



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**MODELO CINÉTICO DE TIPO “EVENTO SIMPLE”
PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH SOBRE
CATALIZADORES DE COBALTO**

**TESIS presentada por:
I.Q. LUIS ALBERTO DÍAZ TRUJILLO**

**Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: DR. RAFAEL MAYA YESCAS

Co-asesor: DRA. GLADYS JÍMENEZ GARCÍA

**MODELO CINÉTICO DE TIPO “EVENTO SIMPLE”
PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH SOBRE
CATALIZADORES DE COBALTO**

Desarrollada por: Luis Alberto Díaz Trujillo

Director: Rafael Maya Yescas

Co-Asesora: Gladys Jiménez García

RESUMEN

Se desarrolló un modelo cinético para la síntesis Fischer-Tropsch (SFT), sobre catalizadores en base Cobalto. Este modelo se desarrolla a partir de analizar el mecanismo de activación del monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador, para después continuar con la formación de metano, etano y el crecimiento de cadena consecuente; únicamente se considera la formación de alcanos y 1-alquenos como productos, debido a la selectividad exhibida por el Cobalto. Las velocidades de reacción se describen a partir de expresiones de tipo Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW), las etapas de superficie fueron propuestas en consecuencia a las velocidades de reacción observadas y reportadas en la literatura. La síntesis de hidrocarburos fue simulada en el intervalo de número de carbonos C_1 - C_2 , y después se introduce el concepto de “evento simple” para explicar el crecimiento de hidrocarburos en el intervalo C_3 - C_{17} , al describir un conjunto de etapas elementales similares para cada reacción y tomando en cuenta la estereoquímica de las moléculas sobre la superficie catalítica. El proceso se lleva a cabo en un reactor tipo PFR (*Plug Flow Reactor*). La consistencia termodinámica se desarrolló a partir del equilibrio químico sobre las reacciones que ocurren durante la SFT.

Palabras clave: *Micro-cinética, Termodinámica, Fischer-Tropsch, Simulación rigurosa, Evento simple, Reactor de Lecho Fijo.*

**“SINGLE EVENT” KINETIC-TYPE MODEL
FOR FISCHER TROPSCH SYNTHESIS ON
COBALT BASED CATALYSTS**

Developed by: Luis Alberto Díaz Trujillo

Director: Rafael Maya Yescas

Co-Advisor: Gladys Jiménez García

ABSTRACT

A kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) on cobalt based catalysts was developed. The model starts analysing the activation mechanism for the carbon monoxide on the catalyst surface, and then continues with formation of methane, ethane and the consequent chain growth; exclusive formation of alkanes and 1-alkenes is considered, because of the selectivity exhibited by the cobalt. Reaction kinetic rates are described by expressions of Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW) type; surface steps were proposed as consequence of the observed reaction rates observed and proposed by previous literature. Hydrocarbon synthesis was described in the interval C₁-C₂, the “single event” concept and stereochemistry of molecules over catalytic surface was used to explain chain growth in the interval C₃-C₁₇. The process takes place in a plug flow reactor (PFR). Thermodynamic consistence was established by chemical equilibrium of the reactions that take place in FTS.

Key words: *Micro-kinetics, Thermodynamics, Fischer-Tropsch, Rigorous simulation, Single event, Plug flow reactor.*

DEDICATORIA

A mis papás Fernando Díaz Herrera y Melanie Trujillo Reyes, cuyo esfuerzo se ve reflejado en cada meta que cumplimos sus hijos, no hay palabra o acto que reflejen todo su apoyo y confianza.

A mis hermanas María Fernanda y Jessica Paulina, quienes han sabido ser un apoyo y motivación para realizar correctamente cada meta.

A mi novia Sofi, quien con su amor, apoyo y comprensión ha hecho que realice el mayor esfuerzo en cada una de las metas y objetivos que tengo en mente.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme concluir una etapa más en mi vida.

A mis papás Fernando y Melanie por haberme enseñado que con esfuerzo, trabajo y constancia todo se consigue, por haberme proporcionado la mejor educación y lecciones de vida, por cada día hacerme ver la vida de una forma diferente y confiar en mis decisiones.

A mis hermanas Marifer y Pau; y demás familia en general por el apoyo, cariño y consejos, los cuales me hicieron saber que siempre hay alguien con quien puedo contar. Por ser mi motivación y ejemplo de vida, por enseñarme que el trabajo y la perseverancia rinden frutos.

Al Dr. Rafael Maya Yescas y a la Dra. Gladys Jiménez García por su confianza, paciencia y enseñanzas compartidas, además del tiempo dedicado.

Al Dr. Horacio González Rodríguez, al Dr. Fabricio Nápoles Rivera y al Dr. Héctor Hernández Escoto por sus consejos y aportaciones para realizar un mejor trabajo.

A la UMSNH por ser parte de ella, y haberme abierto las puertas de su seno científico para poder estudiar esta Maestría, **y a sus profesores** por haberme mostrado las herramientas para el cumplimiento de esta tesis.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado a través de la beca 330340 para la realización de estos estudios.

A todos los que me apoyaron para escribir, ¡y concluir!, esta Tesis.

CONTENIDO

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTOS	V
CONTENIDO.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
NOMENCLATURA	X
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	2
1.2 Antecedentes	3
1.3 Justificación	9
1.4 Planteamiento del problema	9
1.5 Hipótesis	9
1.6 Objetivo General	10
1.7 Objetivos Particulares	10
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	11
2.1 Reacciones Independientes.....	12
2.2 Reacciones catalíticas heterogéneas.....	13
2.3 Mecanismos de reacción	14
2.3.1 Cinéticas tipo LHHW	15
2.3.2 Modelo cinético del estado estacionario de especies intermedias.....	17
2.3.3 Cinética del “evento simple”	19
2.4 Números de simetría globales en hidrocarburos.....	21
2.5 Tipos de reactores en la síntesis Fischer-Tropsch.....	22
2.5.1 Reactor de platos paralelos	22
2.5.2 Reactores tubulares de lecho empacado.....	23
2.5.3 Reactores de burbujeo.....	24
2.5.4 Reactor de micro canales	25

2.6 Catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch	26
2.6.1. Dispersión de la fase activa	27
2.6.2. Pretratamientos al catalizador	28
2.7 Mecanismos de reacción de la síntesis Fischer-Tropsch.....	29
2.7.1 Mecanismo del Carburo.....	29
2.7.2 Mecanismo enólico	30
2.7.3 Mecanismo de inserción de CO.....	31
2.8 Modelo de distribución Anderson-Shulz-Flory (ASF) en la síntesis Fischer-Tropsch	31
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	35
3.1 Determinación de las rutas de activación.....	36
3.2 Reacciones involucradas en la Síntesis Fischer-Tropsch	37
3.3 Sitios Activos en el catalizador.....	37
3.4 Desarrollo del modelo cinético	38
3.5 Simulación	44
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	48
4.1 Rutas de activación.....	49
4.2 Número de eventos simples.....	50
4.3 Distribución de productos.....	52
4.4 Comparación entre resultados experimentales y calculados	57
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	59
CAPITULO 6. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS.....	61
BIBLIOGRAFÍA	63
ANEXOS	69
ANEXO A. Desarrollo completo del modelo cinético para la SFT	70
ANEXO B. Cálculo de los números de simetría de algunos hidrocarburos.....	75
ANEXO C. Representación booleana de las moléculas involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch.	78

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Etiquetas estandarizadas para vectores auxiliares para la síntesis Fischer-Tropsch.	9
Tabla 2.1. Precios relativos de metales (Junio 2016). Fuente: Investmentmine.	26
Tabla 2.2. Resumen de modificaciones orgánicas sobre los catalizadores de cobalto.	28
Tabla 3.1. Reacciones de la síntesis Fischer-Tropsch. * Sitio activo metálico, <u>M</u> sitio activo por la generación de carburos, <u>Q</u> Sitio activo por oxidación.	37
Tabla 3.2. Etapas elementales del mecanismo de reacción para la síntesis Fischer-Tropsch, utilizando un catalizador basado en cobalto. * Sitio activo, ^{PC} Paso controlante.	39
Tabla 3.3. Velocidades netas de reacción basadas en la estequiometría y en las cinéticas LHHW en función de los sitios libres y especies intermediarias y evento simple.	40
Tabla 3.4. Fracciones de sitios θ_i ocupados en el catalizador de las especies involucradas en el mecanismo de reacción en función de P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2O} y el parámetro de distribución α_i .	43
Tabla 3.5. Entalpías de reacción ΔH_i y energías de activación E_{ai} para las etapas de reacción de la síntesis Fischer-Tropsch.	45
Tabla 3.6. Velocidades netas de reacción basadas en la estequiometría y en las cinéticas LHHW y evento simple finales en función de parámetros conocidos.	46
Tabla 4.1. Número de eventos simples calculados para las 1-Olefinas a partir de los números de simetría de la molécula.	50
Tabla 4.2. Parámetros cinéticos. Factor de frecuencia A_i , Entalpia de reacción ΔH_i y Energía de activación E_{ai} para cada etapa de reacción de la SFT.	52

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Mecanismos de reacción propuestos por Lox y Froment para la síntesis Fischer-Tropsch.	5
Figura 1.2. Mecanismos utilizados por Todici para describir la síntesis Fischer-Tropsch.	7
Figura 1.3. Representación Booleana de una matriz que representa una molécula de butilo adsorbida al catalizador.	8
Figura 2.1. Representación de los pasos involucrados de una reacción heterogénea.	13
Figura 2.2. Reactor de platos paralelos.	22
Figura 2.3. Estructura y partes diferentes de un reactor de lecho empacado.	23
Figura 2.4. Reactor tubular simple.	24
Figura 2.5. Esquema de reactores usados comercialmente para la síntesis Fischer-Tropsch.	25
Figura 2.6. Esquema de un módulo de reacción de micro canal.	25
Figura 2.7. Representación esquemática del mecanismo del carburo.	30
Figura 2.8. Representación esquemática del mecanismo enólico.	30
Figura 2.9. Representación esquemática del mecanismo de inserción de CO.	31
Figura 2.10. Ilustración de un modelo básico de crecimiento terminación de cadena.	32
Figura 2.11. Distribución ASF ideal.	33
Figura 2.12. Desviaciones típicas de la distribución ASF, ideal y modificada.	34
Figura 3.1. Rutas de activación propuestas para catalizadores de Fe y Co.	36
Figura 3.2. Números de simetría global.	42
Figura 4.1. Energía de activación de las rutas de activación del CO.	49
Figura 4.2. Energía de activación para la ruta de activación por inserción del CO para el Cobalto.	50
Figura 4.3. Comportamiento del número de eventos simples para las para las 1-Olefinas.	51
Figura 4.4. Distribución de productos calculada.	53
Figura 4.5. Relación calculada de 1olefinas/n-parafinas.	54
Figura 4.6. Probabilidad de crecimiento de cadena en la SFT.	55
Figura 4.7. Porcentaje de sitios ocupados por las especies adsorbidas en el catalizador al inicio y final de la reacción.	55
Figura 4.8. Fracción de sitios de especies intermediarias calculadas sobre el catalizador de cobalto.	56
Figura 4.9. A) Conversión de CO. B) Fracción mol de metano	57
Figura 4.10. Comparación de fracciones mol experimentales y calculadas	58

NOMENCLATURA

ΔH_i	Entalpia de la i -ésima etapa de reacción elemental, kJ/mol
ΔS_i	Entropía de la i -ésima etapa de reacción elemental, kJ/mol-K
A_i	Factor de frecuencia de la i -ésima etapa elemental de reacción
E_i	Energía de activación de la i -ésima etapa de reacción elemental, kJ/mol
F_T	Flujo molar total, mol/h
F_i	Flujo molar de la i -ésima especie, mol/h
K_i	Constante de equilibrio para la i -ésima etapa elemental de reacción
P_0	Presión total, MPa
P_i	Presión parcial de la i -ésima especie, MPa
R_i	i -ésima velocidad de reacción neta, mol/g _{cat} -h
W_{cat}	Peso de catalizador, g _{cat}
X_{CO}	Conversión de CO
k_i	Constante de velocidad de la i -ésima reacción
n_e	Número de eventos simples
ASF	Anderson-Schulz-Flory
DFT	"Density functional theory"
SFT	Síntesis Fischer-Tropsch
H ₂ /CO	Relación de alimentación de gas de síntesis, mol/mol
SEMK	"single-event microkinetics"
UBI-QEP	"unity bond index-quadratic exponential potential"
T	Temperatura, K o ° C
$WHSV$	"weight hourly space velocity", NL/g _{cat} -h
r_i	Velocidad de la i -ésima reacción elemental
Constantes	
k_B	Constante de Boltzmann, $1.3806503 \times 10^{-23}$ m ² -kg/s-K
h	Constante de Plank, 6.626068×10^{-34} m ² -kg/s
R	Constante universal de los gases, 8.3144 J/mol-K
Símbolos Griegos	
α	Probabilidad de crecimiento de cadena
$\sigma_{gl,r}$	Número global de simetría de los reactivos
$\sigma_{gl,\neq}$	Número global de simetría del estado de transición
θ_L	Fracción de sitios vacantes en el catalizador
Subíndices y superíndices	
\sim	Evento simple
\neq	Estado de transición
0	Estado estándar o condición inicial
E	Etano o Etileno
M	Metano
n	Número de carbonos
o	1-olefina
p	n-parafina o producto

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La necesidad de formas alternas de energía ha dado cabida a nuevas investigaciones en el desarrollo de mecanismos para la obtención de combustibles que sean factibles ambientalmente y económicamente. El tipo principal de energía usada en el mundo es la electricidad, la cual es generada a partir de ciclos de potencia de vapor. Estos ciclos requieren una fuente generadora de calor para poder producirlo, esta fuente se obtiene principalmente de combustibles fósiles.

Los combustibles fósiles son una mezcla de hidrocarburos formados naturalmente hace miles de millones de años. Pero estos combustibles no son renovables, esto implica que tarde o temprano se agotarán. Para solucionar este problema, o bien se usan fuentes alternativas de energía como la solar, eólica, nuclear, o se busca un método para sintetizar los combustibles de forma limpia y económica.

La Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso muy importante en la producción de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis. La aplicación de este proceso puede jugar un rol muy importante en el sostenimiento del consumo de combustibles, en una época en la cual la principal fuente de obtención es a partir de fuentes fósiles de carbono. Las principales ventajas de este proceso son ausencia de compuestos sulfurados y nitrogenados, y bajo contenido de aromáticos en el producto final (*Lozano-Blanco y col., 2008*). Por eso es muy importante renovar el interés hacia esta tecnología.

La historia de este proceso es suficientemente larga, pero no se dispone de un conocimiento preciso del mecanismo de la reacción, con el cual se pueda predecir la formación de productos bajo un determinado tipo de condiciones experimentales. Este tipo de síntesis conlleva a la generación de sistemas de reacción múltiples que a su vez generan gran cantidad de productos (parafinas, olefinas, etc.).

Los principales catalizadores usados durante este proceso son los basados en hierro y cobalto, principalmente. Sin embargo, los catalizadores basados sobre cobalto han sido ampliamente estudiados para la SFT debido a su alta actividad y buena selectividad hacia productos de más de cinco carbonos comparados a los de hierro que se usan comercialmente (*Davis y Ocelli, 2010*).

El incremento de la capacidad computacional y el mejor entendimiento de principios fundamentales en química heterogénea y órgano-metálica, han inspirado la construcción de modelos micro-cinéticos para catálisis metálica (*Dumesic, 1993 y Klinke, 1999*). Estos modelos se han desarrollado a partir de distintos enfoques, desde usar principios de catálisis heterogénea como las cinéticas de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, del estado estacionario de especies intermedias, hasta cinéticas de tipo “evento simple” que se desarrolla a partir de los avances en la química cuántica.

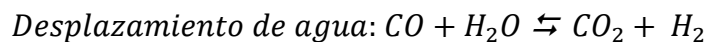
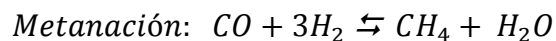
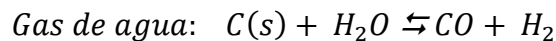
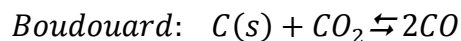
La micro-cinética del evento simple (*SEMK, del inglés Single-Event Micro-Kinetics*) es aplicada particularmente a redes de reacción, en las cuales existen gran variedad de reacciones que pueden ser agrupada en familias homologas con características similares tal y como ocurre en la SFT (Lozano-Blanco, 2009). Si este método es bien utilizado, puede conducir a mecanismos de reacción simples. El desarrollo de las etapas elementales de reacción se apoya en el uso de algebra lineal booleana cuando las reacciones involucran demasiadas etapas. En la actualidad con el desarrollo de nuevos softwares y el avance tecnológico, se hace posible detallar de mejor manera estos mecanismos. Esta teoría fue principalmente desarrollada para craqueo térmico donde se involucran etapas de reacción con radicales químicos y la generación de una gran cantidad de productos hace factible el uso de esta teoría (*Vynckier y col., 1991*), pero en los últimos años también se ha desarrollado para catálisis ácida y procesos que usan catalizadores metálicos.

La actual demanda a los mecanismos de reacción, es que sean capaces de desarrollar modelos que permitan predecir consecuencias de cambios significativos en las condiciones de operación de los procesos. Los modelos basados en el concepto del “evento simple”, a diferencia de otros, permiten predicciones detalladas de la composición y por ende también del rendimiento del reactor. Lo anterior hace que sea muy atractivo desarrollar modelos de este tipo.

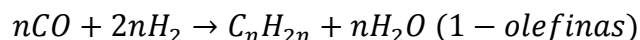
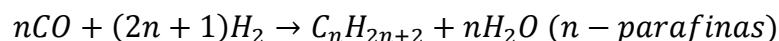
1.2 Antecedentes

La síntesis Fischer-Tropsch, conocido también como licuefacción indirecta del carbón, fue desarrollado por los químicos alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch entre 1920 y 1925, en el Instituto de Investigación del Carbón en Mülheim an der Ruhr (Alemania).

El proceso implica la gasificación previa del carbón por oxidación parcial utilizando oxígeno como oxidante y vapor de agua como moderador a altas temperaturas (alrededor de 1100 K), así se obtiene una mezcla de H₂ y CO (gas de síntesis) de fácil separación de las partículas sólidas y gases ácidos. La relación molar del gas de síntesis está determinada por las proporciones de oxidante y moderador utilizadas. La posibilidad de utilizar mezclas de carbón y biomasa residual o residuos de carácter orgánico, como fuente de carbono, permite desarrollar procesos de carácter cada vez más neutro respecto al CO₂ atmosférico, al mismo tiempo que no compite con la alimentación. Las reacciones en el proceso de gasificación son:



En una segunda etapa el gas de síntesis se transforma mediante un proceso catalítico, Co o Fe principalmente, a temperaturas de 450-650 K, presiones entre 15-40 bar, exclusivamente en n-parafinas y 1-olefinas lineales, mediante un mecanismo de reacción en cadena. La generación de n-parafinas y n-olefinas ocurre de la siguiente manera:



Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción para la síntesis Fischer-Tropsch a partir de distintos aspectos y consideraciones cinéticas. A continuación, se presentan los principales antecedentes en el desarrollo del modelo cinético.

Lox y Froment (1993) desarrollaron un modelo cinético para la síntesis Fischer-Tropsch basándose en expresiones de velocidad tipo Hougen-Watson; el modelo se derivó para un catalizador comercial de hierro. La discriminación y la estimación de parámetros se realizaron de acuerdo a un método integral de análisis cinético de datos experimentales obtenidos por ellos mismos reportados en un artículo anterior (Lox y col., 1993).

