

LA SÍNTESIS DE HIDROCARBUROS FISCHER-TROPSCH.

RETOS Y PERSPECTIVAS.

RESUMEN.

En la primera parte de este artículo se presentan de forma muy condensada algunos aspectos básicos de la tecnología de fabricación de hidrocarburos mediante la síntesis Fischer-Tropsch a partir del gas de síntesis (H_2/CO). El recurso a los conceptos simples que rigen la síntesis, tales como los sistemas catalíticos, la distribución de productos, la cinética y los mecanismos del proceso se hace imprescindible. A continuación se examinan algunos logros relevantes y se ofrecen algunas direcciones e intereses actuales de esta tecnología, marcados de forma casi exclusiva por las connotaciones ambientales y por la economía de proceso. Finalmente, se perfilan algunas alternativas y líneas de actuación de la tecnología FT para el próximo futuro.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de hidrocarburos a partir del gas de síntesis (H_2/CO), con setenta años de vigencia, es una reacción clásica (síntesis Fischer-Tropsch) [1]. En la actualidad se presenta como una opción muy atractiva de fabricación de combustibles limpios para automoción y también como fuente de productos químicos. Las reacciones que participan en la síntesis FT son numerosas y complejas, las más importantes se resumen en la **Tabla 1**. En la síntesis FT se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos de cadena lineal y ramificada y también productos oxigenados (alcoholes, aldehídos y ésteres), aunque los mayoritarios son parafinas lineales y α -olefinas. Los hidro-



J.L.G. Fierro



P. Terreros



M.L. Granados



M. Ojeda



F. Pérez

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

carburos obtenidos, con punto de ebullición en el rango de gasolina y diesel, son de alta calidad debido a que no presentan heteroátomos (S,N), no contienen estructuras poliaromáticas y la fracción de destilado medio exhibe un índice de cetano elevado.

El interés actual de la síntesis FT ha crecido como consecuencia de las exigencias ambientales, los desarrollos tecnológicos y los cambios en las reservas de los combustibles fósiles [2-10]. En particular, las reservas probadas de gas natural han crecido considerablemente en la última década, pero se encuentran localizadas en áreas remotas. La transformación del gas natural *in situ* en hidrocarburos líquidos fácil-

mente transportables requiere necesariamente el concurso del proceso FT. Las áreas geográficas con un potencial elevado para implementar el proceso FT son el Mar del Norte, Alaska y el cinturón del Golfo Pérsico, particularmente Qatar, que posee unas reservas de gas natural extraordinarias al mismo tiempo que sus reservas de petróleo empiezan a declinar. En Japón y USA, la síntesis FT orientada hacia la producción de Diesel de alta calidad a partir del gas de síntesis, producido por gasificación de residuos de petróleo y de gas natural, ha despertado un interés inusitado. En Sudáfrica, donde existen reservas muy abundantes de carbón, Sasol instaló la primera planta FT en 1955 para producción de combustibles para el transporte. Al comienzo de la última década Sasol comercializó el reactor FT tipo tanque agitado con una capacidad de producción de 20 Tm/d. Sin embargo, esta tecnología FT se ha adaptado en la actualidad hacia la producción de olefinas que resultan de más valor que la gasolina, particularmente cuando el país tiene acceso al mercado del petróleo. Esta nueva orientación indica claramente que la tecnología FT de fabricación de combustibles limpios no compite económicamente con el petróleo, al menos en

Tabla 1. Reacciones principales implicadas en la síntesis FT

Tabla 1. Reacciones principales implicadas en la síntesis FT	
Reacciones principales	
Parafinas	$(2n+1)H_2 + nCO \Rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ (1)
Olefinas	$2nH_2 + nCO \Rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ (2)
Reacción del gas de agua	$CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$ (3)
Reacciones laterales	
Alcoholes	$2nH_2 + nCO \Rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$ (4)
Reducción del catalizador	$MO_x + xH_2 \Rightarrow M^0 + xH_2O$ (5)
Formación de carburos	$xM + yC \Rightarrow M_xC_y$ (6)
Reacción Boudouard	$2CO \Rightarrow C + CO_2$ (7)

el estado actual de costes. Aún con las connotaciones anteriores, los cambios en las reservas y en la distribución de los recursos fósiles hacen que la síntesis FT se presenta con un gran potencial de futuro para convertir el gas natural en hidrocarburos líquidos.

El objetivo de este artículo no es otro que el ofrecer al lector el estado actual de la síntesis de hidrocarburos y perfilar, sobre la base de los avances recientes, algunas direcciones y alternativas de la tecnología FT para el próximo futuro. No se trata de hacer una revisión exhaustiva del cuerpo extraordinario de resultados existente en la síntesis FT, sino presentar de forma muy condensada y generalizada los logros alcanzados y hacia donde se orientan las actividades teniendo en cuenta algunos factores esenciales determinantes como son la fabricación de combustibles limpios y la economía del proceso global. Para ello, el recurso a los conceptos simples que rigen la síntesis, como son los sistemas catalíticos, la distribución de productos, la cinética y los mecanismos del proceso se hace imprescindible.

