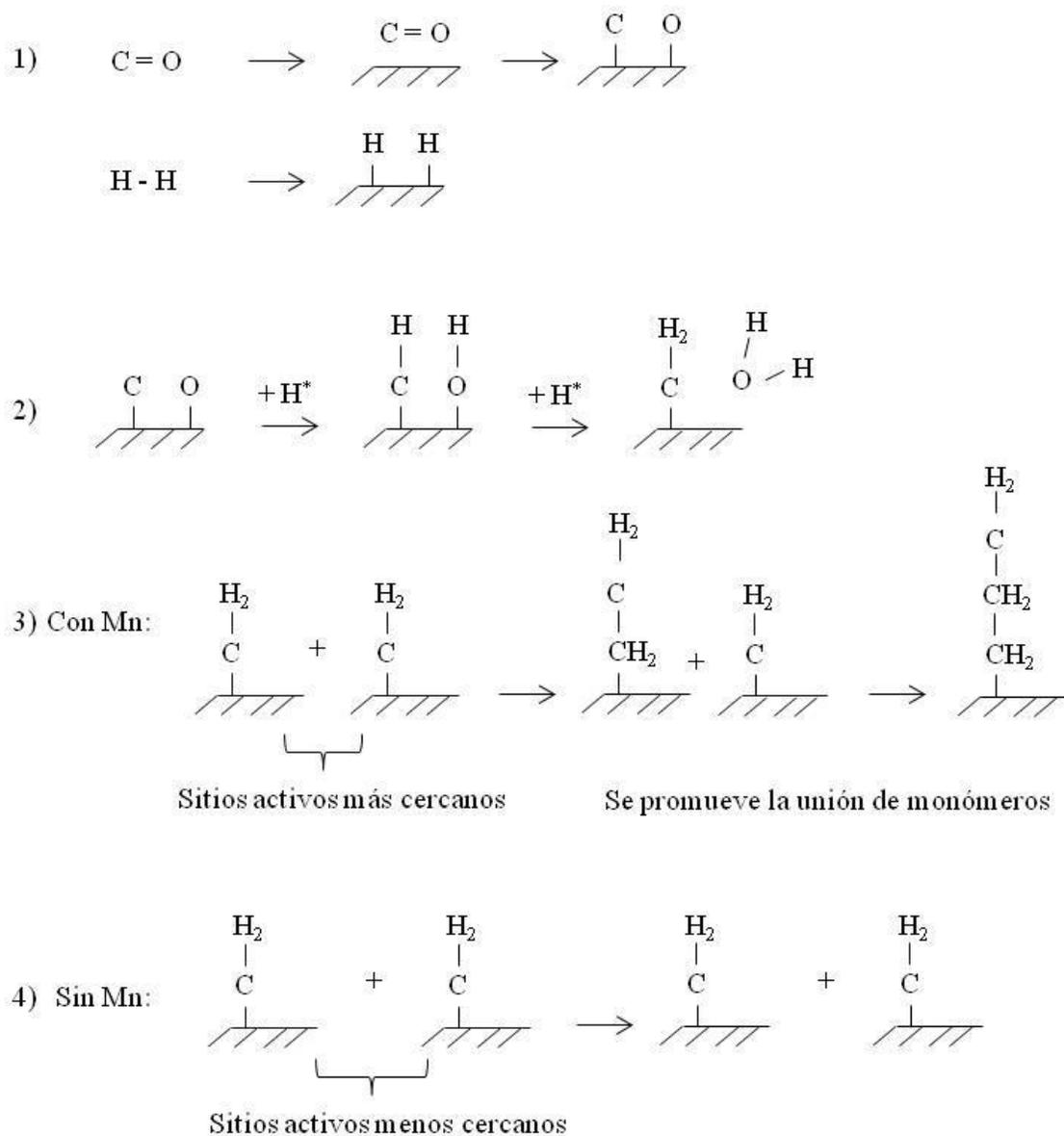


Figura 48. Esquema de reacción propuesto para el presente trabajo

El contenido de Mn en el soporte ocasionó mayor actividad en los dos tipos de catalizador estudiados (Fe o Co). Partiendo de la adsorción disociativa del CO sobre la superficie activa del catalizador (paso 1) y de la posterior formación del monómero -CH₂- (paso 2), se cree que la presencia del Mn pudo ocasionar que los sitios activos se encontrarán lo suficientemente cercanos al promover la dispersión del Co y Fe sobre la superficie del soporte como para permitir la unión de monómeros formados en cada sitio