El modelo propuesto supone en el catalizador sitios activos de un tipo para la reacción de reformación de agua (wáter gas shift), y otros distintos para la formación de los productos, n-parafinas y 1-olefinas (Fig. 1.1).

set	number	elementary reaction	set	number	elementary reaction		
HCI	HC1	$\text{CO} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{CO-I}_2$	HCIV	HC1(n)	$\text{CO} + \text{H-I}_1 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-CO}$		
	HC2	$\text{CO-I}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C-I}_1 + \text{O-I}_2$			HC2(n)	$\text{CO} + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-CO}$	
	HC3	$\text{C-I}_1 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{CO} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CO}$	
	HC4	$\text{CH-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{H-I}_2\text{-CO} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
	HC5(n)	$\text{H-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_1 + \text{I}_2$				$\text{CH}_2\text{-I}_2\text{-CO} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
		$\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CO} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH} + \text{I}_2$	
	HC6	$\text{O-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{HO-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 + \text{I}_2$	
	HC7	$\text{HO-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2$	
	HC8(n)	$\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{I}_2$	
	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{I}_2$			$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H-I}_2 + \text{I}_2$			
HC8(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2 + \text{I}_2$			HC8	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$		
HC10	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$			HC9	$\text{HO-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$		
HCII	HC1	$\text{CO} + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C-I}_1 + \text{O-I}_2$	HCV	HC1(n)	$\text{CO} + 2\text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$		
	HC2	$\text{C-I}_1 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{CO} + \text{H-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
	HC3	$\text{CH-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{CO} + \text{H-I}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
	HC4(n)	$\text{H-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_1 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH} + \text{I}_2$	
		$\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 + \text{I}_2$	
		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2$	
	HC5	$\text{O-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{HO-I}_2 + \text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{I}_2$	
	HC6	$\text{HO-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$				$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2 + \text{I}_2$	
	HC7(n)	$\text{CH}_2\text{-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{I}_2$				HC7	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$
		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2\text{I}_2$				HC8	$\text{HO-I}_2 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$
HC8(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2$			HCVI	HC1(n)	$\text{CO} + \text{H-I}_1 + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
HCIII	HC9	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$				$\text{CO} + \text{H-I}_2 + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
	HC1(n)	$\text{CO} + \text{H-I}_2 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-CO}$				$\text{CO} + \text{H-I}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{HO-I}_2$	
		$\text{CO} + \text{CH}_2\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-CO}$			HC2(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2$	
		$\text{CO} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CO}$			HC3(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2$	
	HC2(n)	$\text{H-I}_2\text{-CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H-I}_2\text{-C} + \text{H}_2\text{O}$			HC4(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H-I}_2$	
		$\text{CH}_2\text{-I}_2\text{-CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2\text{O}$			HC5(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2$	
		$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2\text{O}$			HC6	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$	
	HC3(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2$			HC7	$\text{HO-I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H-I}_2$	
	HC4(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2$			HCVII	HC1(n)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2\text{O}$
	HC5(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H-I}_2$				HC2(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2$
HC6(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2$				HC3(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2\text{-CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{-I}_2$	
HC7	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$				HC4(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H-I}_2$	
					HC5(n)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H-I}_2$	
					HC6	$\text{H}_2 + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H-I}_2$	

Figura 1.1. Mecanismos de reacción propuestos por Lox y Froment para la síntesis Fischer-Tropsch.

Las expresiones de velocidad para las reacciones de formación estuvieron basadas en reacciones elementales tomando como ruta de formación base el mecanismo del carburo, con la suposición de que había dos tipos de reacciones elementales que no se encontraban en equilibrio: la primera que describe la adsorción del monóxido de carbono y la segunda que describe la desorción de los hidrocarburos producto. Para simplificar el modelo ellos supusieron que los sitios activos del catalizador, en su mayoría, están completamente ocupados por especies intermediarias de hidrocarburos. Y también que las dos reacciones que describen la formación del intermediario responsable del crecimiento de cadena es una reacción controlante.

Las principales conclusiones obtenidas de este trabajo fueron:

-
1. En la síntesis Fischer-Tropsch cuando se utiliza un catalizador a base de hierro, éste está presente en varios estados de oxidación.
 2. Las n-parafinas y las 1-olefinas son los productos principales de la reacción entre el monóxido de carbono y el hidrogeno. Los productos son formados por una reacción muy parecida a una polimerización que involucra monómeros con un átomo de carbono.
 3. En el mecanismo de reacción, en la parte que lleva a la formación de los hidrocarburos producto, dos etapas elementales son intrínsecamente más pequeñas que las otras. Estas etapas son la adsorción del monóxido de carbono y la desorción de los hidrocarburos producto.
 4. Todas las etapas elementales de reacción que conducen a la formación de hidrocarburos producto son reacciones de sitio simples.
 5. El dióxido de carbono se forma a través de la reacción de reformación de agua que involucra un intermediario de superficie formado en pasos anteriores. La etapa controlante en esta formación es la del intermediario formado, el cual involucra dos sitios.

Más recientemente, Todic y col. (2012; 2015) retomaron el trabajo de Lox y Froment (1993), desarrollando un nuevo modelo cinético para la descripción de la síntesis Fischer-Tropsch, pero ahora incluyendo un nuevo concepto y desarrollándolo para un catalizador a base de cobalto.

El nuevo concepto introducido en su modelo fue la re-adsorción de las 1-olefinas. Su modelo consistió de tres reacciones elementales básicas: crecimiento de cadena, desorción de cadena (formación de olefinas) e hidrogenación de cadena (formación de parafinas). La principal suposición del modelo fue que las velocidades de crecimiento de cadena y la hidrogenación hacia parafinas eran independientes de la longitud de cadena, mientras que la desorción de cadena para la formación de las olefinas dependía del número de carbonos. Ellos explicaron esa dependencia como la interacción de la cadena con la superficie del catalizador, que resulta en un incremento del tiempo de residencia de los hidrocarburos de alto peso molecular. Esa dependencia la atribuyeron a interacciones de Van der Waal débiles de la cadena y la superficie catalítica, expresándola mediante parámetros cinéticos y termodinámicos; el primero de ellos, el calor de adsorción (1.1).

$$\Delta H_{ads,o}^n = a_0 + a_1 n \quad (1.1)$$

Aquí, $\Delta H_{ads,o}^n$ es el calor de adsorción de una molécula con n átomos de carbono, y a_0 y a_1 son constantes. Supusieron que la energía de activación de la etapa de desorción también sería linealmente dependiente del número de carbonos (1.2).

$$E_{d,0}^n = E_d^0 + \Delta En \quad (1.2)$$

Aquí, $E_{d,0}^n$ es la energía de activación de la etapa de desorción de la molécula de 1-olefina, E_d^0 es la parte de la energía de desorción independiente de la longitud de cadena y ΔEn es la contribución en el aumento de la energía de desorción por cada grupo de CH_2 . Finalmente, este concepto lo introdujeron como una expresión muy parecida a la ecuación de Arrhenius (1.3).

$$k_{d,n} = k_{d,0} \exp(cn) \quad (1.3)$$

Donde $k_{d,n}$ es la velocidad de desorción de la molécula 1-olefina y $k_{d,0}$ es la velocidad de desorción independiente de la longitud de cadena. Aquí (1.3), c es una constante relacionada con las interacciones de Van der Waals (1.4).

$$c = -\frac{\Delta E}{RT} \quad (1.4)$$

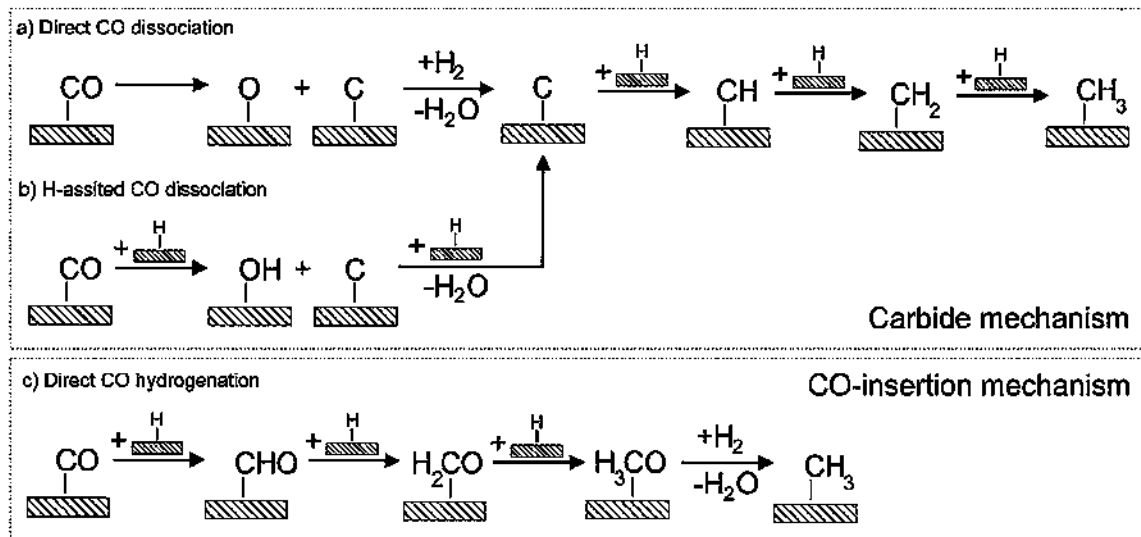


Figura 1.2 Mecanismos utilizados por Todic para describir la síntesis Fischer-Tropsch

La diferencia principal entre los trabajos de Todic (2012) y (2015), es que en el primero se utiliza el mecanismo del carburo para describir las etapas de reacción involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch, mientras en el segundo se propone el mecanismo de inserción de CO (Fig. 1.2).

Lozano Blanco y col. (2006) empezaron a incluir un nuevo concepto para describir modelos cinéticos en catálisis metálica. Este nuevo concepto fue llamado “evento simple” y con el paso del tiempo fue llamado micro cinética del evento simple (*SEMK, single-event micrkinetics*). Las principales características de utilizar este concepto fueron la descripción de la distribución total de productos de un proceso con un número de parámetros cinéticos limitado, la generación de un algoritmo computacional para generar todas las etapas elementales y especies involucradas en el mecanismo de reacción, y la representación de las especies intermediarias generadas mediante algebra lineal booleana y etiquetas estandarizadas.

Para la generación de la matriz, los elementos representaban la existencia de un enlace entre los átomos de una molécula, si el enlace existía, el valor corresponde a un 1, de lo contrario, el elemento de la matriz es igual a 0 (Fig. 1.3). Los átomos diferentes al carbono como oxígeno o átomos metálicos se representan mediante etiquetas estandarizadas (Tabla 1.1). En el **ANEXO C** se muestra un mecanismo detallado de la representación de estas moléculas involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch.

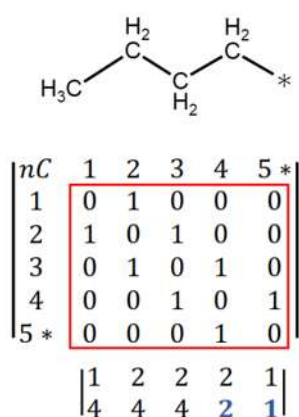


Figura 1.3 Representación booleana de una matriz que representa a una molécula butilo adsorbida al catalizador.

Tabla 1.1 Etiquetas estandarizadas para vectores auxiliares para la síntesis Fischer-Tropsch

Etiqueta de vector auxiliar	Significado
1	Átomo metálico enlazado a átomo de carbono
2	Átomo de carbono enlazado a átomo metálico
3	Átomo de carbono insaturado
4	Átomo de carbono saturado
5	Átomo de carbono enlazado a un grupo funcional OH
6	Grupo funcional OH enlazado a átomo de carbono

1.3 Justificación

Dado que hoy en día se buscan nuevas formas para obtener combustibles limpios, el desarrollo de modelos cinéticos de reacción para describir estos procesos es muy importante ya que los modelos obtenidos pueden ser usados para predecir el desempeño de estos, para optimizar la operación de una unidad o de otros procesos asociados a éste. Por ejemplo, elegir adecuadamente la configuración y condiciones de operación de un reactor, conducirá a mejores rendimientos del proceso, reduciendo tanto los costos de operación y construcción como el impacto ambiental.

1.4 Planteamiento del problema

Actualmente se han desarrollado modelos cinéticos para predecir el comportamiento y distribución de productos en la síntesis Fischer-Tropsch, sin embargo, estas no han sido capaces de predecir el comportamiento de reactores industriales a distintas temperaturas y presiones; por ello se requiere el desarrollo de modelos cinéticos rigurosos, capaces de mejorar las predicciones de comportamiento y, además, predecir las propiedades de los productos obtenidos en función de su distribución y estructura.

1.5 Hipótesis

Al describir el conjunto de etapas elementales similares para cada reacción de crecimiento de cadena, basándose en el concepto de “evento simple”, donde las propiedades cinéticas y termodinámicas de las especies individuales están determinadas por la naturaleza de los átomos de carbono y por el número global de simetría de los reactivos, será posible desarrollar un modelo cinético que describa de mejor manera la distribución de productos de la síntesis Fischer-Tropsch a diferentes condiciones de operación.

1.6 Objetivo General

Desarrollar un modelo cinético detallado para la síntesis Fischer-Tropsch sobre catalizadores en base Cobalto, aplicando el concepto de “evento simple”.

1.7 Objetivos Particulares

- Identificar las reacciones que se llevan a cabo en la síntesis.
- Clasificar las reacciones dentro de familias características de reacción.
- Establecer el mecanismo de reacción.
- Reducir el número de parámetros cinéticos utilizando el concepto “evento simple”.
- Demostrar la validez del modelo cinético desarrollado.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Reacciones Independientes

En un análisis ya sea termodinámico o cinético se debe trabajar siempre con reacciones independientes, es decir, cuáles son aquellas reacciones que representan todas las reacciones o pasos elementales del mecanismo de reacción de un proceso (Tiscareño-Lechuga, 2008). A estas reacciones se les denomina reacciones globales o reacciones independientes; cabe mencionar que estas reacciones no describen necesariamente la forma “real” en que se verifican dichas reacciones, simplemente permiten relacionar cuánto de cada reactivo se transformó en cuánto de cada producto. Trabajar con reacciones independientes agiliza los cálculos y evita inconsistencias.

El número de reacciones independientes se puede determinar a partir de álgebra lineal; por ejemplo, considérese el siguiente sistema de reacciones (2.1).



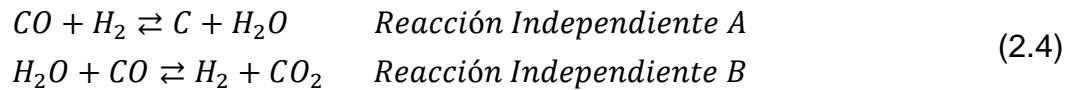
A partir de los coeficientes estequiométricos se genera una matriz, donde los renglones representan a las reacciones y las columnas a los compuestos (2.2).

$$\begin{pmatrix} C & H_2O & CO & H_2 & CO_2 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}\tag{2.2}$$

A continuación, mediante operaciones clásicas de álgebra lineal, los elementos debajo de la diagonal principal se hacen cero. En este ejemplo, tras algunas de estas operaciones se llega a la matriz (2.3), en la que se nota que solo hay dos reacciones linealmente independientes.

$$\begin{pmatrix} C & H_2O & CO & H_2 & CO_2 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\tag{2.3}$$

Al reescribir la matriz como reacciones, se obtiene un sistema (2.4) que se puede utilizar para analizar la operación o para diseñar el reactor catalítico.



2.2 Reacciones catalíticas heterogéneas

Las reacciones catalíticas heterogéneas están controladas por más de un paso, que puede ocurrir en serie o paralelo; por tanto, la velocidad de reacción incluirá efectos de los procesos de transporte intrapartícula y/o en la interfase. Además, la velocidad de reacción debe expresarse en términos de concentración y temperatura medibles; lo que lleva al análisis de factores de efectividad desde la superficie del catalizador y hacia el interior de la partícula (Fig. 2.1).

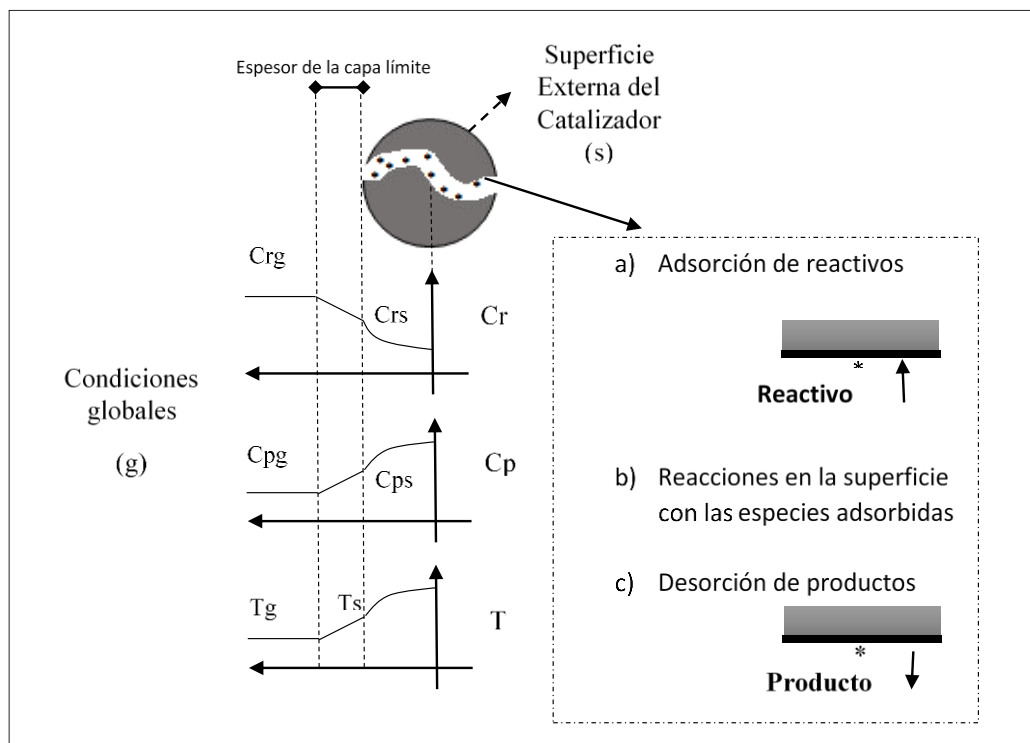


Figura 2.1. Representación de los pasos involucrados de una reacción heterogénea.

Las siguientes etapas son características de catálisis heterogénea:

1. Si la velocidad de corte que experimenta el fluido alrededor de la partícula es relativamente pequeña, entonces existirá una capa límite o estacionaria

-
- alrededor del catalizador. Los reactivos tendrán que vencer esta resistencia para llegar hasta la superficie externa del catalizador.
2. Los sitios activos en la superficie externa de un catalizador generalmente son despreciables en relación al número de sitios activos presentes en el interior del catalizador. Esto se debe a que, para distribuir más eficientemente el agente activo, es muy común emplear catalizadores porosos. Por lo tanto, los reactivos deben difundirse a través de los poros hasta llegar a los sitios activos. Dependiendo del tamaño de los poros la difusión puede ser molecular, de Knudsen, o una combinación de ambas.
 3. Los reactivos deben adsorberse sobre los sitios activos.
 4. Las especies adsorbidas deben reaccionar entre ellas, o incluso con alguna especie gaseosa pero que choque contra el reactivo absorbido.
 5. Los productos deben desorberse.
 6. Los productos deben difundirse a través de los poros y llegar a la superficie externa del catalizador.
 7. Los productos deben vencer la resistencia de la capa límite y finalmente llegar al fluido global.

Además de los pasos anteriores los requerimientos energéticos de la reacción o las reacciones deben ser satisfechos.

2.3 Mecanismos de reacción

Un mecanismo de reacción es un conjunto de pasos cinéticos que describen, con cierto detalle, la transformación de reactivos en especies intermedias y como éstas intervienen en la generación de productos. Las especies intermedias pueden ser reactivos o productos adsorbidos, pero también pueden ser intermedios adsorbidos.