2. SISTEMAS CATALÍTICOS ACTIVOS EN FT

A lo largo de los 70 años de vigencia del proceso de producción de hidrocarburos a partir del gas de síntesis se ha puesto de relieve que los catalizadores de hierro y de cobalto resultan más eficientes, incluso operaron a escala industrial durante varias décadas [9]. Otros sistemas constituidos por Ru [11] y Ni [12] son también versátiles en la síntesis FT. El Ru es el más activo a temperaturas de operación bajas, típicamente 150 °C y produce hidrocarburos de peso molecular muy elevado. Los catalizadores de Ni presentan velocidades de metanación elevadas en todo el intervalo de temperaturas de reacción y forman carbonilos volátiles a elevada temperatura, por lo que se pierde fase activa con el tiempo de reacción. Los catalizadores versátiles para la conversión de mezclas H₂/CO en hidrocar-

buros deben reunir las siguientes características: (i), capacidad de formar carbonilos metálicos; (ii), actividad elevada en reacciones de hidrogenación, y (iii), las condiciones de operación del proceso FT no deben estar muy alejadas de aquellas bajo las cuales se producen carbonilos metálicos. La condición (iii) señala la importancia de los carbonilos superficiales de los metales catalíticos en el esquema de las reacciones implicadas en la síntesis FT.

Las metodologías y composiciones de los catalizadores FT han cambiado con el tiempo debido a que los objetivos de la síntesis también evolucionaron. Estos objetivos han pasado de la fabricación de gasolina y Diesel a la producción de ceras y compuestos químicos de alto valor añadido, como olefinas y alcoholes. La formación de cualquiera de estos productos viene dictada por la cinética de polimerización de las reacciones FT, por lo que la selectividad a un tipo de productos alcanza un valor limitado. Esto condiciona inevitablemente el acoplamiento de los procesos FT con otros procesos de conversión de productos.

2.1. Catalizadores de Cobalto

Los catalizadores de cobalto se han utilizado desde el descubrimiento de la síntesis FT. La composición varía notablemente y debe ajustarse para mantener una porosidad adecuada al mismo tiempo que se garantice una estabilidad mecánica y térmica durante su uso. Como ejemplo, se detalla la preparación del catalizador clásico (Co/Th/SiO₂) que se usó en planta industrial (Ruhchemie). El procedimiento consiste en precipitar en caliente una suspensión de los nitrato de Co y de Th y del kieselguhr con una disolución equimolar de NH₄OH. Este método proporciona una distribución homogénea de los componentes en el precipitado. El papel principal del kieselguhr (tierra de diátomeas, SiO₂) proporciona una distribución porosa adecuada en las etapas de secado y activación. Análogamente, el ThO₂ que se mantiene perfectamente mezclado

con el precursor de cobalto y que no se reduce en las condiciones de activación o de operación evita la cristalización del cobalto y mantiene un grado de dispersión elevado. Los catalizadores de cobalto actuales usados en la síntesis FT sustituyen el ThO₂ por otros óxidos tales como TiO₂, ZrO₂, CeO₂. Los procedimientos de preparación son muy variados, pero todos ellos se seleccionan con el objetivo principal de conseguir un elevado grado de dispersión de la fase de cobalto y que ésta se mantenga en las etapas de activación y uso en reacción.

Se han diseñado metodologías especiales de preparación de los catalizadores de cobalto para uso en reactores industriales. Particularmente, con el objetivo de minimizar las reacciones selectivas que ocurren en el interior de partículas grandes de catalizador, y necesariamente producen hidrocarburos de peso molecular elevado, se han diseñado estrategias para depositar las fases de cobalto en la periferia o en el borde de un sustrato poroso [13,14]. Los catalizadores de Co actuales para producción de Diesel se diseñan con el objetivo de maximizar la producción de ceras, las cuales se fraccionan selectivamente en una segunda etapa de hidrocrackeo para producir Diesel de alta calidad [15,16]. En general, los catalizadores de Co presenta la particularidad de readsorber las olefinas formadas en los centros metálicos incrementando la longitud de la cadena hidrocarbonada con la disminución consiguiente de las reacciones de hidrogenación e isomerización de doble enlace -C=C- [17,18].

2.2. Catalizadores de hierro

Los catalizadores de hierro promovidos con potasio se han utilizado ampliamente en la síntesis FT. Se suelen añadir algunos otros componentes para mejorar el comportamiento catalítico. Así, la incorporación de una pequeña cantidad de Cu al catalizador base mejora la reducibilidad del Fe. También se suelen incorporar otros aditivos como SiO₂ y Mn₂O₃ que tienen

como finalidad controlar la selectividad, y particularmente producir un rendimiento elevado a olefinas. La característica esencial de los catalizadores de Fe es que en la etapa de activación y uso en la mezcla H₂/CO forman carburos de Fe y carbono superficiales [26-29], aunque una parte del hierro permanece en la fase óxido o incluso en estado metálico.

Una de las direcciones seguidas con los catalizadores de hierro ha sido la producción de olefinas de bajo peso molecular en reactores de lecho fluidizado (proceso Sasol/Synthol). La característica esencial de esta aproximación consiste en operar a temperaturas suficientemente elevadas, típicamente 340 °C, para minimizar el crecimiento de la cadena y evitar la formación de hidrocarburos líquidos. Los catalizadores idóneos para este propósito presentan una baja porosidad y tamaño de poro muy reducido, propiedades conseguidas aplicando el método de fusión de magnetita (Fe₃O₄) y K₂CO₃. Otra opción explorada con los catalizadores de Fe consiste en obtener actividad elevada a baja temperatura de operación, con el objetivo de maximizar la producción de hidrocarburos líquidos. Para conseguir este objetivo, los catalizadores se preparan por precipitación del precursor nitrato en una suspensión de un soporte inorgánico (SiO₂, ZrO₂), que proporciona resistencia mecánica y un tamaño medio de poro suficientemente grande para facilitar la transferencia de materia en el líquido que llena los poros durante la operación en el reactor. Una característica importante de los catalizadores K/Fe es que presentan actividad importante en la reacción WGS (ver **Tabla 1**). Esta peculiaridad resulta favorable cuando se emplea un gas de síntesis rico en CO (H₂/CO ≈ 1).