aledaño, incrementando así la cantidad de compuestos de mayor cadena (paso 3). Por otro lado, el efecto del Mn también podría ser la restricción en el grado en que se lleva a cabo la adsorción de H_2 en la superficie del catalizador (paso 1), lo que disminuiría la terminación de cadena por hidrogenación e induciría la formación de carburos metálicos, sobre los cuales se propone que se lleva a cabo la adición del monómero $-CH_2-$. La existencia de una mayor cantidad de carburos metálicos originaría que la molécula de H_2 tuviera más afinidad por adsorberse sobre los sitios de carburo en lugar de adsorberse en el metal reducido, favoreciéndose de esta manera la formación de la especie $-CH-$ (paso 2), y por tanto, incrementando el crecimiento de cadena de los productos de reacción (paso 3).

5. CONCLUSIONES

De los resultados de reacción de síntesis de Fischer-Tropsch a presión atmosférica para los catalizadores preparados a base de cobalto y hierro se observó que la incorporación del manganeso ocasionó una mejora en el rendimiento hacia los hidrocarburos C₁-C₆. Sin embargo, en el caso de los catalizadores de cobalto se observó un decremento en el rendimiento con contenido de Mn del 0.80%, mientras que en el caso de los catalizadores a base de hierro fue necesario la presencia del manganeso para la formación de hidrocarburos de cadena larga (C₅-C₆).

Se observa que la ventana de temperatura apropiada para obtener los hidrocarburos de interés es de 200 a 350 °C tanto para los catalizadores a base de cobalto como de los sintetizados basados en hierro, no obstante la actividad catalítica de los primeros fue aproximadamente 100 veces mayor para la formación del hidrocarburo C₄ y 10 veces mayor para C₆.

En los análisis por DRX de los catalizadores a base de cobalto y hierro no se observaron picos de difracción que evidenciaran la presencia de cúmulos de óxido metálico, mientras que por MET se observó que el tamaño de partícula fue menor a 30 nm, lo cual indica una buena dispersión de los óxidos metálicos soportados,

De la caracterización por RTP con H₂ para los catalizadores a base de Co se observó que la incorporación de Mn originó una disminución en la reducción del óxido metálico en contenidos de manganeso de 0.8%, mientras que en el caso de los catalizadores a base de hierro el incremento de Mn causó un favorecimiento de la reducción del óxido de hierro. Lo anterior concuerda con disminución en la actividad para el catalizador Co/HMS-0.80, y explica la mayor actividad observada para el catalizador de Fe/HMS0.80.

De la caracterización por UV-vis se observa que la intensidad de las bandas asociadas a las especies de óxido (M^{3+} ó M^{2+} , M = Fe, Co) disminuyó con la incorporación del Mn en el catalizador, con lo existe mayor distribución de las especies de óxido metálico, con menor interacción con la superficie del soporte y mayor accesibilidad a las moléculas reactantes.