El objetivo práctico de proponer un mecanismo es poder contar con una expresión cinética teórica que reproduzca los datos experimentales (Aguilar-López, Maya-Yescas y López-Pérez, 2011). Si bien una expresión completamente empírica para la velocidad intrínseca también es aceptable, el contar con bases teóricas permitirá modificar con menos incertidumbre la expresión de velocidad a condiciones de operación cercanas, pero diferentes, a las empleadas para generar los datos de diseño.

La naturaleza siempre escogerá el camino más sencillo para proceder. Por lo tanto, el mejor mecanismo será “el más sencillo” que reproduzca adecuadamente los

datos experimentales. Por “el más sencillo” se debe entender que no se refiere a que involucre menos pasos elementales, sino que el mecanismo contenga el menor número de pasos factibles; es decir, que se formen y/o rompan muy pocos enlaces por paso elemental, y que todos estos rompimientos y formaciones sean factibles de acuerdo a requerimientos estéricos y energéticos.

Existen varios métodos para desarrollar la expresión de velocidad intrínseca a partir de las expresiones de velocidad de los pasos elementales. Entre las que se utilizaron en este trabajo se encuentran las tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), estado estacionario de especies intermedias, y evento simple. A continuación, se describen sus características más importantes.

2.3.1 Cinéticas tipo LHHW

Este método supone que existe un paso controlante, y el resto de los pasos son reversibles y se encuentran en cuasi-equilibrio (Tiscareño Lechuga, 2008). Las cinéticas LHHW tienen la funcionalidad general dada en la ecuación (2.5).

$$r = \frac{[\text{Constante de Velocidad}][\text{Fuerza Motriz Neta}]}{[\text{Término de Adsorción}]^n} \quad (2.5)$$

Aquí, n es el número de sitios activos que participan en el paso controlante. Si la reacción es reversible, el término de la fuerza motriz neta debe poder escribirse en función únicamente de propiedades “medibles”, esto es, de las presiones parciales de los componentes que intervienen en la reacción global y de la constante de equilibrio total. La constante de equilibrio global se relaciona con las constantes de equilibrio de los pasos elementales (2.6). El término de adsorción exhibe funcionalidad general del tipo (2.7).

$$K = \prod_{m=1}^{NP} (K_m)^{\text{Frecuencia del paso } m} \quad (2.6)$$

$$1 + \sum_{i=1}^{NP-1} F_i(K_i, p_j) \quad NP = \text{Numero de pasos} \quad (2.7)$$

El procedimiento general para desarrollar este tipo de cinéticas es:

1. Proponer algún paso controlante.
2. Considerar en equilibrio químico los pasos restantes, e igualar sus expresiones de velocidad a cero.
3. Manipular las ecuaciones para despejar las fracciones adsorbidas, θ_i .
4. Considerar el balance de los sitios activos como $\theta_v + \sum_{i=1}^{NP-1} \theta_i = 1$.
5. Despejar θ_v .
6. Sustituir el ultimo resultado en las relaciones de θ_i y después sustituirlas en la expresión del paso controlante.
7. Agrupar términos y constantes.
8. Simplificar la expresión en base a datos experimentales.

Como ejemplo, considerar el mecanismo para la reacción: $A + B \rightarrow C$ (2.8).



Al hacer la suposición del paso controlante (2.9), se supone, consecuentemente, que los demás pasos se encuentran en equilibrio (2.10, 2.11).

$$r = k_1 p_A \theta_v \quad (\text{Para el paso 1 controlante}) \tag{2.9}$$

$$r_2 = k_2 p_B \theta_A - k'_2 \theta_C = k_2 \left(p_B \theta_A - \frac{\theta_C}{K_2} \right) = 0; \quad K_2 = \frac{k_2}{k'_2} \tag{2.10}$$

$$r_3 = k_3 \theta_C - k'_3 p_C \theta_v = k_3 \left(\theta_C - \frac{p_C \theta_v}{K_3} \right) = 0; \quad K_3 = \frac{k_3}{k'_3} \tag{2.11}$$

Ahora, resolviendo (2.11) para θ_C y (2.10) para θ_A , se obtienen (2.12, 2.13) respectivamente.

$$\theta_C = \frac{p_C \theta_v}{K_3} \tag{2.12}$$

$$\theta_A = \frac{\theta_C}{p_B K_2} = \frac{p_C \theta_v}{p_B K_2 K_3} \tag{2.13}$$

Según el paso 4, el balance de sitios activos se debe conservar (2.14), se puede encontrar el valor de la fracción de sitios activos libres (2.15) y sustituirlo en la

expresión cinética del paso controlante (2.16). Esta última expresión es la velocidad global de las reacciones (2.8).

$$\theta_A + \theta_C + \theta_v = \frac{p_C \theta_v}{p_B K_2 K_3} + \frac{p_C \theta_v}{K_3} + \theta_v = 1 \quad (2.14)$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \frac{p_C}{p_B K_2 K_3} + \frac{p_C}{K_3}} \quad (2.15)$$

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + \frac{p_C}{p_B K_2 K_3} + \frac{p_C}{K_3}} \quad (2.16)$$

2.3.2 Modelo cinético del estado estacionario de especies intermedias

Este método supone que la velocidad neta de producción de las especies intermedias es cero (Fogler, 2008). Considerando las velocidades de las etapas elementales, se puede escribir una expresión de velocidad para cada especie intermedia y después se igualan a cero. Así se obtiene un sistema de ecuaciones simultaneas que al resolverlo permite poner a las concentraciones o fracciones adsorbidas de especies intermedias como funciones de las concentraciones de los componentes en fase gaseosa, que son los que intervienen en la reacción global. A diferencia de los mecanismos LHHW, la aplicación de este método no requiere que los pasos elementales no-controlantes sean reversibles.

El desarrollo de expresiones cinéticas comienza considerando que el intermediario reactivo reacciona, prácticamente de manera virtual, tan rápido como se forma; así la velocidad neta de formación del intermediario activo (por ejemplo, A*) es cero (2.17). Si el intermediario activo aparece en n reacciones, entonces el mismo criterio puede aplicarse a la suma de sus velocidades de reacción (2.18).

$$r_{A^*} = 0 \quad (2.17)$$

$$r_{A^*} = \sum_{i=1}^n r_{iA^*} = 0 \quad (2.18)$$

Se tomará como ejemplo la descomposición en fase gaseosa del azometano, C_{Azo} , para producir etano y nitrógeno (2.19).

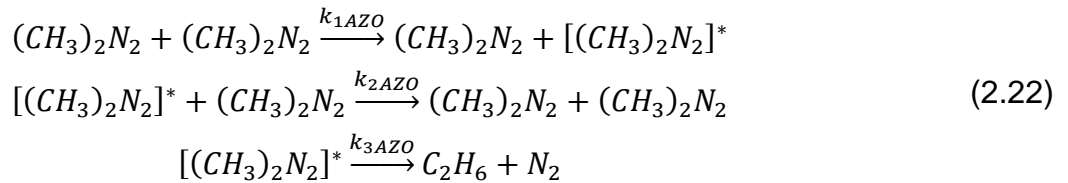


Las observaciones experimentales (Rasmsperger, 1927) indican que la formación del etano es de primer orden con respecto al azometano (2.20) a presiones superiores a 1 bar (concentraciones altas), y de segundo orden (2.21) a presiones inferiores a 50 mm_{Hg} (concentraciones bajas).

$$r_{C_2H_6} \propto C_{AZO} \quad (2.20)$$

$$r_{C_2H_6} \propto C_{AZO}^2 \quad (2.21)$$

Para explicar este comportamiento se propondrá el siguiente mecanismo (2.22), que consta de tres reacciones elementales.



Las expresiones de velocidad de reacción para el intermediario activo AZO^* en los pasos elementales de la reacción son (2.23 – 2.25), respectivamente.

$$r_{1AZO^*} = k_{1AZO^*} C_{AZO}^2 \quad (2.23)$$

$$r_{2AZO^*} = -k_{2AZO^*} C_{AZO^*} C_{AZO} \quad (2.24)$$

$$r_{3AZO^*} = -k_{3AZO^*} C_{AZO^*} \quad (2.25)$$

Las tres expresiones anteriores no son muy útiles para el diseño de un sistema de reacción, pues no es fácil medir la concentración de una especie intermedia. Usando la teoría del estado estacionario (2.26) para obtener una expresión en términos de concentraciones medibles (2.27), la velocidad de formación del producto (2.28) puede expresarse como (2.29) (con $k_i = k_{iAZO^*}$).

$$\begin{aligned} r_{AZO^*} &= r_{1AZO^*} + r_{2AZO^*} + r_{3AZO^*} = 0 \\ &= k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO^*} C_{AZO} - k_3 C_{AZO^*} = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$C_{AZO^*} = \frac{k_1 C_{AZO}^2}{k_2 C_{AZO} + k_3} \quad (2.27)$$

$$r_{C_2H_6} = k_3 C_{AZO}^* \quad (2.28)$$

$$r_{C_2H_6} = \frac{k_3 k_1 C_{AZO}^2}{k_2 C_{AZO} + k_3} \quad (2.29)$$

En la ecuación (2.29) puede observarse que, a concentraciones bajas $k_2 C_{AZO} \ll k_3$ y se obtiene la ley de velocidad de segundo orden (2.30), en tanto que a concentraciones altas $k_2 C_{AZO} \gg k_3$ y se obtiene (2.31); lo que se confirma con las observaciones experimentales (Rasmperger, 1927).

$$r_{C_2H_6} = k_1 C_{AZO}^2 \quad (2.30)$$

$$r_{C_2H_6} = \frac{k_3 k_1}{k_2} C_{AZO} = k C_{AZO} \quad (2.31)$$

2.3.3 Cinética del “evento simple”

Este método va más allá que los métodos mencionados anteriormente, describiendo explícitamente las velocidades de reacción de todas las etapas elementales que son consideradas en el mecanismo de reacción, y sin suponer uno o varios pasos determinantes (Bera, Thybaut, Marin, 2012). La clasificación adecuada de etapas elementales dentro de familias de reacción, asegura la independencia de los parámetros cinéticos proporcionados al simulador del reactor. Esto genera que este tipo de cinética sea capaz de cubrir un amplio intervalo de condiciones de operación tal como el mecanismo está siendo considerado. La cinética del “evento simple”, basada sobre etapas elementales, ha sido desarrollada y aplicada principalmente en etapas de reacción catalizadas en medio ácido, tales como isomerización, desintegración, y alquilación de hidrocarburos. Pero desde entonces se ha extendido a muchos otros procesos, entre ellos la síntesis Fischer-Tropsch (Lozano-Blanco y col., 2008), donde el catalizador es un agente metálico.

Las velocidades de reacción son expresadas en forma similar al enfoque LHHW, en cada una de las etapas elementales. Los coeficientes de velocidad del “evento simple” k' (2.31), pueden ser expresados en términos de la constante de equilibrio K^\ddagger , de acuerdo a la teoría de estados de transición. Los efectos de la entropía en la constante de equilibrio K^\ddagger pueden ser factorizados dentro de una contribución cinética intrínseca, y una contribución de simetría global (2.32). La contribución de simetría global contiene tanto los números de simetría de reactivos y estados de transición, como los factores de isomerización óptica de los mismos.

$$k' = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (2.31)$$

$$k' = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Aquí, h y k_B : Constantes de Plank y Boltzman

De acuerdo a Baltanas y col. (1989), el coeficiente de velocidad de una etapa elemental se puede reducir a (2.33), definiendo al número de eventos simples n_e por (2.34).

$$k' = n_e k \quad (2.33)$$

$$n_e = \frac{\sigma_{gl}^A}{\sigma_{gl}^{A^\ddagger}} = \frac{\sigma^A \eta^{A^\ddagger}}{\eta^A \sigma^{a^\ddagger}} \quad (2.34)$$

Aquí, el símbolo σ representa el número de simetría, η el número de isómeros ópticos y σ_{gl} la relación entre ellos, llamado número global de simetría.

El coeficiente de velocidad de reacción de una etapa elemental es un múltiplo del coeficiente de velocidad del “evento simple”. Estos coeficientes son invariantes de la estructura química (Vinckier y Froment, 1991), siempre que se haya seleccionado el estado de transición correcto.

Los efectos de la estructura y el número de átomos de carbono sobre el cambio de entalpia de reacción, ΔH_r , puede ser calculado de la relación de la energía de activación de una etapa elemental y de la entalpia de reacción propuesta por Evans-Polanyi (Pollak y Pechukas, 1978), para una etapa exotérmica (2.35) o una endotérmica (2.36).

$$E_a = E_0 - \chi |\Delta H_r| \quad (2.35)$$

$$E_a = E_0 - (1 - \chi) |\Delta H_r| \quad (2.36)$$

Esta energía de activación es la que participa en la expresión de Arrhenius, para considerar la dependencia con la temperatura del coeficiente de velocidad (2.37).

$$k = A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.37)$$

Aquí A^* es el factor de frecuencia modificado, dado que los efectos sobre ΔS^\ddagger han sido factorizados dentro del número de “eventos simples”, η_e . Los parámetros de Polanyi E_0 y χ toman valores únicos para una etapa elemental dada, o evento simple; así que solo hay dos parámetros por tipo de evento simple, en lugar de cuatro factores de frecuencia y cuatro energías de activación.

2.4 Números de simetría globales en hidrocarburos

El número global de simetría σ_{gl} de una molécula está compuesto de dos partes: el número de simetría interno y el número de simetría externo (Eugene y col., 1998). El número de simetría interno, σ_{int} se determina cuando un rotor terminal tiene más de una conformación indistinguible, tal como hace una rotación completa alrededor de un eje en línea con el enlace sencillo ligado al resto de la molécula. Si existen n de tales conformaciones, entonces el eje es llamado como n -eje de pliegue simétrico y σ_{int} para el rotor será igual a n . Por ejemplo, un grupo metilo tres tiene tres de éstas conformaciones, por lo tanto, tiene tres ejes de pliegue simétrico y σ_{int} es igual a 3. El grupo fenilo tiene dos conformaciones indistinguibles, un giro completo del eje sobre el átomo de carbono que conforma al anillo aromático y al átomo de carbono en la posición *para* exhibe dos ejes de pliegue simétricos.

Aunque los rotores terminales no simétricos no afectan σ_{gl} de la molécula, estos necesitan ser considerados para determinar la simetría de los rotores del compuesto y para calcular σ_{ext} de la molécula.

El número de simetría externo σ_{ext} se determina cuando una molécula rígida o una pseudo-molécula, que proviene de procesos giratorios, muestran simetría adicional. El número de simetría externo se define como el número total de permutaciones independientes de átomos (o pseudo-átomos) idénticos en una molécula, que pueden estar condicionados a rotaciones rígidas de la molécula entera (o pseudo-molécula). El número global de simetría σ_{gl} es igual al producto de σ_{int} y σ_{ext} . (2.38); algunos ejemplos de cómo calcular estos números de simetría se encuentran en el **ANEXO B**.

$$\sigma_{gl} = \sigma_{int}\sigma_{ext} \quad (2.38)$$

2.5 Tipos de reactores en la síntesis Fischer-Tropsch

Existen distintos reactores para los procesos químicos, los cuales van desde el tipo lote (batch) hasta los de flujo continuo como los reactores de tanque agitado (CSTR) o flujo pistón (PFR). Cada tipo de reactor cuenta con características únicas que los hacen apropiados para un cierto tipo de proceso. La buena selección del diseño del reactor conducirá a la obtención de mejores rendimientos y conversiones, y mejor control de variables como presión y temperatura; esta selección dependerá de las características de las reacciones involucradas, si son endotérmicas o exotérmicas, si son rápidas o lentas y también de factores que determinan dimensiones y características del reactor.

A continuación, se describirán los reactores más usados en la SFT. Desde el descubrimiento de este proceso en los años 20's, se han desarrollado distintos tipos de reactores para el uso en plantas comerciales (*De Deugd, 2004*); los dos tipos de reactores usados desde un inicio en este tipo de plantas son los reactores de platos paralelos y los reactores tubulares de lecho empacado, que después debido al avance tecnológico se han ido sustituyendo por reactores de suspensión con burbujeo hasta reactores de micro canales (*Todic, 2009; De Deugd, 2004*).

2.5.1 Reactor de platos paralelos

Es este reactor, el lecho catalítico está ubicado dentro de tubos que están fijos entre los platos, los cuales son enfriados por vapor o agua que pasa alrededor de los tubos (Fig. 2.2). En otra versión, el reactor puede ser considerado como un tubo con aletas en el cual grandes aletas son perforadas por un número muy grande de tubos paralelos llenados del catalizador.

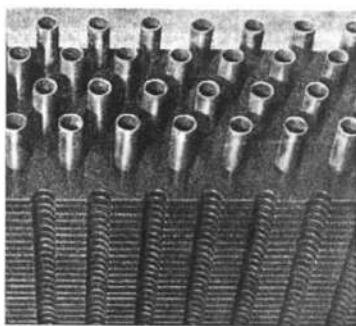


Figura 2.2 Reactor de platos paralelos.

2.5.2 Reactores tubulares de lecho empacado

Son los reactores más utilizados en la actualidad. Estos reactores pueden ser monos tubulares (Fig. 2.3 y 2.4) o multi-tubulares (Fig. 2.5). El mayor problema que se presenta al utilizar este tipo de reactores es el retiro del calor generado por las reacciones, este problema se ve reflejado en bajas productividades por volumen de reactor. También la selectividad depende fuertemente de la temperatura de reacción. Por lo que el reto mayor en la aplicación de este tipo de reactor es resolver el problema de retiro de éste.

Como el perfil de temperatura plano es muy importante, la operación adiabática del reactor debe limitarse a conversiones bajas de gas y el retiro de calor axial debe ser esencial. Por ejemplo, Shell eligió un reactor multi-tubular de lecho empacado con tubos de diámetro pequeño rodeado de agua de enfriamiento para crear la suficiente capacidad de remoción de calor. Aun así, no se puede prevenir los perfiles de temperatura axial y radial cerca del reactor.

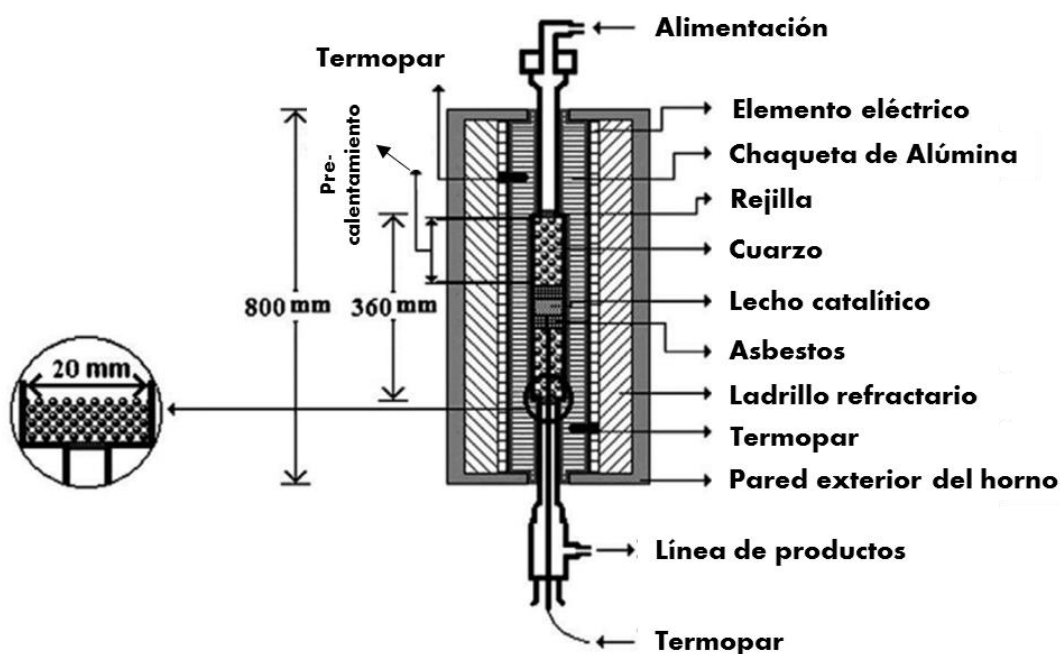


Figura 2.3 Estructura y partes diferentes de un reactor de lecho empacado.