2.3. Catalizadores de Rutenio

Los catalizadores de Ru son, sin duda, los más activos en la reacción FT, operan a temperaturas suficientemente bajas y producen hidrocarburos de elevado peso molecular [24]. Este tipo de sistemas no necesita el concurso de promotores

químicos o texturales, por lo que los mecanismos de reacción y las conclusiones derivadas de estos catalizadores son más simples que las obtenidas con otros catalizadores más complejos.

2. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

2.1. Distribución ASF

La distribución de n-parafinas se describe por la ecuación de Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$m_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (8)$$

donde el factor α , probabilidad de crecimiento, es independiente de n , y m_n es la fracción de un hidrocarburo con longitud de cadena n [2]. α viene dado por la relación: $\alpha = R_p / (R_p + R_t)$, donde R_p y R_t son las velocidades de propagación y de terminación, respectivamente. Los valores de α dependen de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador. α adopta los valores 0.50-0.70 para los catalizadores de Fe, 0.70-0.80 para los de Co y 0.85-0.95 para los de Ru [4]. La probabilidad de crecimiento de cadena (α) decrece con el aumento de la temperatura de reacción y también con el aumento de la relación molar H₂/CO en el reactor [4,25-28]. Una representación semi-logarítmica de la fracción molar frente al número de átomos de carbono en la cadena proporciona una línea recta, de cuya pendiente se obtiene la probabilidad α . En la práctica, se forma una mezcla multicomponente. Los productos principales son parafinas y olefinas, pero dependiendo de las condiciones de operación y de los sistemas catalíticos pueden obtenerse productos oxigenados (alcoholes, aldehídos, ésteres), hidrocarburos ramificados y β -olefinas. Por lo tanto, la ecuación original (8) puede modificarse para la descripción completa de la mezcla de productos FT. Se supone que todos los productos se forman a partir de un mismo intermedio superficial [29], y la fracción molar de un producto i (parafina, olefina, alcohol) con un número de átomos n se calcula mediante la ecuación:

$$\sum m_n^i = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (9)$$

En la ecuación (9) la probabilidad de crecimiento adopta, como en la distribución ASF simple la misma forma: $\alpha = k_p / (k_p + \sum k_t^i)$ donde k_p y k_t^i son las constantes específicas de velocidad de las reacciones de propagación y terminación del componente i . Puesto que α adopta el mismo valor para los diferentes tipos de productos, la representación semi-logarítmica de la fracción molar frente al número de átomos de carbono proporciona una familia de rectas paralelas, todas ellas con la misma probabilidad de crecimiento de cadena α . No obstante, muchas distribuciones muestran líneas de pendiente variable, por lo que se hace imperativo desarrollar un modelo más adecuado que pueda describir estas desviaciones de la distribución ASF simple.

2.2. Desviación de la distribución ASF simple

Las desviaciones de la distribución ASF son tantas que pueden considerarse más regla que excepción. Una característica esencial de la inmensa mayoría de los sistemas catalíticos y condiciones de reacción es la producción de cantidades elevadas de CH₄ [9,10,30]. Se ha puesto de relieve que la probabilidad de terminación a CH₄ resulta 5-20 veces superior que la probabilidad de terminación a parafinas anormalmente elevadas [31]. Una posible explicación de esta desviación es la participación de fenómenos de transferencia de calor y de materia en el interior de los poros del catalizador. Se ha documentado que las limitaciones difusionales tienen como resultado el aumento de producción del CH₄, que está favorecido termodinámicamente [4]. Además, como la reacción FT es fuertemente exotérmica, los puntos calientes que se desarrollan en el catalizador producen necesariamente una disminución del parámetro de crecimiento de cadena [4,26].

La distribución ASF con los sis-

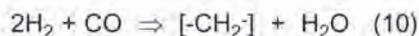
temas catalíticos típicos (Fe, Co y Ru) cambia como consecuencia de las reacciones secundarias. Estas reacciones secundarias tienen lugar en una mínima extensión sobre los catalizadores de Fe, con los que se obtienen rendimientos elevados a olefinas. El seguimiento de las reacciones secundarias se lleva a cabo usualmente introduciendo al reactor no solo la mezcla H₂/CO sino también olefinas. Casi todos los estudios muestran que la co-alimentación de olefinas va acompañada de reacciones de hidrogenación secundaria [17,32].

Se ha mencionado que las reacciones de hidrogenación secundarias son los procesos más importantes que definen la selectividad de los productos FT sobre catalizadores de Fe promovidos por uno de los siguientes elementos Ti, Cr, Mn, Zr y V [33]. La hidrogenación secundaria aumenta con el número de átomos de carbono como consecuencia del enlace de adsorción más fuerte con la superficie. Los resultados indican que los centros superficiales responsables del crecimiento de cadena producen preferentemente olefinas y, en una menor extensión, parafinas. Las olefinas producidas pueden hidrogenarse una vez que se readsorben sobre centros de hidrogenación, si bien las reacciones de craqueo de la propia olefina no parecen probables [34]. La readsorción o inserción de las olefinas alimentadas simultáneamente con la mezcla H₂/CO está ampliamente documentada [17,35-37]. La reacción de inserción de olefinas invierte el paso de terminación de cadena y produce un aumento de la probabilidad de crecimiento de cadena al mismo tiempo que decrece el contenido de olefinas en los productos. Se puso de relieve que la selectividad a hidrocarburos C₃₊ aumenta con la incorporación de etileno cuando se utiliza un catalizador K/Fe. Además, se observó que la incorporación de etileno y etanol a la alimentación tiene como consecuencia inmediata una disminución de la selectividad a CH₄ y un aumento de la relación olefina/parafina en las fracciones C₃ y C₄ [36]. El etano y el etanol

inhiben la reacción de hidrogenación de olefinas, pero no cambian la probabilidad de crecimiento (α) de la cadena de hidrocarburo.