En los resultados de la caracterización por EFRX para los catalizadores Co/HMS-0.80 y Fe/HMS-0.80 se observó que la presencia del manganeso en el soporte ocasionó que el pico O1s presentara un corrimiento hacia menor energía de ligadura, sugiriendo mayor reactividad del oxígeno proveniente del óxido metálico. Lo anterior permite establecer que el manganeso promueve una disminución en la electronegatividad del oxígeno perteneciente al óxido ocasionando con ello una mayor proporción de sitios activos y más cercanos entre sí debido a la dispersión promovida.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. A. de la Torre, P. Fajnzylber and J. Nash, ‘Desarrollo con Menos Carbono: Respuestas Latinoamericanas al Desafío del Cambio Climático’, Banco Mundial (2009) 32.
2. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=temas>, Sistema de Información Energética, Sitio web oficial de la Secretaría de Energía del Gobierno de México.
3. [http://databank.worldbank.org/data/views/variableselection/selectvariables.aspx?source=Global-Economic-Monitor-\(GEM\)-Commodities](http://databank.worldbank.org/data/views/variableselection/selectvariables.aspx?source=Global-Economic-Monitor-(GEM)-Commodities), Global Economic Monitor (GEM) Commodities, Sitio web oficial del Banco Mundial.
4. D. J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A. M. Saib, and H. J. W. Niemantsverdriet, ‘The Formation and Influence of Carbon on Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts An Integrated Review’, Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis (2010) 49-81
5. S. N. Khadzhiev, L.A. Vytnova, ‘The First Commercial Fischer-Tropsch Process in Germany’, Petroleum Chemistry (2008) 133-149
6. M. E. Dry, ‘The Fischer-Tropsch process:1950-2000’, Catalysis Today 71, (2002) 227-234
7. <http://www.sasol.com/about-sasol/company-profile/historical-milestones>.
Historical milestones, Sitio web oficial de Sasol

8. http://www.petrosa.co.za/innovation_in_action/Pages/Operations-and-Refinery.aspx., Sitio web oficial de PetroSA
9. <http://www.shell.com/global/aboutshell/major-projects-2/pearl/overview.html>.
Sitio web oficial de Shell Global
10. M. E. Dry, 'Present and future applications of the Fischer-Tropsch process', *Applied Catalysis A: General* 276 (2004) 1-3
11. M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, 'CO₂ Reforming of CH₄', *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 41:1 (1999) 1-42
12. Gerard P. Van Der Laan, and A. A. C. M. Beenackers, 'Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review', *Catalysis Reviews* 41:3, (1999) 255-318
13. <http://www.gnc.org.ar/es/abc-del-gnc.html>, Sitio web Oficial de la Cámara Argentina del Gas Natural Comprimido
14. J.González et al., 'Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO₂ during Fischer-Tropsch synthesis', *Catalysis Today* 214 (2013) 2-11
15. <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales/rutenio.html>, Sitio web Oficial de la Secretaría de Economía del Gobierno de México
16. L. A. Cano et al., 'Effect of the activation atmosphere on the activity of Fe catalysts supported on SBA-15 in the Fischer-Tropsch Synthesis', *Journal of Catalysis* 278 (2011) 310-320
17. E. Lira et al., 'HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer-Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 146-153

18. L.F.F.P.G. Bragança et al., 'Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis', *Applied Catalysis A: General* 423-424 (2012) 146-153
19. E. Iglesia, 'Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts', *Applied Catalysis A: General* 161 (1997) 59-78
20. O. González et al., 'Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt support for the Fischer-Tropsch synthesis', *Catalysis Today* 148 (2009) 140-147
21. A. Taguchi and F. Schüth, 'Ordered mesoporous materials in catalysts', *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1-45
22. P. R. Ellis et al., 'Synthesis of High Surface Area Cobalt-on-Alumina Catalysts by Modification with Organic Compounds', *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis* (2010) 1-16
23. A. Martínez et al., 'Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters', *Journal of Catalysis* 220 (2003) 486-499
24. H. Karaca et al., 'Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis', *Journal of Catalysis* 277 (2011) 14-26
25. H. Xionga et al., 'Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis', *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 237-246

26. J.-S. Girardon et al., 'Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer-Tropsch catalysts', *Journal of Catalysis* 248 (2007) 143-157
27. D. Yin et al., 'Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis', *Microporous and Mesoporous Materials* 47 (2001) 15-24
28. A. Dinse et al., 'Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis', *Journal of Catalysis* 288 (2012) 104-114
29. J.-D. Xu et al., 'Carbon nanotube-supported Fe-Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins', *Catalysis Today* 215 (2013) 86-94
30. M. Jian et al., 'Adsorption properties of iron and iron-manganese catalysts investigated by in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy', *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 7636-7643
31. M. Jian et al., 'Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and CO + H₂ as probes', *Applied Catalysts A: General* 209 (2001) 59-70
32. A. Guerrero-Ruiz and I. Rodríguez-Ramos, 'Recent Progress in Supported Metal Catalysed C1 Chemistry', *Supported Metals in Catalysis* (2005) 229-282
33. M. Feyzi and F. Jafari, 'Study on iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis', *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40:5 (2012) 550-557
34. Z. Yan et al., 'Fischer-Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst', *Journal of Catalysis* 268 (2009) 196-200

35. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, 'Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties', *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2068-2079
36. J. Taghavimoghaddam et al., 'Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalysts for the oxidation of cyclohexanol', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 358 (2012) 79-88
37. S.-H. Kwack et al., 'Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution', *Fuel* 90 (2011) 1383-1394
38. H. Wang et al., 'Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer-Tropsch synthesis catalysts', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 326 (2010) 29-40
39. H. Li et al., 'Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer-Tropsch synthesis', *Catalysis Letters* 110 (2006) 71-76
40. N. Lohitharn et al., 'Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts containing carbide-forming transition metal promoters', *Journal of Catalysis* 255 (2008) 104-113
41. P.A. Webb y C. Orr (1997)
42. G. Laugel et al., 'Metal oxides nanoparticles on SBA-15: Efficient catalysts for methane combustion', *Catalysis Today* 138, (2008) 38-42
43. Z.-Y. Tian et al., 'Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides', *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118 (2012) 125-134
44. D.B.Bukur and C. Sivaraj, 'Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis', *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 201-214

45. R.M. M. Abbaslou et al., 'Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of Mn promotion', *Fuel* 90 (2011) 1139-1144
46. B. Solsona et al., 'Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 176-184
47. A. P. Katsoulidis et al., 'Ordered mesoporous CoO_x/MCM-41 materials exhibiting long-range self-organized nanostructured morphology', *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 71-80
48. Leon G.A. van de Water et al., 'Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation', *Journal of Catalysis* 242 (2006) 287-298
49. S.S. Bhoware et al., 'Cobalt-containing hexagonal mesoporous sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 123-130
50. J.Gurgul et al., 'Identification of iron species in FeSiBEA by UV.vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content', *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 1-6
51. H. Liu et al., 'Study on the synthesis and the catalytic properties of Fe-HMS materials in the hydroxylation of phenol', *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 56-64

52. P. Balle et al., 'Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ on Fe/HBEA zeolite catalysts I oxygen-rich exhaust', *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 109-119
53. P. Castaño et al., 'Enhancement of biphenyl hydrogenation over gold catalysts supported on Fe-, Ce- and Ti-modified mesoporous silica (HMS)', *Journal of Catalysis* 267 (2009) 30-39
54. R.E. Ramírez et al., 'Total CO oxidation over Fe-containing Au/HMS catalysts: Effects of gold loading and catalysts pretreatment', *Catalysis Today* 172 (2011) 95-102
55. P. Kustrowski et al., 'Catalytic Activity of MCM-48-, SBA-15-, MCF-, and MSU-Type Mesoporous Silicas Modified with Fe³⁺ Species in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene in the presence of N₂O', *Journal of Physical Chemistry* 109 (2005) 9808-9815
56. M. Qing et al., 'Modification of Fe-SiO₂ interaction with zirconia for iron based Fischer-Tropsch catalysts', *Journal of Catalysis* 279 (2011) 111-122
57. M. Baerns, 'Basic Principles in Applied Catalysis', pág. 484

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Héctor Gerardo Salazar Contreras

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: EVALUACION CATALITICA A PRESION ATMOSFERICA DE *Co/HMS* Y *Fe/HMS* MODIFICADOS CON *Mn* PARA LA REACCIÓN DE FISCHER-TROPSCH

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 8 de abril de 1987, hijo de Héctor Gerardo Salazar Tijerina y María Luisa Contreras Portillo.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2009.

Experiencia Profesional: Supervisor de producción en la empresa Bimbo S.A. de C.V. (Planta Sanissimo) desde febrero del 2014. Programador de producción en la empresa Grupo Marro de México en 2011. Asistente de Ingeniería de Procesos en la empresa DANA Ejes de México y Supervisor de Producción en la empresa Agrícel S.A. de C.V. en el 2010. Analista de laboratorio de calidad y prácticas profesional en la empresa Industria Química del Itsmo S.A. del 2008 al 2010.