También la tecnología de lecho empacado impone límites sobre el tamaño de partícula mínima que puede ser utilizada. Partículas muy pequeñas causan una caída

de presión alta en el reactor. Encontrar un compromiso entre longitudes cortas de difusión y una caída de presión aceptable es esencial para el uso factible de un reactor de lecho empacado.

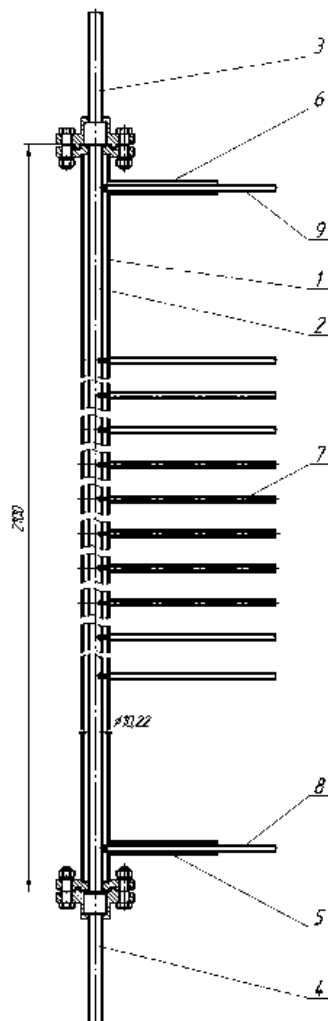


Figura 2.4 Reactor tubular simple. 1-Chaqueta para el agua, 2-Tubo catalítico, 3-Entrada del gas, 4-Salida del gas y líquido, 5-Entrada de agua, 6-Salida de agua, 7-Conjunto de termopares, 8-Entrada de agua en termopar, 9- Salida de agua en termopar.

2.5.3 Reactores de burbujeo

Este tipo de reactor es de los más usados comercialmente para la producción de destilados medios (Fig. 2.5). En 1993 SASOL introdujo al mercado este tipo de tecnología, con una unidad con capacidad de 2500 bbl/día. Aquí, el gas de síntesis es burbujeado a través de productos líquidos pesados y partículas de catalizador. El gas que no reacciona y los productos ligeros salen del reactor en fase gas, mientras que los

productos líquidos son removidos como parte de la matriz de líquido. El calor se retira por medio de un serpentín montado dentro del reactor.

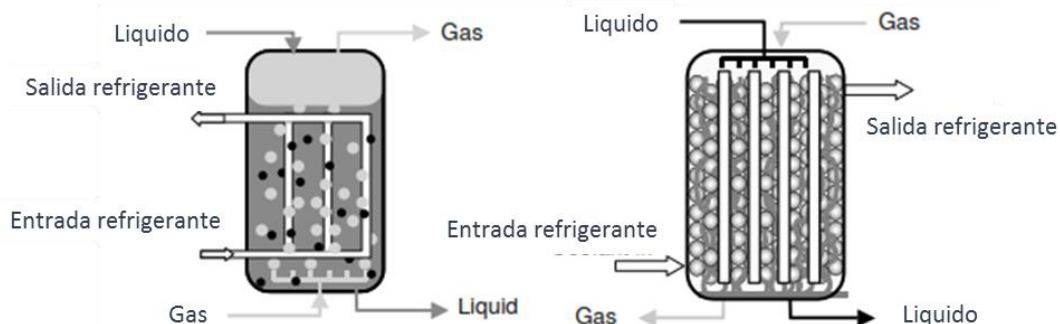


Figura 2.5 Esquema de reactores usados comercialmente para la síntesis Fischer-Tropsch. Izquierda: Reactor de burbujeo. Derecha: Reactor de lecho empacado multi-tubular.

Una ventaja clara de este tipo de reactor es lo bien que se puede mezclar la fase líquida que resulta en una operación casi isotérmica. Por otro lado, una desventaja es retro mezclado de la fase gas que pasa a través de la columna de líquido que resulta en una disminución de la conversión y productividad del reactor. Como en la mayoría de los reactores catalíticos, las partículas de catalizador deben ser del tamaño suficiente para evitar las limitaciones por difusión.

2.5.4 Reactor de micro canales

Recientemente se han utilizado y estudiado reactores de micro canales para la síntesis Fischer-Tropsch (*Park y col, 2015*) debido a que la remoción de calor es más efectiva y pueden ser diseñados para la reacción ocurra a grandes velocidades espaciales de gas de síntesis (Fig. 2.6)



Figura 2.6 Esquema de un módulo de reacción de micro canal.

Este tipo de reactores (que construye Velocys Company) consisten en bloques de reactores (núcleos) que contienen cientos de canales muy finos que se llenan con el catalizador, los cuales son intercalados con canales por donde se hace pasar agua de enfriamiento. Las dimensiones de estos canales van en el intervalo de 0.1-10 mm comparado con el diámetro de reactores de canales convencionales que oscilan entre 25-40 mm. Muchos factores y variables de diseño tales como el acomodo de los canales, temperatura de entrada, flujo de refrigerante, relación de carga de catalizador y velocidad espacial de gas pueden ser optimizadas de una manera más eficiente en este tipo de reactor, por lo tanto, se puede incrementar la productividad por unidad de volumen de reactor.

2.6 Catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch

Los catalizadores más usados son los metales del grupo VIII (Co, Fe y Ru principalmente). Los catalizadores en base a hierro son los más comunes en la industria y en laboratorio, debido a su bajo costo comparado con otros metales (Tabla 2.1). La mayoría de catalizadores son preparados con técnicas de precipitación. La manera en que se preparan los catalizadores son sinterizando y fundiendo óxidos metálicos con los promotores deseados.

Tabla 2.1. Precios relativos de metales (Junio 2016). Fuente: Investmentmine.

Metal	Precio
Hierro	65,30 (USD/Ton)
Cobalto	10,75 (USD/lb)
Níquel	4,14 (USD/lb)
Rutenio	42,00 (USD/ozt)
Rodio	660,00 (USD/ozt)

Al utilizar catalizadores a base de cobalto, en general se obtienen rendimientos más altos, además exhiben tiempos de vida útil más prolongados, y además son mucho más selectivos hacia n-parafinas y 1-olefinas. Estos catalizadores son preparados típicamente por el método de impregnación seguido de una etapa de secado a baja temperatura y después se calcinan a alta temperatura para descomponer el nitrato de cobalto. El producto es un óxido de cobalto soportado, el cual es finalmente reducido para dar la fase activa del cobalto metálico.

El tamaño de partícula es determinante para la estimación de la actividad del catalizador. Se demostró que el tamaño de partícula de cobalto óptima para un catalizador Co/nano-fibra de carbono es de 6 a 8 nm (Bezemer y Col., 2006). Por debajo de los 6 nm se observó que la actividad catalítica disminuye, mientras que hay un aumento en la selectividad hacia el metano. Un catalizador típico de Co/Alúmina preparado vía impregnación de nitrato podría tener un tamaño de partícula promedio de cobalto muy cercano a 11 nm, dependiendo de un número de factores, tales como las condiciones de carga y reducción. Aun así, esta impregnación de nitrato de cobalto se prefiere como la ruta para la preparación del catalizador.

2.6.1. Dispersión de la fase activa

Existen muchas maneras de incrementar la dispersión de la fase activa sobre los catalizadores. Una de ellas es el cambio del soporte. Hablando específicamente de la dispersión del cobalto, se ha demostrado que en los catalizadores soportados sobre alúmina (Al_2O_3) hay mayor dispersión de la fase activa que cuando se usa silica (SiO_2), titania (TiO_2) o alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Otro método para incrementar la dispersión es incluir un promotor, los promotores más usados con cobalto son rodio (Rh), manganeso (Mn), circonio (Zr), zinc (Zn) y platino (Pt), todos estos elementos han demostrado incrementar la dispersión sobre catalizadores de cobalto soportados.

Una de las maneras en las que se puede incrementar la dispersión del cobalto es agregar un compuesto orgánico al nitrato de cobalto antes de la calcinación. En la Tabla 2.2 se resumen algunas de las modificaciones de los catalizadores de cobalto con compuestos orgánicos. Cabe mencionar que también el método usado para la preparación del catalizador influye en la dispersión que este tenga. Generalmente el método de impregnación da dispersiones más bajas comparadas con otros métodos, por ejemplo, el método de cobalto desplazado altamente (HDC, Highly Displaced Cobalt) que da dispersiones altas incluso con cargas de cobalto grandes. Muchos intentos se han hecho dentro de la ciencia de materiales para sintetizar partículas de cristal pequeñas de cobalto u óxido de cobalto, pero poco se ha investigado para la reacción de Fischer-Tropsch.

Tabla 2.2. Resumen de modificaciones orgánicas sobre catalizadores base cobalto.

Compuesto Orgánico	Catalizador	Notas
Ácidos carboxílicos simples (ej. ácido acético)	10% Co/SiO ₂	Compuesto orgánico que se agrega al soporte antes de la impregnación. Lavado del catalizador después de la impregnación.
Alcoholes simples (ej. etanol)	10% Co/SiO ₂ 9% Co/SiO ₂ 20% Co/SiO ₂ 6% Co/SiO ₂ 3% Co/C 10% Co/C	
Azúcares (ej. sacarosa)	3% Co/ZrO ₂ 7% Co/TiO ₂ Re-17% Co/TiO ₂ Re-17% Co/SiO ₂ Re-7% Co/SiO ₂ Co/SiO ₂	Reacción violenta observada entre la sacarosa y el nitrato de cobalto que daña la partícula del catalizador. Disminución de la selectividad hacia metano cuando se agrega sacarosa.
DMSO y DMF	9% Co/SiO ₂	Formación de complejo
Poliolios (ej. sorbitol)	7% Co/TiO ₂ 0.8% Re-18% Co/SiO ₂	
Poliácidos (ej. ac. cítrico)	10% Co/Al ₂ O ₃ 7% Co/TiO ₂ Re-12% Co/TiO ₂ 17% Co/Al ₂ O ₃ 17% Co/SiO ₂ Re-17% Co/TiO ₂	Adición del promotor reductorivo Re aumenta la actividad marcadamente.
NTA, CyTA	1% Co/Al ₂ O ₃ 5% Co/Al ₂ O ₃ 1-21% Co/Al ₂ O ₃ 5% Co/SiO ₂	La reacción de prueba fue la reducción de NO a N ₂ por propano. Oxidación completa de benceno a CO ₂ . Escalonamiento y co-impregnación.

2.6.2. Pretratamientos al catalizador

Los catalizadores, que se sintetizan en forma de un óxido metálico, son sujetos a un tratamiento para hacerlos activos para la SFT. El cobalto, el níquel y el rutenio son,

en general, reducidos en atmósfera de hidrogeno, a temperaturas entre 473-723 K, y permanecen en estado metálico bajo las condiciones del proceso (*Anderson, 1956*). Ernst y col. (1998) reportaron el comportamiento de un catalizador Co/Al₂O₃ tanto en la reducción y reacción de la SFT. Antes de que se lleve a cabo la reducción, el cobalto está presente como Co₃O₄ en fase espinela; para poder llevarlo a la fase metálica activa tiene que pasar por dos etapas de reducción con H₂ a 673 K para pasar de Co₃O₄ a CoO y finalmente a Co⁰.

2.7 Mecanismos de reacción de la síntesis Fischer-Tropsch

El mecanismo de reacción en la síntesis Fischer-Tropsch ha sido sujeto a varios debates por muchas décadas. La complejidad natural de la SFT hace difícil determinar exactamente como ocurre la ruta química desde la adsorción de CO y H₂ hasta la formación de los hidrocarburos.

Durante años distintos mecanismos se han propuesto para describir la SFT. Los principales mecanismos propuestos se resumen a continuación.

2.7.1 Mecanismo del Carburo

Es el mecanismo de reacción más comúnmente usado (Fig. 2.7). Este mecanismo supone adsorción y disociación tanto para el monóxido de carbono como para el hidrogeno. El carburo superficial es hidrogenado para formar un llamado bloque de construcción *CH₂. La propagación hacia cadenas de hidrocarburos más grandes se lleva a cabo por el acoplamiento de estos bloques de construcción (parecido a una polimerización) sobre la superficie del catalizador. Los productos son formados por reacciones de terminación como la hidrogenación, formando parafinas, o la abstracción de un hidrogeno, formando 1-Olefinas. Otros productos como alcoholes y aldehídos pueden ser formados por reacciones de terminación con especies intermediarias en la superficie que contienen oxígeno (*Davis y col. 2010*). Debido a la capacidad de formar tanto óxidos como carburos a temperaturas de reacción de SFT, este mecanismo es factible únicamente sobre catalizadores en base a hierro.

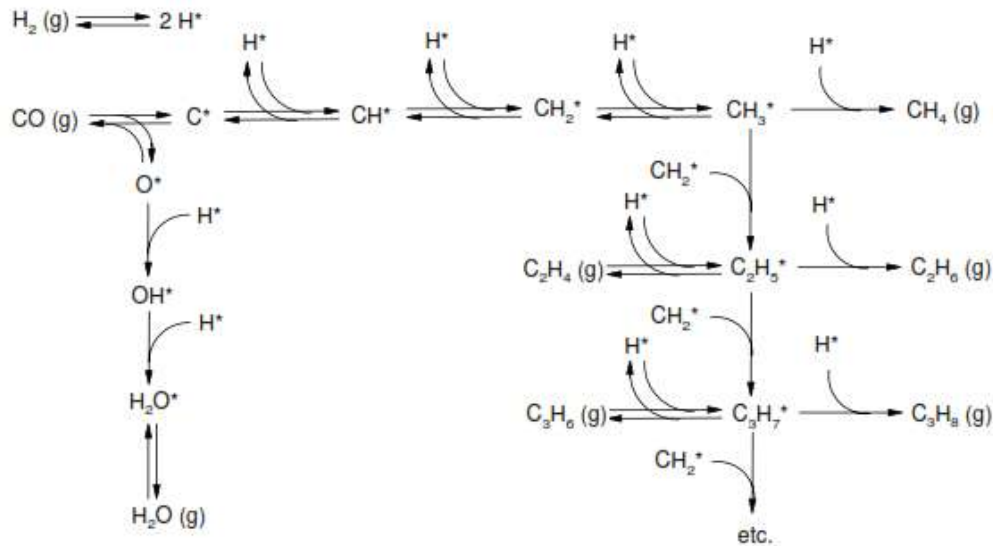


Figura 2.7 Representación esquemática del mecanismo del carburo.

2.7.2 Mecanismo enólico

Muchos de los mecanismos propuestos durante años suponen que las reacciones de SFT provienen de un intermediario que contiene oxígeno, el cual, más adelante, es el generador de bloques de construcción.

En el mecanismo enólico (Fig. 2.8), la adsorción del monóxido de carbono es sin disociación. Después de la reacción del monóxido de carbono adsorbido con el hidrogeno, una especie intermediaria HC^*OH se forma, esta especie actúa como el bloque de construcción. El acoplamiento de dos bloques de construcción en combinación con el hidrogeno no lleva a la propagación de cadena mediante la eliminación de agua. La cadena de crecimiento puede terminar para formar los productos de la misma manera que el mecanismo del carburo (*Van der Laan y col., 1999*).

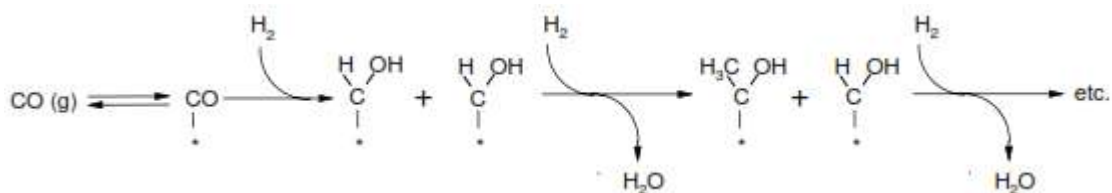


Figura 2.8 Representación esquemática del mecanismo enólico.

2.7.3 Mecanismo de inserción de CO

Otro mecanismo frecuentemente usado en la investigación de la síntesis Fischer-Tropsch es el mecanismo de inserción de CO (Fig. 2.9). Igual que el mecanismo enólico, el mecanismo de inserción de CO se basa en la formación de especies intermediarias que contienen oxígeno (*Van der Laan y col., 1999*). El intermediario básico se forma después de la reacción del monóxido de carbono con un grupo hidroxilo y una subsecuente hidrogenación hasta llegar a la especie O^*CH_3 adsorbida a la superficie del catalizador. Las siguientes reacciones con monóxido de carbono y dos moléculas de hidrogeno resultan en el crecimiento de la cadena de hidrocarburos. De nuevo, la terminación de la cadena de hidrocarburo se lleva a cabo de la misma manera por las reacciones mencionadas en los mecanismos previos. Debido a las barreras energéticas, este mecanismo parece ser probable solo en catalizadores base cobalto.

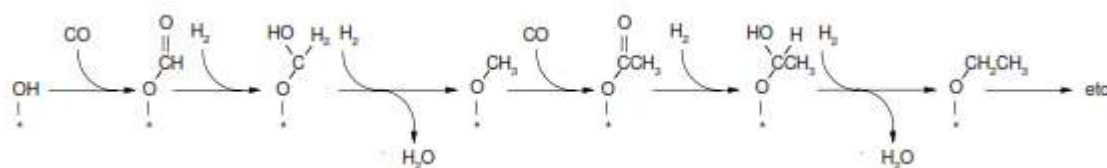


Figura 2.9 Representación esquemática del mecanismo de inserción de CO.

Es muy difícil discernir cuál de los mecanismos propuestos es el correcto para describir las reacciones de la síntesis Fischer-Tropsch. La amplia variedad de catalizadores y condiciones (relación de alimentación, presión, temperatura) bajo las cuales la SFT ha sido investigada, en combinación con la gran variedad de productos generados (n-parafinas, 1-olefinas, alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, parafinas ramificadas, etc.) hacen muy difícil pensar acerca de un mecanismo que se acerque a la descripción correcta del proceso. Tal vez las combinaciones de las reacciones de varios mecanismos darían una descripción más adecuada.

2.8 Modelo de distribución Anderson-Shulz-Flory (ASF) en la síntesis Fischer-Tropsch

Uno de los modelos principales para describir el comportamiento de la distribución de productos durante la FTS es el llamado modelo de ASF (*Förtsch y col., 2015*). Un parámetro importante en este modelo es la probabilidad de crecimiento de cadena α , que se define como la relación entre velocidad de propagación de cadena

$(r_{p,n})$ y la suma de velocidades de propagación y terminación $(r_{t,n})$ de cadena (2.39). Ambas velocidades pueden depender de la longitud de cadena (número de carbonos, n), y de las condiciones de reacción, es decir, temperatura, presión y concentraciones, todo dependerá de a partir de que red de reacción se parta.

$$\alpha_n = \frac{r_{p,n}}{r_{p,n} + r_{t,n}} \quad (2.39)$$

La definición anterior sigue el enfoque que utilizaron Shulz (1935) y Anderson (1936) para la descripción y comportamiento de las reacciones de polimerización, la cual se adaptó después para muchos más procesos. Herington (1946) y Anderson (1950) adaptaron este enfoque para predecir el comportamiento de la distribución de los productos durante la FTS; suponiendo que la probabilidad de crecimiento de cadena α_n es independiente de la longitud de cadena; matemáticamente la distribución ASF (2.40) genera una distribución ideal de fracción mol de productos de longitud n , y_n .

$$y_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (2.40)$$

Herington (1946) derivó su modelo a partir de un concepto básico de crecimiento y terminación de cadena (Fig. 2.10); la terminación de cadena resulta en la formación de un producto como parafina, olefina o algún compuesto oxigenado C_n de longitud de cadena n .