3. CONSIDERACIONES SOBRE EL MECANISMO DE LA REACCIÓN

La historia del proceso FT es suficientemente larga, pero no se dispone de un conocimiento preciso del mecanismo de la reacción con el que se pueda predecir la formación de productos bajo un determinado tipo de condiciones experimentales. Ello se debe a que el proceso de convertir la mezcla de H₂ y CO en moléculas de parafinas de distinta longitud de cadena requiere un número elevado de reacciones con varios tipos de especies intermedias [38]. El proceso de crecimiento de cadena puede visualizarse de forma general como una secuencia repetida de reacciones en las que los átomos de H se enlazan a los de C y O, el enlace C=O se rompe y se forman nuevos enlaces C-C. La formación de un grupo -CH₂- conforme a la reacción:



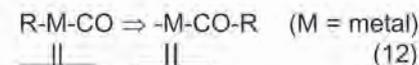
requiere una serie de reacciones acopladas, que se recopilan en la **Tabla 2**. Lo que resulta esencial dentro de este esquema simplificado es saber si el H se acopla a la molécula de CO antes de disociarse, produciendo intermedios oxigenados, o si se rompe el enlace C=O y se adiciona directamente el H al fragmento C. En principio, se supuso que el carbono carbídico podría hidrogenarse para dar directamente las especies [-CH₂-], las cuales

podrían experimentar reacciones subsiguientes de polimerización. Con la validez de esta hipótesis para los catalizadores de Fe, se debió descartar ya que los catalizadores de Co y Ru no forman carburos. Para soslayar esta dificultad, se avanzó la hipótesis de un mecanismo donde el hidrógeno se adiciona a CO adsorbido en forma molecular dando una especie oximetileno:



Esta hipótesis, aunque resultó intuitiva y simple, se desechó puesto que no se detecta este tipo de especies intermedias.

La experimentación en reactor de reciclo para optimizar la fracción de productos líquidos permitió observar un incremento en la selectividad a alcoholes y aldehídos a presión de operación elevada [39]. Para esta reacción se acuñó el término "síntesis oxo" y también "hidroformilación de olefinas" que tiene una gran importancia actual. El mecanismo de esta reacción se conoce con detalle en química de complejos organometálicos y es posible que se aplique también a la superficie de los catalizadores FT. El proceso de formación de un enlace C-C consistiría básicamente en la adición de CO seguido de la migración del grupo alquilo:



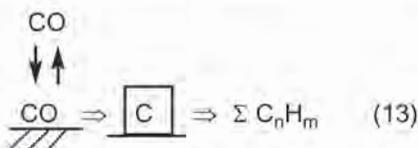
En la actualidad, la formación de enlaces C-C mediante inserción de fragmentos -CH₂- en la cadena se considera como la reacción principal de crecimiento de cadena, aunque el concepto esbozado en la ecuación (12) de inserción de carbonilo podría ser una posibilidad.

Los experimentos con trazadores isotópicos mostraron que la superficie de los catalizadores activos en reacciones FT contienen una monocapa de CO reversiblemente adsorbido [40,41], y que en el estado estacionario la mayor parte de los intermedios activos de carbono son

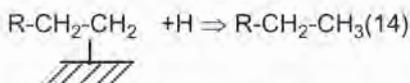
Tabla 2. Reacciones implicadas en la reacción FT

- (1) adsorción disociativa de 2 moléculas de H₂
- (2) adsorción molecular de CO
- (3) disociación de la molécula de CO adsorbida
- (4) transferencia de dos H para formar H₂O
- (5) desorción de la molécula H₂O
- (6) transferencia de 2 H al C adsorbido para formar CH₂
- (7) formación de un enlace C-C

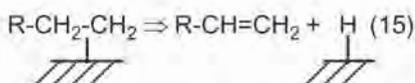
precursores monoméricos [41-43]. Por lo tanto, el flujo de carbono relevante a su tiempo de residencia en la superficie del catalizador puede representarse aproximadamente por el siguiente esquema:



en el que están implicados dos pasos esencialmente irreversibles sobre la superficie catalítica después de la adsorción de CO. En el primero, el CO adsorbido reacciona para formar una especie de carbono superficial, el monómero activo superficial precursor de todos los hidrocarburos. En el segundo paso, la especie de carbono superficial se convierte a productos mediante reacciones complejas, reducidas, por simplicidad, a una sola en el esquema (13). Los productos primarios de la reacción FT son preferentemente α -olefinas y n -parafinas. La reacción de formación de una n -parafina puede visualizarse en el esquema:



Se considera que la prolongación de cadena está favorecida frente a la terminación como consecuencia del "principio de inhibición selectiva" esbozado arriba. En términos de etapas de reacción, significa que la reacción de formación de parafinas (ecuación 14) está más inhibida que la formación de olefinas, tal como se representa en el esquema:



Una razón de la desorción de la parafina puede ser que esta reacción necesitaría un intermedio en cuyo estado de transición participaría un enlace π y σ sobre el mismo centro.

4. MEJORA DE LA SELECTIVIDAD

La revisión del cuerpo abundante de resultados cinéticos de la síntesis FT revela que se han producido

recientemente avances notables en el propio concepto de la reacción, en el conocimiento preciso de la influencia de las variables de operación sobre la distribución de productos y en la propia composición de la mezcla reactante. Todo ello ha tenido como consecuencia la mejora de la selectividad a un determinado tipo de productos. A continuación se revisan algunos de estos aspectos.

4.1. Síntesis FT en medios supercríticos

Como se ha señalado, la velocidad de las reacciones implicadas en la síntesis FT viene influida por limitaciones en el transporte de materia en el interior de los poros de los catalizadores sólidos. Esta dificultad queda minimizada notablemente cuando la reacción FT se realiza en medios supercríticos [44-46]. Las ventajas que ofrecen estos fluidos como medio de reacción en la síntesis FT son evidentes en cuanto que se aprovechan las propiedades de transporte de la fase gas, así como las características de solubilidad y capacidad calorífica de la fase líquida, en una configuración de reactor de lecho fijo [44]. Este nuevo concepto aplicado a la síntesis FT tiene dos connotaciones vitales para la economía de proceso: (i), la vida de los catalizadores se extiende ampliamente debido a que se suprime la desactivación de los catalizadores por taponamiento de los poros con ceras de elevado peso molecular; y (ii), se evita el proceso de filtración para separar las ceras.

El trabajo pionero en la síntesis FT se realizó en n -hexano en condiciones supercríticas ($P_c = 29.7$ bar, $T_c = 237.6$ °C) utilizando un catalizador de cobalto [45]. Los resultados obtenidos con esta nueva metodología revelaron una velocidad de reacción y selectividad a α -olefinas superiores a las obtenidas en un reactor de lecho fijo (gas-sólido) y en un reactor tanque agitado utilizando hexadecano como medio de reacción con el catalizador en suspensión. Análogamente, los catalizadores de Fe mostraron un comportamiento similar cuando el

medio supercrítico se consigue con nitrógeno o propano [46,47].

Se examinó el efecto del tamaño de poro de catalizadores de Ru soportados sobre la actividad y la selectividad a diferentes productos cuando la reacción se lleva a cabo en un fluido supercrítico [48]. El análisis detallado de los resultados experimentales indicó que un aumento del tamaño medio de poro del catalizador de 8 a 20 nm conlleva un aumento paralelo del factor de efectividad (η) de la reacción, aproximadamente en un factor 2-3, al mismo tiempo que la difusividad efectiva del CO y del H₂ aumentan en un factor 5-6. Cuando la síntesis FT se realiza en n -hexano supercrítico sobre un catalizador del tipo 100Fe/5.2Cu/3.7K/10.7Si, la velocidad de reacción aumenta con la presión en la región 35-55 bar y después prácticamente se nivela para presiones superiores [49]. Esta observación pone de relieve que el factor de efectividad mejora con el aumento de la presión ya que la temperatura de reacción se mantiene constante en este tipo de experimentos. El aumento del factor de efectividad de la reacción es consistente con la extracción de los hidrocarburos más pesados del interior de los poros del catalizador, que resulta más efectiva a presiones elevadas.

La interpretación de una mejor eficiencia catalítica por extracción de los hidrocarburos pesados formados en el interior de los poros cuando la reacción FT se realiza en un medio supercrítico viene apoyada por resultados complementarios de distribución de átomos de carbono y selectividades a α -olefinas. Se han publicado resultados de actividad de catalizadores de Fe, Co y Ru en la síntesis FT que ilustran una dependencia de la distribución de productos con el número de átomos de carbono de la cadena [50,51], tal como indica el aumento de la pendiente de la representación lineal de la distribución ASF de la ecuación (8). Madon e Iglesia [51] atribuyeron el aumento de los hidrocarburos de peso molecular más elevado a la readsorción de α -olefinas sobre la superficie del catalizador y el sub-

siguiente crecimiento de cadena. Intuitivamente, se supone que la extensión de la readsorción de las α -olefinas aumenta con el número de átomos de carbono de la cadena debido a la difusividad limitada de las moléculas de peso molecular elevado en el interior de los poros.

En un estudio reciente, se utilizó un reactor de lecho fijo y un catalizador de cobalto ($25\%Co/Al_2O_3$) para llevar a cabo la reacción FT bajo condiciones supercríticas en una mezcla de *n*-pentano/*n*-hexano [52]. En presencia del fluido supercrítico el contenido de parafinas disminuye mucho más con el aumento del número de átomos de carbono que en su ausencia. Por lo tanto, las difusividades de los hidrocarburos pueden ser mucho más altas en la presencia del fluido supercrítico. Esto tendría como resultado un tiempo de residencia más bajo en el interior de los poros del catalizador, y por tanto una disminución de la probabilidad de re-adsorción. Además, la relación olefina-parafina [O/(O+P)] resultó inversamente proporcional al tiempo de residencia. Así, cuando no se introduce el fluido supercrítico la relación O/(O+P) decrece a medida que aumenta el número de átomos de carbono debido a los tiempos de residencia más largos de los intermedios con elevado número de carbonos en la cadena. Con la incorporación del fluido supercrítico, por el contrario, se extrae el líquido que llena los poros del catalizador, que tiene como consecuencia una disminución del tiempo de residencia de los intermedios y un aumento de la relación O/(O+P) en función del número de carbonos relativo a la condición no-supercrítica.