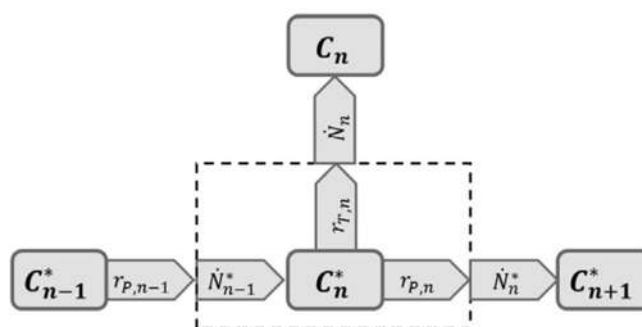


Figura 2.10 Ilustración de un modelo básico de crecimiento y terminación de cadena

El balance para el compuesto de superficie C_n^* se da por (2.41). Aplicado el estado estacionario para C_n^* . La ecuación de probabilidad de crecimiento de cadena puede ser reescrito de la forma (2.42). Esto genera una definición alternativa de la probabilidad de crecimiento de cadena, pero solo para condiciones de estado

estacionario. La probabilidad de crecimiento de cadena se define en un intervalo $0 \leq \alpha_n \leq 1$. De igual manera el parámetro α_n está relacionado con el compuesto propagador de cadena C_n^* . Reformulando se obtienen (2.43, 2.44). Combinando estas ecuaciones para los nodos consecutivos n y $n+1$, se obtiene (2.45).

$$\frac{d}{dt} [C_n^*] = \dot{N}_{n-1}^* - r_{P,n} - r_{T,n} \quad (2.41)$$

$$\alpha_n = \frac{\dot{N}_n^*}{\dot{N}_{n-1}^*} \quad (2.42)$$

$$\dot{N}_n^* = r_{P,n} = \dot{N}_{n-1}^* \alpha_n \quad (2.43)$$

$$\dot{N}_n = r_{T,n} = \dot{N}_{n-1}^* (1 - \alpha_n) \quad (2.44)$$

$$\frac{\dot{N}_{n+1}}{\dot{N}_n} = \frac{1 - \alpha_{n+1}}{1 - \alpha_n} \alpha_n \quad (2.45)$$

Si la probabilidad de crecimiento de cadena α_n es independiente de la longitud de cadena, $\alpha_{n+1} = \alpha_n = \alpha$, entonces se supone que hay una distribución ASF ideal, la Ec. (2.45) se convierte en la Ec. (2.40).

La distribución ASF ideal se muestra en la figura 2.11, la principal consideración es que la probabilidad es independiente de la longitud de cadena. La distribución se puede construir por la aplicación sucesiva de la ecuación (2.42).

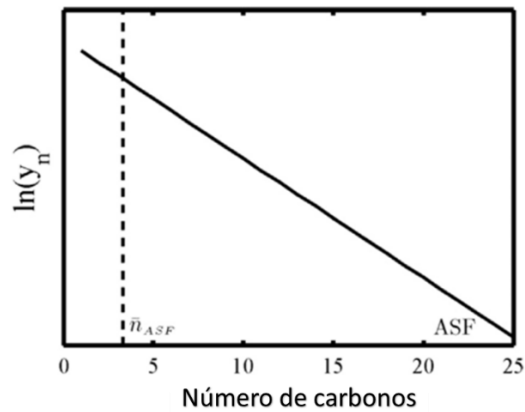


Figura 2.11 Distribución ASF ideal.

Las principales desviaciones conocidas de la distribución ASF ideal son:

- Para el compuesto C_1 .
- Para el compuesto C_2 .
- Para los compuestos C_{10+} .

Dependiendo de qué tipo de catalizador se use para la SFT, se pueden observar distintas desviaciones de la distribución ASF. Estas desviaciones incluyen la alta y baja selectividad de los compuestos C_1 y C_2 respectivamente, las altas selectividades de hidrocarburos de cadena larga (C_{10+}) también pueden ser combinación de éstas. La figura 2.12 siguiente muestra las típicas desviaciones de la distribución de productos de la SFT.

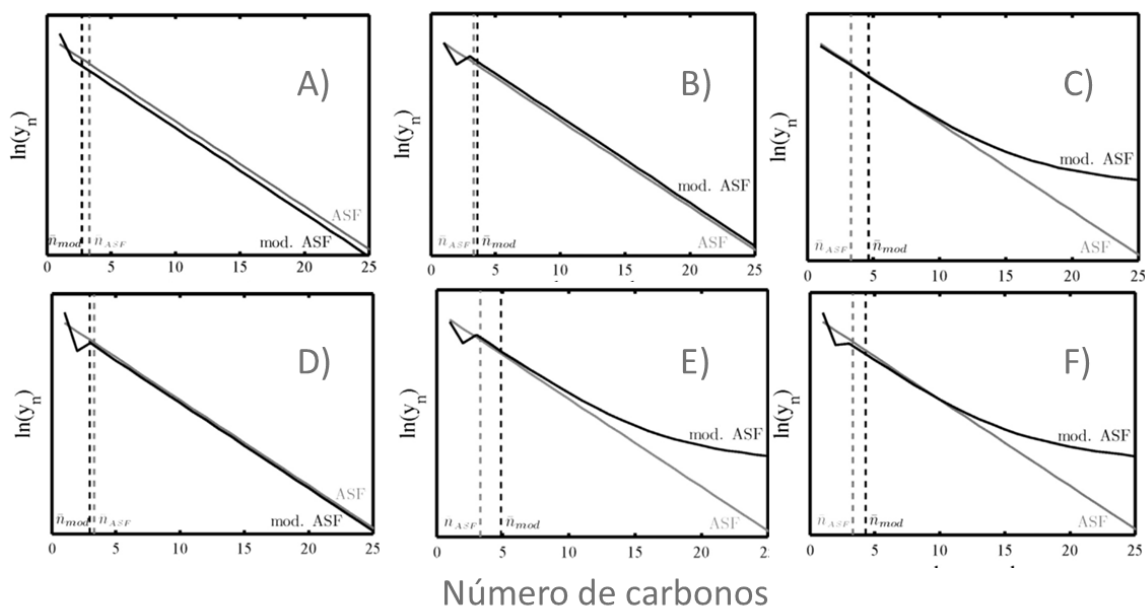


Figura 2.12 Desviaciones típicas de la distribución ASF ideal y modificada. **A)** Para C_1 **B)** Para C_2 **C)** Para C_{10+} **D)** Para C_1 y C_2 **E)** Para C_2 y C_{10+} **F)** Para C_1 , C_2 y C_{10+} .

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Determinación de las rutas de activación

Recientemente se han propuesto distintas rutas de activación para el CO usando DFT (*Density Functional Theory*) sobre las superficies de Co (0001) y Fe (110), sin embargo, es necesario conocer cuál de estas rutas propuestas es la más apropiado para describir la distribución de productos en el proceso (Gaube y Klein, 2008). Los mecanismos más estudiados son la disociación tanto asistida por H₂ como no asistida y la inserción de CO. Estudios sobre el efecto de la relación de alimentación (CO/H₂) al reactor han mostrado que, a presiones altas de CO, el mecanismo de la inserción se favorece mientras que el mecanismo de disociación asistida por H₂ es más viable a presiones altas de H₂.

La ruta de activación asistida por H₂ (Ojeda, 2010) sugiere que hay disociación del CO* (*donde * es un sitio activo del catalizador*) con ayuda del H* hasta que se forma el compuesto HCOH* (ver Fig. 3.1, A), el cual se disocia a CH* y OH*. Después el CH* se transforma a CH₂*. En la ruta de activación no asistida sucede algo similar para formación del CH₂*, pero en este caso, la disociación es directa formando las especies C* y O* (ver fig. 3.1, B). Tanto para la ruta asistida como para la no asistida, el CH₂* es el iniciador de la formación de compuestos y crecimiento de cadena.

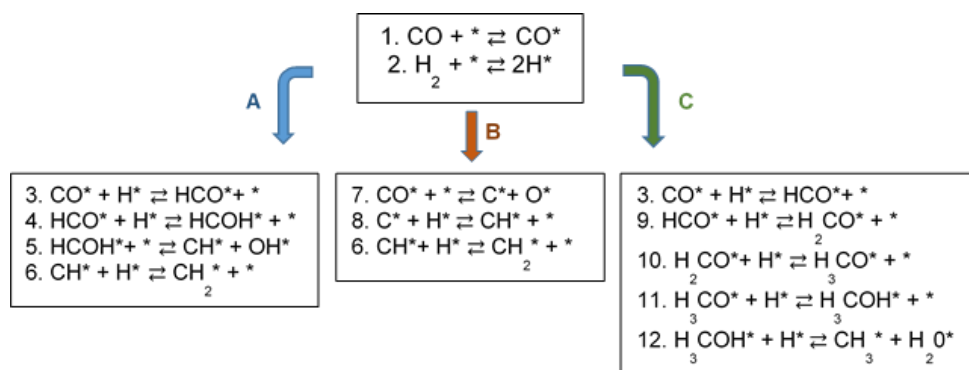


Figura 3.1. Rutas de activación propuestas para catalizadores de Fe y Co. **A** Ruta por disociación asistida con H₂. **B** Ruta por disociación no asistida. **C** Ruta de inserción del CO.

La ruta de activación por inserción del CO (Todíc, 2014) sugiere que la especie CO* no se disocia, sino que el carbono se satura con especies H* (ver fig.3.1, C) hasta la formación del compuesto H₃COH*, esta último al encontrarse con el H* se forman el CH₃* y H₂O*. En esta ruta el CH₃* es el iniciador de la formación de compuestos y crecimiento de cadena. Todas estas rutas de activación suceden en sitios activos metálicos.

3.2 Reacciones involucradas en la Síntesis Fischer-Tropsch

Las reacciones presentes en la síntesis se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reacciones de la síntesis Fischer-Tropsch. * Sitio activo metálico, M sitio activo por la generación de carburos, Q Sitio activo por oxidación.

Eventos en la síntesis Fischer-Tropsch	
<p>A) Activación</p> <ul style="list-style-type: none"> Disociación H-asistida Disociación no asistida Inserción de CO <p>B) Formación de Metano</p> <p>13) $\text{HCO}^* + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{OH}^* + ^*$</p> <p>14) $\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2^*$</p> <p>15) $\text{CH}^* + 3\text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 4^*$</p> <p>16) $\text{CH}_3^* + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}^*$</p> <p>C) Formación de Etano, Etileno</p> <p>17) $\text{CH}_3\text{CH}_2^* + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{H}^*$</p> <p>18) $\text{CH}_3\text{CH}_2^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}^*$</p> <p>19) $\text{CH}^* + \text{CH}^* \rightleftharpoons \text{CHCH}^* + ^*$</p> <p>20) $\text{CHCH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CHCH}_2^* + ^*$</p> <p>21) $\text{CHCH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2^* + ^*$</p> <p>22) $\text{CH}_2\text{CH}_2^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2$</p> <p>D) Formación de Propano, Propileno</p> <p>23) $\text{CHCH}_2^* + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2^*$</p> <p>24) $\text{CH}_3\text{CH}_2^* + \text{CH}_3^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2^*$</p> <p>25) $\text{CHCH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CHCH}_3^* + ^*$</p> <p>26) $\text{CHCH}_3^* + \text{CH}^* \rightleftharpoons \text{CHCHCH}_3^* + ^*$</p> <p>27) $\text{CHCHCH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCH}_3^* + ^*$</p> <p>28) $\text{CH}_2\text{CHCH}_3^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCH}_3$</p> <p>E) Formación de olefinas</p> <p>29) $\text{R-CH}_2^* + ^* \rightleftharpoons \text{R=CH}_2 + \text{H}^* + ^*$</p>	<p>F) Formación de Parafinas</p> <p>30) $\text{R-CH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{R-CH}_3 + 2^*$</p> <p>G) Crecimiento de cadena</p> <p>32) $\text{R-CH}_2^* + \text{CH}_2^* \rightleftharpoons \text{R-CH}_2\text{-CH}_2^* + ^*$</p> <p>H) Formación de Agua</p> <p>33) $\text{OH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{M}$</p> <p>I) "Water gas shift"</p> <p>34) $\text{CO} + \underline{\text{M}} \rightleftharpoons \underline{\text{COM}}$</p> <p>35) $\text{H}_2\text{O} + \underline{\text{M}} + \underline{\text{Q}} \rightleftharpoons \underline{\text{OHM}} + \underline{\text{QH}}$</p> <p>36) $2\underline{\text{QH}} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\underline{\text{Q}}$</p> <p>J) Formación de alcoholes</p> <p>37) $\text{R-CH}_2^* + \underline{\text{OHM}} \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{OH} + \underline{\text{M}} + ^*$</p> <p>K) Formación de dióxido de carbono</p> <p>38) $\text{O}^* + \text{CO}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2^*$</p> <p>39) $\underline{\text{COM}} + \underline{\text{QH}} \rightleftharpoons \underline{\text{QCHOM}}$</p> <p>40) $\underline{\text{QCHOM}} + \underline{\text{OHM}} + \underline{\text{Q}} \rightleftharpoons \underline{\text{QCOOHM}} + \underline{\text{QH}} + \underline{\text{M}}$</p> <p>41) $\underline{\text{QCOOHM}} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \underline{\text{QH}} + \underline{\text{M}}$</p> <p>L) Re-adsorción de olefina</p> <p>42) $\text{RCH=CH}_2 + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{R-}^*\text{CH-CH}_3$</p> <p>43) $\text{R-}^*\text{CH-CH}_3 + ^* \rightleftharpoons \text{R=CH-CH}_3 + \text{H}^*$</p> <p>44) $\text{R-}^*\text{CH-CH}_3 + ^* \rightleftharpoons \text{R-CH=CH}_2 + \text{H}^* + ^*$</p> <p>45) $\text{R-}^*\text{CH-CH}_3 + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{RCH}_2\text{-CH}_3 + 2^*$</p> <p>M) Ramificación de olefinas</p> <p>46) $\text{R=CH-CH}_2^* + 2^* \rightleftharpoons \text{R-CH=C}^* + 2\text{H}^*$</p> <p>47) $\text{R-CH=C}^* + \text{CH}_2^* \rightleftharpoons \text{R-C(-CH}_3\text{)=C}^* + ^*$</p> <p>48) $\text{R-C(-CH}_3\text{)=C}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{R-C(-CH}_3\text{)=CH}_2 + 3^*$</p>

3.3 Sitios Activos en el catalizador

Si bien la definición de un catalizador requiere que este no cambie sus propiedades al término de la reacción, se ha encontrado que los sitios metálicos de los catalizadores usados en esta síntesis se transforman a carburos o a sitios oxidados. Esto con lleva a que estos sitios tengan actividad catalítica durante algunas partes de la síntesis y puedan participar en la formación de productos. La formación de estos sitios es más favorable termodinámicamente, bajo las condiciones de síntesis, para los

catalizadores basados en Fe que para los basados en Co (*Rofer-DePoorter, 1981*). Por lo tanto, la inclusión de estos sitios en el mecanismo de reacción es necesaria (Tabla 3.1).

3.4 Desarrollo del modelo cinético

De acuerdo al análisis de las energías de activación. El cobalto prefiere la ruta de inserción de CO, por lo tanto, las especies intermediarias serán descritas de acuerdo a este mecanismo. Este mecanismo de reacción consiste en tres partes: la activación, la formación de especies intermediarias y la formación de productos (Tabla 3.2).

La parte de activación, una molécula de CO se adsorbe sobre el catalizador mientras ocurre una disociación de la molécula H₂ (etapas 1 y 2). Las formaciones de las especies intermediarias generadas antes de la formación de productos constan de 3 etapas. La etapa 3 consiste en la formación de la especie C_{n-1}H_{2n-1}CO* que es exclusiva de la ruta de inserción, en el siguiente paso, la especie C_{n-1}H_{2n-1}CO* se transforma a la especie C_{n-1}H_{2n-1}CHO* con la inserción de un H* (etapa 4). La especie C_{n-1}H_{2n-1}CHO* es de gran importancia debido a que ésta conlleva a la generación de las especies formadoras de productos C_nH_{2n+1}* (etapa 5).

La formación de productos solo consistirá en n-parafinas, 1-olefinas y agua debido a que el uso de catalizadores basados en cobalto permite un bajo rendimiento en otros compuestos como alcoholes, compuestos ramificados, aldehídos, etc., que sí están presentes cuando se utiliza otro tipo de catalizador (*Davis y Ocelli, 2010*). Las n-parafinas se forman a partir de una eliminación reductiva (etapa 7) mientras que las 1-olefinas son producidas mediante una eliminación β-hidrida seguida por la desorción (etapa 8).

Una de las principales consideraciones de este modelo es que la formación de las 1-olefinas necesita un sitio activo cercano a la especie C_nH_{2n+1}* para que ésta ocurra, esta consideración se basa observando la tendencia de distribución de productos en la SFT y en el hecho de que los sitios de superficie activos constituidos de átomos metálicos con un bajo grado de saturación coordinativa son más reactivos (*van Santen y col., 2011, 2013*). Por lo tanto, un sitio activo debería reducir la energía de activación para la formación de las 1-olefinas.

Tabla 3.2 Etapas elementales del mecanismo de reacción para la síntesis Fischer-Tropsch, utilizando un catalizador basado en cobalto. * Sitio activo, ^{PC} Paso controlante.

N°	Reacción Elemental	Parámetro cinético
Activación		
1	$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$	K_1
2	$\text{H}_2 + 2* \rightleftharpoons 2\text{H}^*$	K_2
Especies intermediarias		
3 ^{PC}	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^* + *$ $\text{CO}^* + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^* + *$ $\text{CO}^* + \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}^* \rightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}^* + * \quad n \geq 3$	k_3
4	$\text{HCO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}^* + *$ $\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}^* + *$ $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CHO}^* + * \quad n \geq 3$	K_4
5	$\text{CH}_2\text{O}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{OH}^* + *$ $\text{CH}_3\text{CHO}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{OH}^* + *$ $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CHO}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* + \text{OH}^* + * \quad n \geq 3$	K_5
Agua		
6	$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2*$	K_6
n-parafinas		
7 ^{PC}	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_4 + 2*$ $\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2*$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2* \quad n \geq 3$	k_{7M} k_{7E} k_7
1-olefinas		
8 ^{PC}	$\text{C}_2\text{H}_5^* + * \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^* + *$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^* + * \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}^* + * \quad n \geq 3$	k_{8E} k_8

De acuerdo a la distribución de productos reportados (Todic, 2014) la formación de las n-parafinas de 1 y 2 carbonos tienen que ser modeladas con una cinética distinta al resto de las n-parafinas. De igual manera sucede con la 1-olefina de 2 carbonos (Tabla 3.3).

Para encontrar las velocidades de formación r_i de n-parafinas y 1-olefinas se deben establecer los pasos que controlan la síntesis. La formación de la especie $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}^*$ y la formación de n-parafinas y 1-olefinas serán tomadas como etapas

controlantes, cada una de ellas tendrá una velocidad de reacción k_i , mientras que, para las etapas de activación, formación de agua y el resto de especies intermediarias son tan rápidas que se encuentran en equilibrio, cada una de estas etapas contará con una constante de equilibrio K_i .

Tabla 3.3. Velocidades netas de reacción basadas en la estequiometría y en las cinéticas LHHW en función de los sitios libres y especies intermediarias y evento simple.