Los resultados examinados en esta sección acerca del uso de fluidos supercríticos para realizar la síntesis FT proporcionan mejoras sustanciales en la productividad y en la vida de los sistemas catalíticos. Los fluidos supercríticos eliminan las resistencias de transferencia de materia en la interfase gas-líquido. Estos fluidos solubilizan el sustrato orgánico y el H_2 en un disolvente lo que permite realizar la reacción

catalizada en dos fases, en un reactor de lecho fijo con velocidad de reacción elevada, control preciso de la temperatura de operación y fácil separación de los productos de reacción. Otra mejora aportada por los fluidos supercríticos es la extracción de los hidrocarburos pesados (ceras) y su transporte desde los poros del catalizador por el fluido supercrítico. Estudios muy recientes han puesto de relieve que el factor de efectividad y las selectividades a α -olefinas aumentan fuertemente en los catalizadores de Fe bajo las condiciones supercríticas. Estos resultados se manifiestan en la distribución de productos ASF que exhibe un solo tramo lineal cuando la obtenida en condiciones estándar presenta tramos de pendiente variable. Dadas las implicaciones que tienen estos avances recientes en la tecnología FT, cabe esperar que tengan un impacto fuerte sobre la economía de proceso y que experimenten una implantación comercial en el próximo futuro.

4.2. Influencia del vapor de agua en la selectividad

Tal como se indica en las reacciones principales implicadas en la síntesis FT (Tabla 1), se producen cantidades importantes de agua durante la formación de parafinas y olefinas. El vapor de agua se consideró, en general, que ejerce una influencia negativa sobre la velocidad de reacción y más específicamente sobre los catalizadores de hierro [2-4,10]. Este efecto queda perfectamente reflejado en las ecuaciones cinéticas que describen la velocidad de transformación del CO en función de las presiones parciales de reactantes y productos [10,17]. Sin embargo, los catalizadores de Co y Ru mostraron frecuentemente que la actividad aumenta y la selectividad a productos de alto peso molecular mejora en presencia de vapor de agua.

En catalizadores de Co se observaron cambios reversibles e irreversibles sobre la síntesis FT inducidos por la presencia de vapor de agua. Los cambios reversibles incluyen disminución de la

metanación, formación de mayor cantidad de olefinas para un átomo de carbono dado y un aumento del peso molecular de los productos [53-55]. El efecto inducido del agua sobre la selectividad se atribuyó a la supresión de la actividad hidrogenante de la superficie catalítica, presumiblemente por adsorción competitiva [56]. Los efectos irreversibles de la presión de agua en los catalizadores de Co implican una pérdida de actividad y se han explicado siguiendo argumentaciones muy diferentes, tales como reoxidación del Co metálico [56-58], interacciones entre Co y el soporte [56,58] y disminución de centros activos [56]. Se debe reseñar en hecho de que los estudios isotópicos acerca del efecto del agua en la síntesis FT se realizaron sobre catalizadores después de la exposición a vapor de agua. Más preciso es un estudio reciente de los estados transitorios isotópicos ^{12}CO - ^{13}C en el estado estacionario [59], llevado a cabo con el fin de evaluar el efecto del vapor de agua sobre la cantidad y la reactividad del carbono intermedio (reacción 13) implicado en la reacción FT sobre catalizadores máscicos y soportados de Co. La conclusión más importante de este análisis fue que el agua incrementa la cantidad de carbono superficial, presente como especie monomérica. Este aumento de la concentración de carbono monomérico tiene su origen en el aumento de la velocidad de la reacción de disociación de la molécula CO, aún sin detectar un aumento en la velocidad de formación de productos. En cambio, esta especie monomérica tiene una consecuencia directa sobre la caída de la selectividad a CH_4 y la mejora de la selectividad a productos pesados.

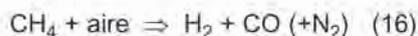
El efecto del vapor de agua sobre los catalizadores de Ru es muy similar al observado con los catalizadores de Co. La mayor parte de los resultados relacionados con la selectividad a productos en el curso de la reacción FT sobre catalizadores de Ru indica que las distribuciones ASF son típicas bajo condiciones de operación moderadas (5-20 bar, 200-250 °C).

Mediante una técnica de co-alimentación de pulsos de agua y la mezcla H₂/CO sobre un catalizador de Ru [60] se estableció que la presencia de agua promueve el crecimiento de cadena y también que el agua participa en el mecanismo de la reacción FT. En lo que respecta a la conexión entre las reacciones de las olefinas secundarias y su posible impacto sobre la distribución de productos totales, los catalizadores de Ru y de Co tienen un comportamiento mecanístico muy similar [17]. Este incluye el efecto importante del agua sobre la extensión y la selectividad de las reacciones de olefinas secundarias. La incorporación de agua durante la reacción FT, realizada con un catalizador de Ru en un reactor continuo tipo tanque agitado, produjo un aumento notable de las velocidades de formación de productos y cambios sustanciales en las selectividades, en particular selectividad baja a CH₄ y selectividades más elevadas hacia productos de cadena larga [61]. El incremento de la presión parcial de agua tuvo como consecuencia inmediata el desplazamiento de la distribución ASF característica, con sus desviaciones debidas a la reinserción de olefinas, hacia distribuciones mucho más estrechas. Para explicar esta peculiaridad, se propuso una ruta de formación de productos considerando la combinación de cadenas alquílicas adyacentes para formar parafinas. Un incentivo importante que se deriva de este estudio es que la distribución ASF resulta muy estrecha por lo que puede resultar de interés en el futuro para orientar la reacción FT hacia la producción de un tipo de compuesto bien definido y con eficiencia elevada.