Velocidades netas de reacción I	
Reacciones involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch sobre catalizador de Cobalto	
$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$	n-parafina
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	1-olefina
$R_{CO} = \sum_1^n n(R_{C_nH_{2n+2}} + R_{C_nH_{2n}})$	$R_{H_2} = \sum_1^n [(2n + 1)R_{C_nH_{2n+2}} + 2nR_{C_nH_{2n}}]$
$R_{H_2O} = -R_{CO}$	
Formación de Productos	
n-parafinas	1-olefinas
$R_{CH_4} = k_{7M}\theta_{CH_3}\theta_H$	-----
$R_{C_2H_6} = k_{7E}\theta_{C_2H_5}\theta_H$	$R_{C_2H_4} = k_{8E}\theta_{C_2H_5}\theta_L$
$R_{C_nH_{2n+2}} = k_7\theta_{C_nH_{2n+1}}\theta_H$	$R_{C_nH_{2n}} = k_8\theta_{C_nH_{2n+1}}\theta_L$

La etapa No. 3 es una etapa controlante debido a que la energía que se requiere para la formación de esa especie es mayor que el resto de las especies intermediarias (mostrado en el análisis de energías de activación para la ruta por inserción, apartado anterior).

Las etapas No. 7 y 8 también son controlantes ya que participan directamente en la formación de n-parafinas y 1-olefinas.

Debido a que las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son exotérmicas y son sensibles a los cambios de temperatura, los parámetros cinéticos deben estar en función de la temperatura. Por lo tanto, las velocidades de reacción

estarán dadas de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (3.1) y los parámetros de equilibrio con la ecuación de Vant Hoff (3.2).

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right); \quad \text{Ecuacion de Arrhenius} \quad (3.1)$$

$$K_i = A_i \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right); \quad \text{Ecuación de Vant Hoff} \quad (3.2)$$

Como se muestra en la tabla 3.2, la formación de n-parafinas y 1-olefinas mayor de 2 carbonos siguen una tendencia en la velocidad de formación (Davis y Occelli, 2010 y Rofer-DePoorter, 1981), por lo que estas velocidades de formación serán descritas de acuerdo al concepto de evento simple.

El concepto de evento simple se refiere a que series homologas de reacción pueden ser agrupadas dentro de familias de reacción si la reacción química ocurre en partes reactivas análogas (Lozano-Blanco, 2008). En este caso tenemos dos series homologas de reacción las n-parafinas y 1-olefinas mayores de dos carbonos. La velocidad de reacción para estas series homologas será (3.3):

$$k_i = \frac{\sigma_{gl,r}}{\sigma_{gl,\neq}} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\widetilde{0},\neq}_i}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}_i}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Aquí $\sigma_{gl,r}$ y $\sigma_{gl,\neq}$ son el número global de simetría del reactivo y estado de transición respectivamente. k_B y h son las constantes de Boltzman y Planck. $\Delta S^{\widetilde{0},\neq}_i$ y $\Delta H^{0,\neq}_i$ son la entropía y entalpia del estado de transición. La ecuación anterior (3.3) se puede agrupar de manera similar a la ecuación de Arrhenius (3.1), obteniendo el número de eventos simples $n_{e,i}$ y el factor pre-exponencial del evento \widetilde{A}_i .

$$n_{e,i} = \frac{\sigma_{gl,r}}{\sigma_{gl,\neq}}; \quad \widetilde{A}_i = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\widetilde{0},\neq}_i}{R}\right); \quad (3.4)$$

Por lo tanto:

$$k_i = n_{e,i} \widetilde{A}_i \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}_i}{RT}\right) = n_{e,i} \widetilde{k}_i \quad (3.5)$$

Los cálculos de los números de simetría global se determinan cuando un rotor terminal tiene más de una conformación indistinguible sobre el eje co-linear del enlace sencillo respecto al resto de la molécula (*Domalski y col., 1988*). (Fig. 3.2 y ANEXO B).

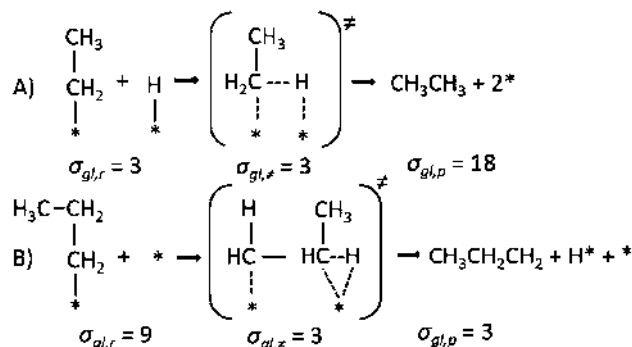


Figura 3.2 Números de simetría global: A) *n*-parafinas y B) 1-olefinas.

Para desarrollar la cinética de reacción se utilizará el modelo LHHW, donde se supone que existe uno o más pasos controlantes y que el resto de los pasos son reversibles y se encuentran en cuasi-equilibrio (*Tiscareño Lechuga, 2008*).

Como se muestra en la tabla 3.4, las velocidades de reacción están dadas en función de fracciones de sitios libres θ_L y fracciones ocupadas por especies intermediarias θ_i .

Encontrando la fracción de sitios totales (3.6):

$$\begin{aligned}
 \theta_T = 1 = \theta_L + \theta_{CO} + \theta_H + \theta_{OH} + \theta_{CH_3} + \theta_{C_2H_5} + \sum_{j=3}^n \theta_{C_nH_{2n+1}} + \theta_{HCO} + \theta_{CH_3CO} \\
 + \sum_{j=3}^n \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} + \theta_{CH_2O} + \theta_{CH_3CHO} + \sum_{j=3}^n \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

La Tabla 3.4 resume cómo se obtuvieron las fracciones de sitios ocupados por las especies intermediarias

Tabla 3.4. Fracciones de sitios θ_i ocupados en el catalizador de las especies involucradas en el mecanismo de reacción en función de P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2O} y el parámetro de distribución α_i .

Velocidad de reacción de la etapa elemental	Fracción de sitios libres
$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_L - k'_1 \theta_{CO} = 0$	$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_L$
$r_2 = k_2 P_{H_2} \theta_L^2 - k'_2 \theta_H^2 = 0$	$\theta_H = \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L$
$-\frac{d[C_n H_{2n+1}^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_{C_{n-1} H_{2n-1}}$ $- k_3 \theta_{CO} \theta_{C_n H_{2n+1}} - k_7 \theta_H \theta_{C_n H_{2n+1}}$ $- k_8 \theta_L \theta_{C_n H_{2n+1}} = 0$	$\theta_{CH_3} = \alpha_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L; n = 1$ $\theta_{C_2 H_5} = \alpha_1 \alpha_2 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L; n = 2$ $\theta_{C_n H_{2n+1}} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L; n \geq 3$
$r_4 = k_4 \theta_{C_{n-1} H_{2n-1} CO} \theta_H - k_4' \theta_{C_{n-1} H_{2n-1} CHO} \theta_L = 0$	$\theta_{HCO} = \alpha_1 \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$ $\theta_{CH_3 CO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$ $\theta_{C_{n-1} H_{2n-1} CO} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$
$r_5 = k_5 \theta_{C_{n-1} H_{2n-1} CHO} \theta_H^2 - k_5' \theta_{C_n H_{2n+1}} \theta_{OH} \theta_L = 0$	$\theta_{CH_2 O} = \alpha_1 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}} \theta_L$ $\theta_{CH_3 CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}} \theta_L$ $\theta_{C_{n-1} H_{2n-1} CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}} \theta_L$
$r_6 = k_6 \theta_{OH} \theta_H - k_6' P_{H_2 O} \theta_L^2$	$\theta_{OH} = \frac{1}{\sqrt{K_2 K_6}} \frac{P_{H_2 O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \theta_L$
Parámetro de distribución Anderson-Schulz-Flory	
$n=1$	$n=2$
	$n \geq 3$

$$\alpha_1 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}} \quad \alpha_2 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}} \quad \alpha_n = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + n e p_n \bar{k}_7 \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8n} n e o_n \bar{k}_8}$$

Después de sustituir la fracción de sitios θ_i en la ecuación de sitios totales θ_T y resolviendo para la fracción de sitios libres θ_L . La fracción de sitios libres se obtiene (3.7).

$$\theta_L = \left[\left(\sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{1.5}} \right) \left(\alpha_1 + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{i=3}^n \prod_{i=3}^n \alpha_i \right) \right]^{-1} \quad (3.7)$$

Al desarrollar el modelo aparece un parámetro α_n que es el parámetro de la distribución de Anderson-Schulz-Flory que fue introducido para el estudio de reacciones de polimerización (Förtsch, 2015), que de manera general tiene la definición (2.42).

3.5 Simulación

El proceso se modeló en un reactor tubular empacado de flujo pistón (PFR), cuya ecuación de diseño se tomó en la forma (3.8), con condiciones iniciales (3.9).

$$\frac{dF_i}{dW_{cat}} = R_i \quad i = 1, 2 \dots (2n + 2) \quad (3.8)$$

$$F_i(0) = 0 \text{ cuando } W_{cat}^0 = 0 \quad (3.9)$$

Aquí, F_i son los flujos de la especie i en mol/h y W_{cat} es el peso de catalizador y R_i son las velocidades netas de reacción (ver tabla 3.6). De acuerdo al número de carbonos simulados tendrán $(2n + 2)$ ecuaciones diferenciales. Ya que las velocidades netas de reacción están dadas en presiones parciales, es necesario pasar las presiones parciales en función de los flujos molares (3.10). Utilizando las siguientes ecuaciones mantenemos la consistencia matemática de las ecuaciones diferenciales.

$$P_i = P_0 \frac{F_i}{F_T} \quad i = CO, H_2 \text{ y } H_2O \quad F_T = \sum_{i=1}^{2n+2} F_i \quad (3.10)$$

Esta simulación se está llevando de manera isotérmica, y suponiendo que la presión se mantiene constante a lo largo del reactor. Las condiciones en las que se llevó a cabo la simulación fueron:

- Temperatura, T, de 530 y 545 K.
- Presión, P, de 2., 5 y 10 Mpa.
- Relación de alimentación H₂/CO de 2.4 y 2.5.
- Masa de catalizador, W_{cat}, de 3.45 g.
- Simulación hasta un número de carbonos, n, igual a 17.

Las entalpías de reacción y energías de activación mostrados en la tabla 3.5 fueron utilizados durante la simulación, éstos datos fueron obtenidos de la literatura (*Todic, 2014*) que fueron obtenidos en varios experimentos usando catalizador de cobalto. Los valores de los parámetros que resaltan se ajustaron mediante la premisa de si se utilizan más sitios catalíticos para llevar a cabo la reacción, la energía de activación puede cambiar, (como se mencionó en la sección de Desarrollo del modelo cinético en esta misma sección)

Tabla 3.5. Entalpías de reacción ΔH_i y energías de activación E_{ai} para las etapas de reacción de la síntesis Fischer-Tropsch.

Parámetro	Valor	Unidades
ΔH_1	-48.9	kJ/mol
ΔH_2	-9.4	kJ/mol
E_{a3}	92.8	kJ/mol
ΔH_4	16.2	kJ/mol
ΔH_5	11.9	kJ/mol
ΔH_6	14.5	kJ/mol
E_{a7}	75.5	kJ/mol
E_{a7M}	65.4	kJ/mol
E_{a7E}	80.3	kJ/mol
E_{a8}	100.4	kJ/mol
E_{a8E}	103.2	kJ/mol

De acuerdo a esta premisa (*Van Santen*), se evaluaron distintas energías de activación desde el intervalo de $85 < E_{a8} < 110$ kJ/mol y $88 < E_{a8} < 110$ kJ/mol hasta encontrar los

valores que más se ajustaban a los datos experimentales. Para poder realizar esta evaluación se utilizó el paquete Excel® de Microsoft Office®. De igual manera se realizó la evaluación de los factores pre-exponenciales A_i . Los intervalos utilizados para cada evaluación se fijaron de acuerdo a la revisión de distinta literatura (Todic, Van Santen). En la sección de Resultados se muestran los valores obtenidos.

Para poder resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas se utilizó Matlab® y Polymath®. Estos dos softwares incluyen una subrutina para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), esta subrutina utiliza el método de Ruge-Kutta de 4º orden.

Las velocidades netas para la síntesis Fischer-Tropsch utilizadas en la simulación del reactor PFR se resumen a continuación en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Velocidades netas de reacción basadas en la estequiometría y en las cinéticas LHHW y evento simple finales en función de parámetros conocidos.

Velocidades netas de reacción	
Reacciones involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch sobre catalizadores de Cobalto	
$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$	n-parafina
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	1-olefina
$R_{CO} = \sum_1^n n(R_{C_nH_{2n+2}} + R_{C_nH_{2n}})$	$R_{H_2} = \sum_1^n [(2n + 1)R_{C_nH_{2n+2}} + 2nR_{C_nH_{2n}}]$
$R_{H_2O} = -R_{CO}$	
Formación de Productos	
n-parafinas	1-olefinas
$R_{CH_4} = k_{7M}K_2P_{H_2}\alpha_1\theta_L^2$	-----
$R_{C_2H_6} = k_{7E}K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2\theta_L^2$	$R_{C_2H_4} = k_{8E}\sqrt{K_2P_{H_2}}\alpha_1\alpha_2\theta_L^2$
$R_{C_nH_{2n+2}}$	$R_{C_nH_{2n}}$
$= n_{epn}\widetilde{k}_7K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2\prod_{i=3}^n\alpha_i\theta_L^2 \quad n \geq 3$	$= n_{eon}\widetilde{k}_8\sqrt{K_2P_{H_2}}\alpha_1\alpha_2\prod_{i=3}^n\alpha_i\theta_L^2 \quad n \geq 3$

$$\theta_L = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2 K_6}} \frac{P_{H_2 O}}{\sqrt{P_{H_2}}} + \left(\sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{1.5}} \right) (\alpha_1 + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{i=3}^n \prod_{l=3}^n \alpha_l)}$$

$n=1$
 $n=2$
 $n \geq 3$

$$\alpha_1 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}} \quad \alpha_2 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}} \quad \alpha_n = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + n e p_n \bar{k}_7 \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8n} e o_n \bar{k}_8}$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Rutas de activación

La energía de activación de cada etapa se obtuvo de la literatura, para la ruta H-asistida y no asistida se obtuvieron de *Ojeda (2010)*; y para la ruta por inserción del CO de *Storsaeter (2006)*.

Análisis de la energía de activación muestran que, tanto para los catalizadores basados en Fe como para los basados en Co, la ruta de activación por disociación asistida es más viable que la no asistida (Fig. 4.1), esto se debe a que las barreras de energía de activación son más pequeñas para la primera ruta. La ruta de activación por disociación no asistida es más factible en catalizadores basados en Fe, debido a que el Fe promueve la formación de óxidos y carburos, además en los catalizadores basados en cobalto se necesitaría mayor energía para la formación del carburo (*Ishida, 1991*).

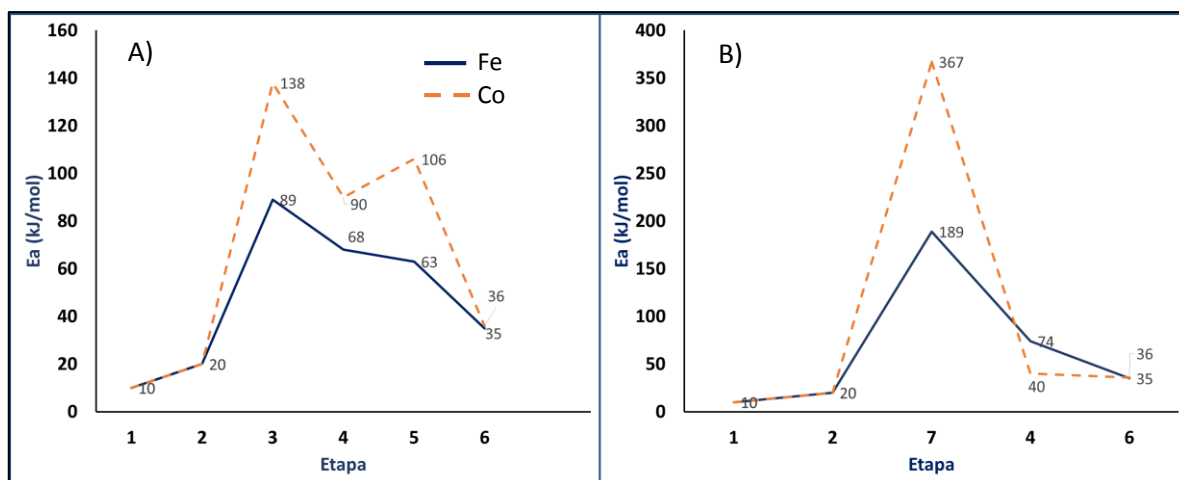


Figura 4.1. Energía de activación de las rutas de activación del CO. A) Ruta por disociación asistida con H_2 , B) Ruta por disociación no asistida.

La ruta de activación por inserción del CO (Fig. 4.2) parece ser más factible para los catalizadores de Co, debido a lo siguiente. La etapa 3 es la misma tanto para la ruta de disociación asistida por H_2 como para la de inserción del CO. Las etapas posteriores para la ruta por disociación asistida requieren mayor energía de activación que las de la ruta por inserción de CO, además, en la ruta por disociación asistida hay generación de grupos OH^- , los cuales son precursores de la formación de alcoholes. Se ha visto que, en la distribución de productos, cuando se utilizan catalizadores de Co, no hay formación de estos compuestos (*Todic, 2014*). Por lo que, la ruta factible para catalizadores basado en Co será la ruta por inserción, mientras que para los catalizadores basados en Fe será más viable la ruta por disociación asistida.

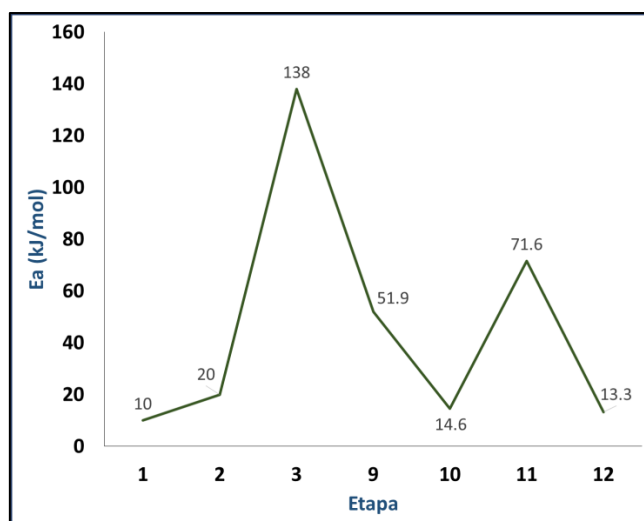


Figura 4.2. Energía de activación para la ruta de activación por inserción del CO para el Cobalto.

4.2 Número de eventos simples

El número de eventos simple se muestra en la tabla 4.1 para las -olefinas.

Tabla 4.1 Número de eventos simples calculados para las 1-Olefinas a partir de los números de simetría de la molécula.

Número de carbono	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	3
4	18	9	2
5	36	27	1.33
6	72	81	0.89
7	144	243	0.59
8	288	729	0.40
9	576	2187	0.26
10	1152	6561	0.18

La ecuación que determina la relación entre la longitud de cadena y el número de eventos simples se obtuvo encontrando la tendencia de la curva. Mediante una regresión exponencial se encontró:

$$n_{e,o} = 10.125 \exp(-0.405n) \quad (4.1)$$

Aquí (4.1) n es el número de carbonos (longitud de cadena) de las 1-olefinas y n_e es el número de eventos simples asociados a este producto. La relación encontrada tiene una forma muy similar a la utilizada por *Todic y colaboradores (2015)* para describir el comportamiento de la formación de las 1-olefinas. La relación de Todic se refiere al efecto que produce la desorción de las 1-olefinas debido a la interacción de fuerzas de Van der Waals débiles entre la superficie del catalizador y el hidrocarburo adsorbido a ésta, lo cual se ve reflejado en un decaimiento exponencial en la velocidad de formación de esta especie. La relación que describe este decaimiento (explicado en el apartado de antecedentes, Ec. 1.3) es de la forma $k_{d,n} = k_{d,0} \exp(cn)$. El valor encontrado para la constante c , que describe la interacción de la superficie con la especie adsorbida es de alrededor de **-0.27** (*Todic y col., 2015*). Podemos ver que el valor encontrado por la relación del número de eventos simples no difiere mucho de este valor reportado, por lo que podemos decir que considerar los números globales de simetría explica la formación de 1-olefinas, si necesidad de incluir interacciones de fuerzas de Van der Waals. En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento de esta ecuación en función del número de carbonos.