4.3. Síntesis FT con mezclas N₂/H₂/CO

Una dirección muy atractiva que se considera en la tecnología FT actual es la transformación del gas natural en hidrocarburos líquidos en el mismo emplazamiento donde se encuentra el yacimiento de gas. De esta forma se evita el transporte, que representa una barrera impor-

tante en su utilización. A esta ventaja se debe añadir otro factor muy favorable, como es el uso de un gas de síntesis diluido en nitrógeno (hasta 50% en volumen) para realizar la síntesis FT. Se ha puesto de relieve que la mezcla H₂/CO producida por oxidación parcial del gas natural con aire en vez de con vapor de agua, elimina los costes de planta en cuanto que no se hace necesaria la instalación de una planta de O₂, ni tampoco se requieren las etapas de reciclo y compresión de gases. La etapa de producción de gas de síntesis con aire es un proceso sencillo que opera en condiciones exotérmicas:

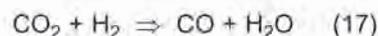


Para el desarrollo de esta nueva tecnología FT (proceso Syntroleum) se estudió en detalle la cinética de la síntesis FT sobre catalizadores de Fe [62] y se concluyó que el nitrógeno solamente actúa como diluyente de la mezcla H₂/CO y, por tanto, no tiene influencia sobre la cinética de la reacción si las presiones parciales del H₂ y del CO se mantienen constantes. El diseño de un reactor multitubular para este proceso mostró que la velocidad de producción de hidrocarburos Diesel y ceras es unas tres veces superior si se utiliza la mezcla N₂/H₂/CO en vez de la convencional H₂/CO. Aún con todas estas ventajas, se debe explorar esta tecnología FT emergente con más detalle con el objetivo de hacer atractiva la síntesis de hidrocarburos limpios.

4.4. Síntesis FT con mezclas ricas en CO₂

Otra alternativa muy atractiva desde el punto de vista económico es utilizar un gas de síntesis rico en CO₂ para realizar la síntesis. Esto solamente resulta factible si se dispone de sistemas catalíticos que sean capaces de convertir con una velocidad elevada el CO₂ en CO bajo las condiciones de reacción que requiere el proceso FT. Se ha demostrado que los catalizadores de Fe son capaces de realizar la reacción inversa del gas de agua

(reacción inversa de la reacción (3) en la Tabla 1) de forma eficiente:



Puesto que la reacción (17) genera agua, los catalizadores deben ser resistentes a la desactivación por vapor de agua. Estudios puntuales demostraron que algunos catalizadores de Fe ofrecen esta particularidad, al mismo tiempo que presentan la característica de ser activos en la reacción FT. Dadas las connotaciones que tiene este nuevo concepto dentro del esquema general de la síntesis FT, se requieren análisis más profundos de la cinética de las reacciones y del diseño del reactor con el objetivo de ofrecer otra alternativa más económica al proceso FT clásico.

5. CONCLUSIONES

Esta contribución presenta de forma muy simplificada algunos progresos de la síntesis de hidrocarburos limpios mediante la tecnología FT. Aún en su forma condensada, queda patente el hecho de que se trata de un proceso extraordinariamente complejo, que ha ido experimentado progresos notables a lo largo de sus 70 años de vigencia. Ofrece también al lector algunas tendencias de los desarrollos recientes, y que abarcan numerosas áreas perfectamente interrelacionadas tales como química, ingeniería y catálisis, y muestra algunas áreas prometedoras donde los desarrollos solamente se encuentran en su primera fase. Particularmente, la operación FT con fluidos supercríticos, el efecto positivo de la co-alimentación de agua, y la utilización de un gas de síntesis diluido con nitrógeno o dióxido de carbono son algunos de los nichos en los que la tecnología FT empieza a reportar mejoras sustanciales.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el soporte del MCYT (Proyecto MAT2001-2215-C03-01 y de la Unión Europea (Proyecto NNE5-2001-00060).

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Fischer y H. Tropsch, *Brennstoff. Chem.* **7**, 97 (1926).
- [2] R.B. Anderson, *Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956, Vol. 4.
- [3] A.T. Bell, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **23**, 203 (1981).
- [4] M.E. Dry, *J. Mol. Catal.* **17**, 133 (1982).
- [5] J.H. Gregor, *Catal. Lett.* **7**, 317 (1990).
- [6] J.L.G. Fierro, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34**, 321 (1992).
- [7] J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* **22**, 67 (1993).
- [8] J.M. Fox III, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**, 169 (1993).
- [9] H. Schulz, *Appl. Catal. A: General* **186**, 3 (1999).
- [10] G.P. van der Laan y A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41**, 255 (1999).
- [11] H. Pichler y H. Buffleb, *Brennstoff. Chem.* **21**, 273 (1940).
- [12] F. Fischer y K. Meyer, *Brennstoff. Chem.* **12**, 225 (1931).
- [13] E. Iglesia, S.I. Soled, J.E. Baumgartner y S.C. Reyes, *Top. Catal.* **2**, 17 (1995).
- [14] B. Eisenberg, R.A. Fiato, C.H. Mauldin, G.R. Say y R.L. Soled, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119**, 943 (1999).
- [15] M.J. van der Burgt, C.J. van Leeuwen, J.J. del'Amico y S.T. Sie, en *Methane Conversion (D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F. Howe y S. Yurchak, Eds.)*, Elsevier Science Publishers, New York, 1988, p. 473.
- [16] S.T. Sie, M.M.G. Senden y H.M.H. van Wechum, *Catal. Today* **8**, 371 (1991).
- [17] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon y S.L. Soled, *Adv. Catal. (E.E. Eley, H. Pines y P.B. Weisz, Eds.)*, Academic Press, New York, 1993, Vol. 39, p. 221.
- [18] H. Schulz y M. Claeys, *Appl. Catal. A: General* **186**, 91 (1999).
- [19] K.R.P.M. Rao, F.E. Huggins, V. Mahajan, G.P. Huffman, V.U.S. Rao, B.L. Bhatt, D.B. Bukur, B.H. Davis y R.J. O'Brien, *Top. Catal.* **2**, 71 (1995).
- [20] D.B. Bukur, M. Koranne, X. Lang, K.R.P.M. Rao y G.P. Huffman, *Appl. Catal. A: General* **126**, 85 (1995).
- [21] K.R.P.M. Rao, F.E. Huggins, G.P. Huffman, R.J. Gormley, R.J. O'Brien y B.H. Davis, *Energy Fuels* **10**, 546 (1996).
- [22] H.B. Zhang y G.L. Schrader, *J. Catal.* **95**, 325 (1985).
- [23] M.D. Schroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Kölher, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault y A.K. Datye, *J. Catal.* **156**, 1185 (1995).
- [24] M.A. Vannice, *J. Catal.* **37**, 462 (1975).
- [25] R.C. Everson, E.T. Woodburn y A.R.M. Kirk, *J. Catal.* **53**, 186 (1978).
- [26] R.A. Dictor y A.T. Bell, *J. Catal.* **97**, 121 (1986).
- [27] T.J. Donnelly y C.N. Satterfield, *Appl. Catal. A: General* **52**, 93 (1989).
- [28] E.S. Lox y G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 61 (1993).
- [29] L.S. Glebov y G.A. Kliger, *Russ. Chem. Rev.* **63**, 185 (1994).
- [30] B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **30**, 629 (1988).
- [31] B. Sarup y B.W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.* **66**, 831 (1988).
- [32] H. Schulz, E. van Steen y M. Claeys, *Top. Catal.* **2**, 223 (1995).
- [33] H. Schulz y H. Gökcebay, en *Catalysis of Organic Reactions (J.R. Kosak, Ed.)*, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 153.
- [34] D.J. Dwyer y G.A. Somorjai, *J. Catal.* **56**, 249 (1979).
- [35] D.S. Jordan y A.T. Bell, *J. Catal.* **108**, 63 (1987).
- [36] R.T. Hanlon y C.N. Satterfield, *Energy Fuels* **2**, 196 (1988).
- [37] L.M. Tau, A. Dabbagh y B.H. Davis, *Energy Fuels* **4**, 94 (1990).
- [38] C.K. Rofer de Porter, *Chem. Rev.* **81**, 447 (1981).
- [39] G. Roelen, *Patente alemana* 849.548 (1938).
- [40] P. Biloen, J.N. Helle, F.G.A. van den Berg y W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **81**, 450 (1983).
- [41] C.A. Mims y L.E. McCandish, *J. Phys. Chem.* **91**, 929 (1987).
- [42] H.A.J. van Dijk, J.H.B.J. Hoebink y J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1211 (2001).
- [43] A. Baiker, *Chem. Rev.* **99**, 453 (1999).
- [44] K. Yokoya y K. Fujimoto, *Fuel* **68**, 255 (1989).
- [45] X. Lang, A. Akgerman y D.B. Bukur, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 72 (1995).
- [46] D.J. Bosniak y B. Subramaniam, *AIChE J.* **44**, 1889 (1998).
- [47] D.B. Bukur, X. Lang, A. Akgerman y Z. Feng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2580 (1997).
- [48] L. Fan, K. Yokoya y K. Fujimoto, *AIChE J.* **38**, 1639 (1992).
- [49] B. Subramaniam, *Appl. Catal. A: General* **212**, 199 (2001).
- [50] E. Iglesia, S.C. Reyes y R. Madon, *J. Catal.* **129**, 238 (1991).
- [51] R. Madon y E. Iglesia, *J. Catal.* **139**, 576 (1993).
- [52] G. Jacobs, K. Chaudhari, D. Sparks, Y. Zhang, B. Shi, R. Spicer, T.K. Das, J. Li y B.H. Davis, *Fuel* **82**, 1251 (2003).
- [53] H.P. Withers, K.F. Eliezer y J.W. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1807 (1990).
- [54] H. Schulz, E. van Steen y M. Claeys, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **81**, 455 (1994).
- [55] E. Iglesia, *Appl. Catal. A: General* **161**, 59 (1997).
- [56] A.M. Hilmen, O.A. Lindbag, E. Bergen, D. Schanke, S. Eri y A. Holmen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **136**, 295 (2001).
- [57] M. Rothaemel, K.F. Hanssen, E.A. Blekkan, D. Schanke y A. Holmen, *Catal. Today* **38**, 79 (1997).
- [58] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas y A.M. van der Kraan, *Catal. Today* **58**, 321 (2000).
- [59] C.J. Bertole, C.A. Mims y G. Kiss, *J. Catal.* **210**, 84 (2002).
- [60] H.H. Nijs y P.A. Jacobs, *J. Catal.* **66**, 401 (1980).
- [61] M. Claeys y E. van Steen, *Catal. Today* **71**, 419 (2002).
- [62] A. Jess, R. Popp y K. Hedden, *Appl. Catal. A: General* **186**, 321 (1999).