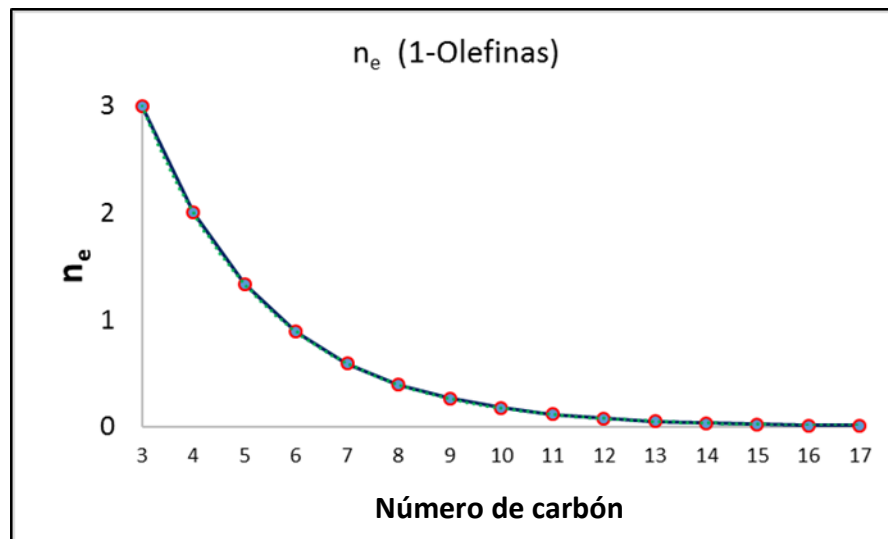


Figura 4.3 Comportamiento del número de eventos simples para las para las 1-Olefinas.

El número de eventos simples encontrados para las n-parafinas se mantiene constante a un valor:

$$n_{e,p} = 3 \tag{4.2}$$

Eso explica porque las n-parafinas no exhiben esa caída exponencial marcada en su velocidad de crecimiento. Esto coincide con las predicciones globales del método de distribución ASF, y además permite describir la alta selectividad observada hacia metano.

4.3 Distribución de productos

Los parámetros cinéticos usados con este modelo se muestran en la tabla 4.2. Tanto las entalpías de reacción y algunas energías de activación (en las n-parafinas) están reportadas en la literatura (*Todic y col., 2014*). Las energías de activación de las 1-Olefinas son más pequeñas que las reportadas en la literatura debido a que necesitan un sitio activo adicional para su formación, en comparación con otros modelos (*Todic y col., 2014; Förtsch y col., 2015*). Aunque las energías de activación disminuyen, éstas siguen estando dentro de valores razonables reportados ($45 \text{ kJ/mol} < E_a < 118 \text{ kJ/mol}$) (*Lozano-Blanco, 2008; van Santen, 2011; Shetty, 2011*).

Tabla 4.2 Parámetros cinéticos. Factor de frecuencia A_i , Entalpía de reacción ΔH_i y Energía de activación E_{ai} para cada etapa de reacción de la SFT.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
A₁	1.98×10^{-4}	Mpa-1	ΔH_1	-48.9	kJ/mol
A₂	4.92×10^{-4}	Mpa-1	ΔH_2	-9.4	kJ/mol
A₃	1.24×10^9	mol/(g _{cat} -h)	E_{a3}	92.8	kJ/mol
A₄	1.08×10^6	-	ΔH_4	16.2	kJ/mol
A₅	2.94×10^{-1}	-	ΔH_5	11.9	kJ/mol
A₆	4.77×10^6	MPa	ΔH_6	14.5	kJ/mol
A₇	1.36×10^8	mol/(g _{cat} -h)	E_{a7}	75.5	kJ/mol
A_{7M}	2.21×10^8	mol/(g _{cat} -h)	E_{a7M}	65.4	kJ/mol
A_{7E}	1.36×10^8	mol/(g _{cat} .h)	E_{a7E}	76.4	kJ/mol
A₈	1.23×10^9	mol/(g _{cat} -h)	E_{a8}	90.1	kJ/mol
A_{8E}	1.38×10^8	mol/(g _{cat} -h)	E_{a8E}	93.1	kJ/mol

Usando los parámetros reportados en la tabla 4.2, este modelo predice tanto la conversión de CO y la distribución de productos hasta un número de carbonos igual a 17. Las velocidades de formación de las n-parafinas y 1-olefinas (Fig. 4.4) y la relación 1-olefinas/n-parafinas exhiben la tendencia típica obtenida en la distribución de productos de la SFT para todas las condiciones consideradas en este trabajo. De

acuerdo con los resultados en la literatura (Lozano-Blanco, 2008; Davis, 2010; Todic, 2014); también, el modelo describe satisfactoriamente la selectividad de productos. Como se presentó la sección 2.n, la relación entre los números globales de simetría determina la selectividad de los productos dentro de una familia de reacción ($n > 3$). Por lo tanto, la caída exponencial de las velocidades de las 1-Olefinas en el intervalo de números de carbonos C₃-C₁₇ es descrita de una manera adecuada por esta relación.

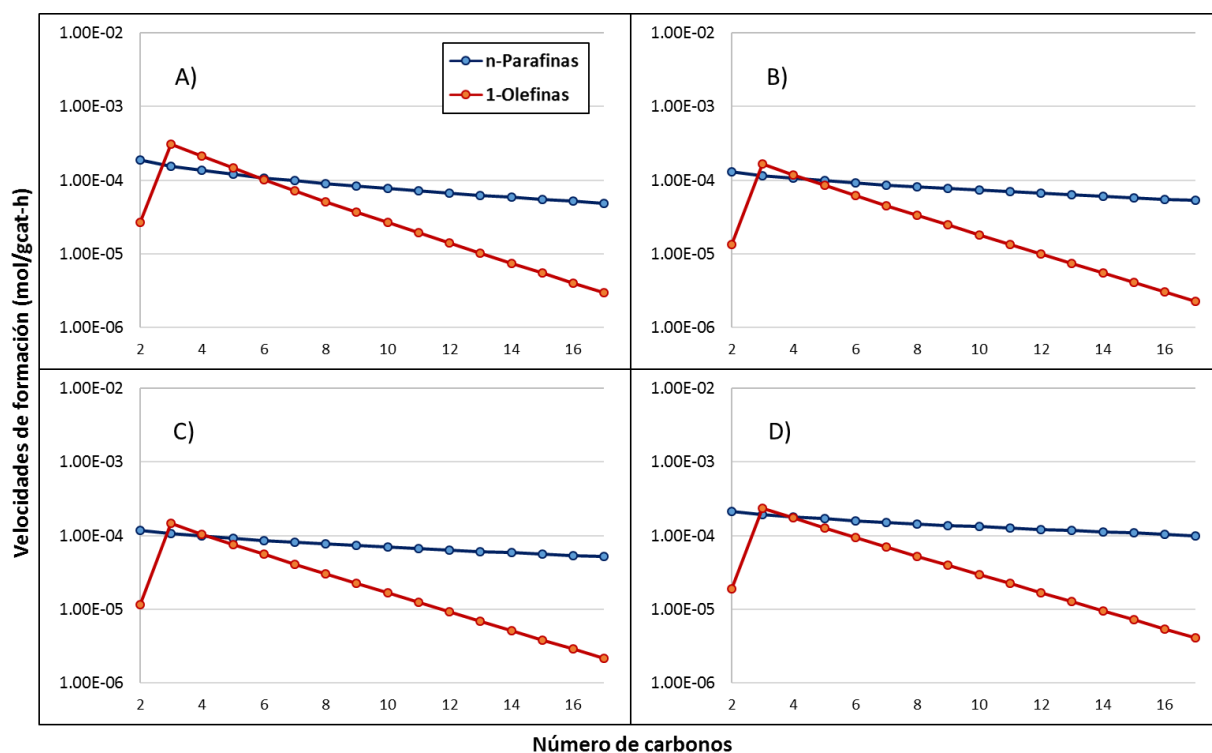


Figura 4.4. Distribución de productos calculada: **A)** $T = 530\text{ K}$, $P = 2.5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 4.5\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 32\%$; **B)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 1.35\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 25\%$; **C)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 3.1\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 39\%$ and **D)** $T = 545\text{ K}$, $P = 10\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.4$, $WHSV = 3.66\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 49\%$.

Las velocidades de formación no difieren de las encontradas experimentalmente, la velocidad de formación de n-parafinas de la simulación van en el orden de 10^{-3} - 10^{-4} mol / (gcat. h) mientras que las experimentales están alrededor de 10^{-4} mol / (gcat. h). En el caso de 1-olefinas, la simulación reporta una velocidad de formación entre 10^{-4} y 10^{-5} mol / (gcat. h) y la experimental también varía entre 10^{-4} y 10^{-5} mol / (gcat. h). Todo esto a condiciones iguales de operación.

La relación 1-olefinas/n-parafinas disminuye con el número de carbonos (Fig. 4.5). Esto puede ser atribuido a la reincorporación de las 1-olefinas más pesadas hacia

el catalizador por la subsecuente hidrogenación a n-parafinas o a crecimiento de cadena (Lozano-Blanco, 2008; Todic, 2014; Yan, 2009; Yakubovich, 2007).

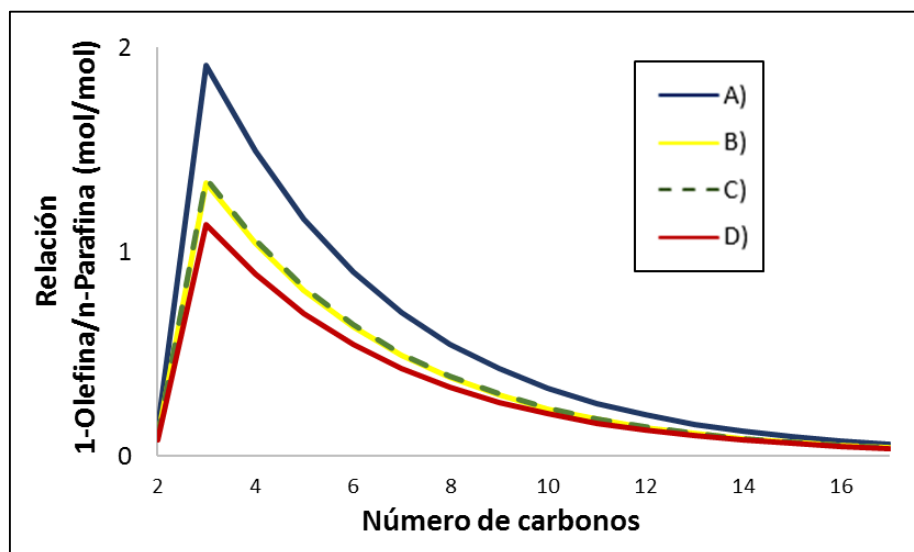


Figura 4.5 Relación calculada de 1olefinas/n-parafinas: **A)** $T = 530\text{ K}$, $P = 2.5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 4.5\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 32\%$; **B)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 1.35\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 25\%$; **C)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 3.1\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 39\%$ and **D)** $T = 545\text{ K}$, $P = 10\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.4$, $WHSV = 3.66\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 49\%$.

En la Figura 4.6 se muestra el parámetro de distribución también conocido como la probabilidad de crecimiento de cadena. Vemos que los valores y la tendencia están de acuerdo con los reportados. Se observa que la probabilidad de crecimiento para el producto de 3 carbonos tiene un punto mínimo y después va en incremento para después mantenerse constante entre los productos de 12 y 15 carbonos. La probabilidad de crecimiento está en función de parámetro de velocidad, ajustar de una manera correcta esos parámetros nos dará una mejor predicción de este parámetro.

Las desviaciones observadas para la formación de productos de las especies C_1 y C_2 , es decir, el alto rendimiento molar del metano y el bajo rendimiento molar del etano, se predijeron mediante el parámetro de ASF (Fig. 4.6). La probabilidad de crecimiento, α , no es capaz de tomar en cuenta todas las características observadas experimentalmente, sin embargo, este parámetro permite conocer la desviación en forma muy general del comportamiento de la SFT, principalmente el efecto de selectividad para especies de número de carbonos altos (Förtchy col., 2015). Pruebas experimentales indican que α incrementa con el aumento de la presión total del reactor sobre los catalizadores soportados de cobalto (Davis y Ocelli; 2010).

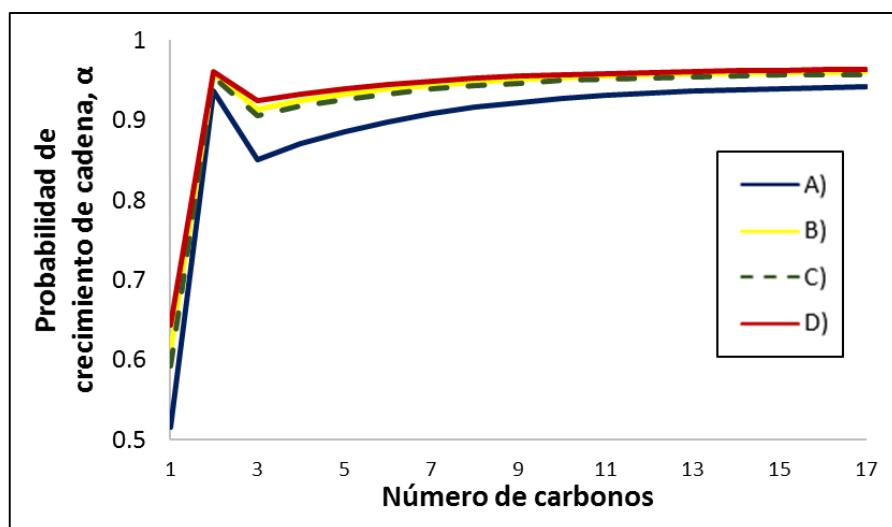


Figura 4.6 Probabilidad de crecimiento de cadena en la SFT: **A)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 2.5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 4.5 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 32\%$; **B)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 1.35 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 25\%$; **C)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 3.1 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 39\%$ and **D)** $T = 545 \text{ K}$, $P = 10 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.4$, $WHSV = 3.66 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 49\%$.

La Figura 4.7 muestra el porcentaje de sitios ocupados por las especies que intervienen en el modelo cinético. Se puede observar que casi al inicio y al final de la reacción la mayoría de catalizador está ocupado por CO, también se puede ver que al transcurrir la reacción los sitios ocupados de las especies intermediarias van en aumento, ya que estas son la especies que generen los productos. El porcentaje de sitios ocupados del modelo comparados con los reportados por Todic llevan a una tendencia similar, sin embargo se puede ver claramente hay mayor cantidad de sitios libres en Todic (2014) que los reportados por este modelo.

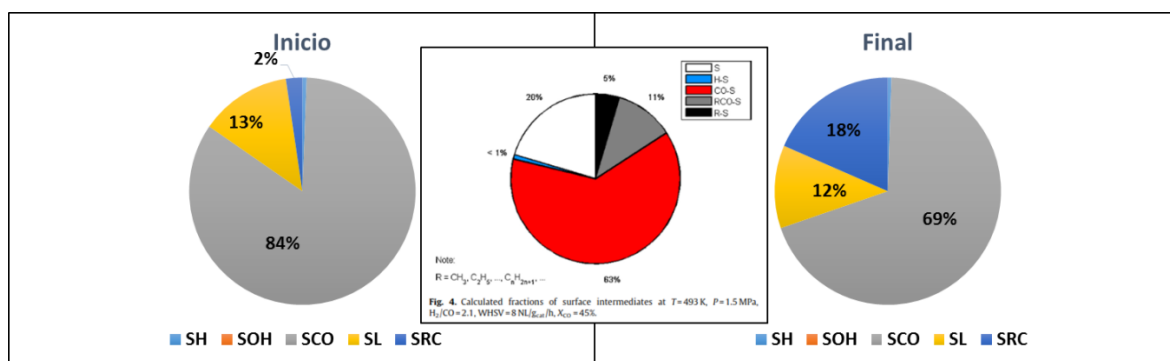


Figura 4.7. Porcentaje de sitios ocupados por las especies adsorbidas en el catalizador al inicio y final de la reacción $T = 493 \text{ K}$, $P = 2 \text{ Mpa}$, $H_2/CO = 2.1$, $W_{cat} = 5 \text{ g}$, $X_{CO} = 21.6\%$.

La fracción de sitios ocupada por las especies intermediarias sobre el catalizador de cobalto fueron calculadas para distintas condiciones (Fig.4.8) Los resultados muestran que la especie adsorbida CO es la más abundante sobre la superficie de catalizador de cobalto; esta observación coincide con estudios que han demostrado que alrededor del 60-80 % de la superficie está cubierta por la especie CO adsorbida (*den Breejen, 2009; van Dijk,(2) 2003*). Las especies intermediarias adsorbidas fueron agrupadas dentro de la variable θ_{R-C} , que representa la suma de todas las especies intermediarias presentes en la SFT durante el crecimiento de cadena. El valor estimado de θ_{R-C} se encuentra alrededor del 10%; en la literatura, estudios reportan usualmente un recubrimiento de esta especie con un porcentaje menor al 10% (*den Breejen, 2009; van Dijk, (1) 2003*). Por otro lado, el recubrimiento de hidrogeno atómico y la especie OH son prácticamente no observados (menores al 1%), esto es consecuencia de suponer que las reacciones en las cuales el hidrogeno se consume son muy rápidas. Pero también, en estudios de DFT se determinó que el aumento de superficie de catalizador cubierta por CO disminuye la entalpia de reacción de H₂, por lo que el recubrimiento de esta especie se reduce (*Ojeda y col., 2010*).

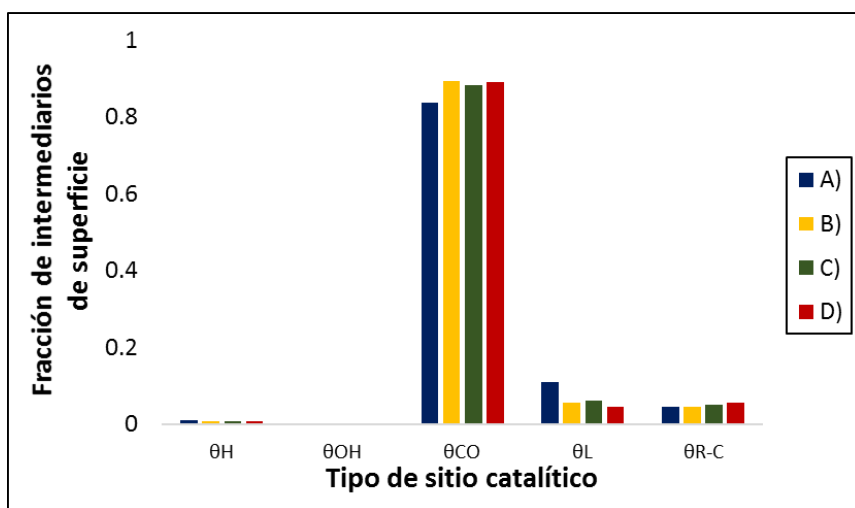


Figura 4.8 Fracción de sitios de especies intermediarias calculadas sobre el catalizador de cobalto: **A)** $T = 530\text{ K}$, $P=2.5\text{ MPa}$, $H_2/CO=2.5$, $WHSV=4.5\text{ NL/g}_{cat}\cdot h$, $X_{CO} = 32\%$.; **B)** $T = 530\text{ K}$, $P=5\text{ MPa}$, $H_2/CO=2.5$, $WHSV=1.35\text{ NL/g}_{cat}\cdot h$, $X_{CO} = 25\%$.; **C)** $T = 530\text{ K}$, $P=5\text{ MPa}$, $H_2/CO=2.5$, $WHSV=3.1\text{ NL/g}_{cat}\cdot h$, $X_{CO} = 39\%$, **D)** $T = 545\text{ K}$, $P=10\text{ MPa}$, $H_2/CO=2.4$, $WHSV=3.66\text{ NL/g}_{cat}\cdot h$, $X_{CO} = 49\%$.

Los efectos de la temperatura y presión parecen ser más pequeños sobre las n-parafinas que sobre las 1-olefinas (Figs. 4.4 y 4.6). Entonces, esto sugiere que un enfoque de equilibrio termodinámico sobre las 1-olefinas permitirían un entendimiento más claro del comportamiento de distribución de productos de la SFT (*Lu y col., 2012*).

También se puede observar que los efectos de presión son más importantes que los de la temperatura. Por otro lado, las condiciones termodinámicas factibles ocurren a temperaturas más altas cuando no se utiliza un catalizador, debido a que la energía libre de Gibbs se aproxima a cero. Sin embargo, en estas condiciones no es posible obtener alto rendimiento de las especies generadas. Por lo tanto, es de considerar que las reacciones son controladas más por la cinética que por la termodinámica.

4.4 Comparación entre resultados experimentales y calculados

La Figura 4.9 muestra la comparación entre los valores calculados y experimentales para la conversión de CO y la fracción mol de metano durante la síntesis Fischer-Tropsch a distintas condiciones de operación. Se puede observar la capacidad del modelo para estimar la conversión de CO y metano en las condiciones investigadas. El error relativo, de hecho, es de 12.5%, cuyo valor se encuentra dentro de aquellos reportados para otros modelos cinéticos para la síntesis Fischer-Tropsch reportados. (Teng y col.,2006; Todić y col., 2014).

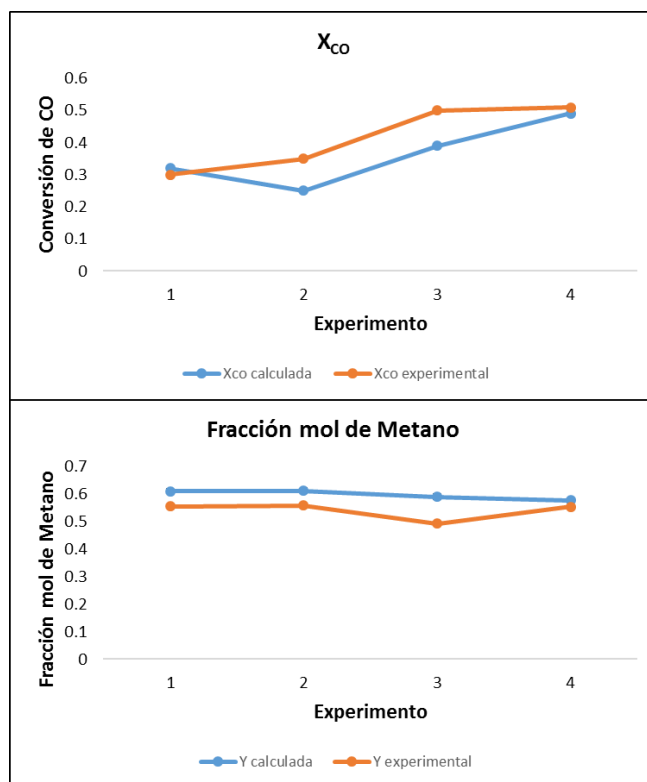


Figura 4.9 A) Conversión de CO. **B)** Fracción mol de metano: **1)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 2.5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 4.5 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 32\%$; **2)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 1.35 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 25\%$; **3)** $T = 530 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 3.1 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 39\%$, **4)** $T = 545 \text{ K}$, $P = 10 \text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.4$, $WHSV = 3.66 \text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 49\%$.

Respecto a las fracciones mol de las n-parafinas y 1-olefinas, en la figura 4.10 se ilustra un diagrama de paridad en donde se compara la desviación entre los valores experimentales y calculados con el modelo cinético desarrollado para el número de carbono entre C₂ y C₁₇. Notablemente, con un simple conjunto de parámetros de velocidad (reducido por la introducción del concepto cinético del evento simple), el presente modelo puede describir los efectos de todas las condiciones de proceso estudiadas sobre la distribución de productos.

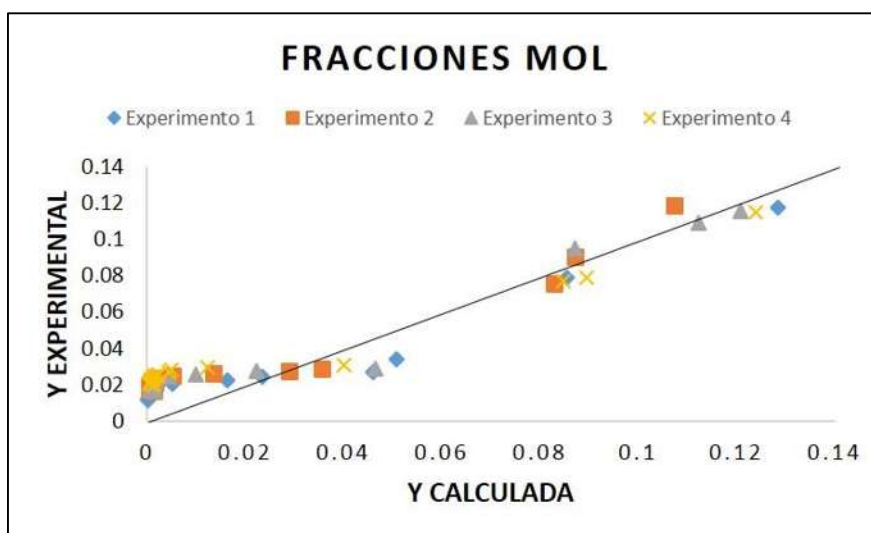


Figura 4.10 Comparación de fracciones mol experimentales y calculadas: **1)** $T = 530\text{ K}$, $P = 2.5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 4.5\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 32\%$.; **2)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 1.35\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 25\%$.; **3)** $T = 530\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.5$, $WHSV = 3.1\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 39\%$.; **4)** $T = 545\text{ K}$, $P = 10\text{ MPa}$, $H_2/CO = 2.4$, $WHSV = 3.66\text{ NL/g}_{cat}\text{-h}$, $X_{CO} = 49\%$.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo cinético completo para la SFT sobre un catalizador basado en cobalto, tomando en cuenta el mecanismo de inserción de CO y cuestiones termodinámicas y cinéticas. Este modelo es capaz de describir las desviaciones típicas de la distribución de productos, tanto la alta y baja selectividad del metano y etileno respectivamente y las tendencias de las especies C_{3+} entre los intervalos de operación de 490-550 K, 2.5-10 MPa y velocidades espaciales entre 3.1-4.5 WHSV.

La introducción del concepto del evento simple permite reducir el número de parámetros cinéticos ajustables, es decir, disminuir las constantes de velocidad cinética, y explicar la probabilidad de crecimiento y la relación de 1-olefinas/n-parafinas. El modelo de SEMK describe adecuadamente los datos experimentales obtenidos de la literatura para un catalizador de cobalto.

De acuerdo al análisis de energía de activación, para los catalizadores basados en Fe es más factible la ruta de activación por disociación H-asistida que la no asistida. Mientras que, para los catalizadores basados en Co, la ruta de activación por inserción de CO es más viable que la H-asistida. Tanto para los catalizadores basados en Fe como en Co puede existir una competencia entre sus posibles rutas de activación.

Las reacciones (eventos) que se tomaron para modelar la síntesis son las mostradas en la Tabla 3.1. Todas estas reacciones pueden ser utilizadas para la modelación sobre los catalizadores de Fe y Co, excepto la reacción de formación de alcoholes. Esta reacción no se incluyó en el mecanismo para el Co debido a que en este tipo de catalizadores no hay formación de tales productos.

De igual manera el modelo describe de manera adecuada las tendencias que existen en la velocidad de formación de productos y la probabilidad de crecimiento de cadena, estos dos factores son importantes para establecer de manera correcta la distribución de productos del proceso. Los parámetros cinéticos deben ser evaluados de acuerdo al modelo cinético para que exista un menor porcentaje de error. Este error podría ser minimizado con un modelo de optimización.

El modelo puede ser usado como una herramienta para garantizar la conversión deseada con la distribución de productos requerida y también para el diseño y desarrollo de catalizadores y reactores para la SFT.

CAPITULO 6. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

-
1. En el uso de la metodología del evento simple (SEMK), exclusivamente para la síntesis Fischer-Tropsch, no se recomienda utilizar álgebra lineal booleana para caracterizar las especies involucradas en las reacciones de éstas, ya que la formación de las especies siempre ocurre de manera homóloga.
 2. Desarrollar más modelos cinéticos utilizando la metodología del evento simple para diferentes tipos de catalizadores, en donde se incluyan un número mayor de reacciones, para comprobar que efectivamente está metodología se puede usar indistintamente en cualquier tipo de proceso y sobre cualquier tipo de catalizador.
 3. Realizar un modelado con distintos tipos de reactores, desde los que se usan a nivel laboratorio como los que se tienen a nivel industrial, tomando en cuenta factores importantes para el diseño del reactor, por ejemplo, los problemas de transporte, principalmente en la transferencia de calor, que es uno de los parámetros más importantes en el diseño y control en este proceso.
 4. En cuanto a la simulación, también se podría mejorar haciéndola más realista, es decir, tomando al reactor de manera no isotérmico y tomando los efectos de la caída de presión y otros factores que son de importancia en el modelado de los reactores químicos.
 5. Realizar experimentos a nivel laboratorio para evaluar y validar el modelo cinético de una manera más concreta (en ocasiones no son suficientes los datos reportados en la literatura).
 6. Después de tener un modelo y simulación para el proceso de la SFT tomando en cuenta todas las consideraciones anteriores, se podría hacer un modelo de optimización para encontrar las mejores condiciones de operación de proceso en para obtener los mejores conversiones y rendimientos de productos específicos.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar López R., Maya Yescas R., López Pérez P.A. (2011), “Ingeniería de Reactores Químicos Catalíticos, Modelado, Simulación y Control”. *Editorial Académica Española, Madrid*.

Anderson R.B. (1956) “Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis”. *vol. 4, Van Nos-trand Reinhold, New York*.

Anderson R.B. (1984) “The Fischer-Tropsch Synthesis”. *Academic Press, Orlando*.

Anderson, R.B., Friedel, R.A., Storch, H.H. (1951) “Fischer–Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain”. *J. Chem. Phys. 19: (3) 313–319*.

Bera T., Thybaut J.W., Marin G.B. (2011), “Single Event Microkinetics of Aromatics Hydrogenation on Pt/H-ZSM22”. *American Chemical Society (Catalysis); 50: 12933-12945*.

Bera T., Thybaut J.W., Marin G.B. (2012), “Extension of The Single Event Microkinetic Model to Alkyl Substituted Monoaromatics Hydrogenation on a Pt Catalyst”. *American Chemical Society (Catalysis); 2: 1305-1318*.

Berger J.R., Stitt E.H., Marin G.B., Kaptejin F., Moulijn J.A. (2001), “Chemical Reaction Kinetics in Practice”. *Cattech; 5 (1): 30-60*.

Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., van Dillon A.J., de Jong K.P. (2006). “Cobalt particle size effects in the Fischer Tropsch reaction studied with carbon nanofibre supported catalysts”. *J. Am. Chem. Soc. 128: 3956–64*.

Bhatelia T., Sun Y., Li C., Hazwinke P., Burke N., Suge V. (2014). “Chain length depended olefin re-adsorption model for Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst”. *Fuel Processing Technology; 125: 287-289*.

Bukur, D.B.; Koranne, M.; Lang, X.; Rao, K.R.P.M.; Huffman, G.P. (1995), “Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst”, *Appl. Catal. A, 126: 85–113*.

Clymans P.J., Froment G.F. (1983), “Computer-Generation of Reaction Paths and Rate Equations in The Thermal Cracking of Normal and Branched Paraffins”. *Computer and Chemical; 8 (2):137-142*.

Davis B.H. (2003) “Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities”. *Prep. Pap. -Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem; 48(2) 787*.

Davis H.B., Ocelli M.L. (2010). “Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalyst and catalysis”. Ed. CRC Press, Taylor and Francis, USA.

De Deugd R.M. (2004) “Fischer-Tropsch synthesis revisited; efficiency and selectivity benefits from imposing temporal and/or spatial structure in the reactor”. *Ponsen & Looijen B.V., Wageningen, The Netherlands.*

Dewachtere N.V, Santaella F., Froment G F. (1999), “Application of a Single-Event Kinetic Model in The Simulation of an Industrial Riser Reactor for The Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil”. *Chemical Engineering Science; 54: 3653-3660.*

Ermolaev V.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z., Tretyakov V.F. (2015) “Laboratory and pilot plant fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation”. *Chemical Engineering Science; 138: 1-8.*

Ernst, B.; Bensaddik, A.; Jilaire, L.; Chaumette, P.; Kienemann, A. (1998) “Study on cobalt silica catalyst during reduction and Fischer- Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD”. *Catal. Today; 39: 329–341.*

Feng W., Vynckier E., Froment G.F. (1993), “Single-Event Kinetics of Catalytic Cracking”. *Industrial & Engineering Chemistry Research; 32 :2997-3005.*

Flory, P.J. (1936) “Molecular size distribution in linear condensation polymers”. *American Chemical Society; 38: 1877-1885.*

Fogler, H.S. (2008), “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. *Pearson-Prentice Hall, Cuarta Edición, Capítulo 7: 377-394.*

Förtsch D., Kyra P., Groß-Hardt E. (2015) “The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model describe common deviations”. *Chemical Engineering Science; 138: 333-346.*

Gaube J., Klein H.F. (2008) “Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt”. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical; 283: 60-68.*

Guillaume D., Surla K., Galtier P. (2003), “From Single Event Theory to Molecular Kinetics: Applications to Industrial Process Modeling”. *Chemical Engineering Science; 58: 4861-4869.*

Herigton E.F.G. (1946) “The Fischer-Tropsch synthesis: considered as a polymerization reaction”. *Chemical Industries*; 65: 346-347.

Ishida K., Nishizawa T. (1991) “The C-Co (Carbon-Cobalt) system”. *Journal of Phase Equilibria*; 12:4.

Loffreda D., Delbecq F., Vigné F., Saute P. (2009) “Fast prediction of selectivity in heterogeneous catalysis from extended brønsted–evans–polanyi relations: a theoretical insight”. *Angew. Chem. Int. Ed*; 48: 8978–8980.

Lox E.S., Froment G.F. (1993) “Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 1. Experimental procedure and results”. *American Chemical Society*; 32: 61-70.

Lox E.S., Froment G.F. (1993) “Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling”. *American Chemical Society*; 32: 71-82.

Lox, E.S.; Marin, G.B.; de Graeve, E.; Bussiere, P. (1988), “Characterization of a promoted precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”; *Appl. Catal. A*, 40: 197–218.

Lozano-Blanco G., Thybaut J.W., Surla K., Galtier P., Marin G. B. (2008), “Fischer-Tropsch synthesis: development of a microkinetic model for metal catalysis”. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*; 61 (4): 489-496.

Lozano-Blanco G., Thybaut J.W., Surla K., Galtier P., Marin G.B. (2008), “Single Event Microkinetic Model for Fisher-Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47: 5879-5891.

Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. (2010) CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*; 272: 287-297.

Park S., Jung I., Lee U., Na J., Kshetrimayum K.S., Lee Y., Lee C-J., Han C. (2015) “Desing and modeling of large-scale cross-current multichannel Fischer-Tropsch reactor using channel decomposition and cell-coupling method”. *Chemical Engineering Science*; 134: 448-456.

Rao, K.R.P.M.; Huggins, F.E.; Huffman, G.P.; Gormley, R.J.; O’Brien, R.J.; Davis, B.H. (1996) “Mössbauer spectroscopy study of iron Fischer-Tropsch catalysts during activation and synthesis”; *Energy Fuels*, 10: 546–551.

Rao, K.R.P.M.; Huggins, F.E.; Mahajan, V.; Huffman, G.P.; Rao, V.U.S.; Bhatt, B.L.; Bukur, D.B.; Davis, B.H.; O'Brien, R.J. (1995) "Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis"; *Top. Catal* 2: 71–78.

Rofer-DePoorter C.K. (1981) "A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis". *Chem. Rev.*; 81:447-474.

Schulz, H., Claeys, M. (1999) "b. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions". *Appl. Catal. A: Gen.* 186: 91–107.

Storsaeter S., Chen D., Holmen A. (2006) "Microkinetic modelling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts". *Surface Science*; 600: 2051-2063.

Surla K., Guillaume D., Verstraete J.J., Galtier P. (2011), "Kinetic Modeling Using the Single Event Methodology: Application to The Isomerization of Light Paraffins". *Oil & Gas Science and Technology*; 66 (3): 343-365.

Teng B. T., Chang J. Zhang C. H., Cao D. B., Yang J., Liu Y., Guo X. H., Xiang H. W., Li Y. W. (2006) "A comprehensive kinetics model of Fischer-Tropsch synthesis on an industrial Fe-Mn catalyst". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 5066-90.

Tiscareño Lechuga F. (2008), "ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción". *Editorial Reverte, Primera Edición.*

Todic B., Bhatelia T., Froment G. F., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. (2012) "Kinetic modeling of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor on Co-Re/Al₂O₃ catalyst". *I&EC research*; 52: 669-679.

Todic B., Ma W., Jacobs G. (2014) "CO-insertion mechanisms based kinetic model of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst". *Catalysis Today*; 228: 32-39.

Van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. (1999) "Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A Literature Review". *Catal. Rev. -Sci. Eng.*; 41: 255.

van Santen R.A., Ciobica I.M., van Steen E., Ghouri, M.M. (2011) "Mechanistic issues in Fischer-Tropsch catalysis". *Advances in catalysis*; 54: 127-187.

van Santen R.A., Markvoort A.J., Filot I A.W., Ghouri M.M., Hensen E,J.M. (2013)
“Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 15:
17038-17063.

ANEXOS

ANEXO A. Desarrollo completo del modelo cinético para la SFT

Las etapas de reacción elementales están dadas en la Tabla () (ver el texto principal). Las etapas 3, 7 y 8 se consideran etapas controlantes, mientras las etapas restantes se consideran suficientemente rápidas para estar en cuasi-equilibrio.

Las velocidades de reacción que están en cuasi-equilibrio de cada etapa elemental de reacción pueden ser escritas de la siguiente manera. Y resolviendo para cada una podemos encontrar la fracción de sitios ocupada por cada especie intermediaria.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_L - k'_1 \theta_{CO} = 0$$

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_L$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2} \theta_L^2 - k'_2 \theta_H^2 = 0$$

$$\theta_H = \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L$$

$$r_6 = k_6 \theta_{OH} \theta_H - k'_6 P_{H_2O} \theta_L^2 = 0$$

$$\theta_{OH} = \frac{1}{\sqrt{K_2 K_6}} \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \theta_L$$

La concentración de las especies intermediarias $C_n H_{2n+1}^*$ pueden ser expresadas en función de las presiones parciales P_{CO} y P_{H_2} . Aplicando el estado estacionario.

Para $n=1$

$$-\frac{d[CH_3^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_H - k_3 \theta_{CO} \theta_{CH_3} - k_{7M} \theta_H \theta_{CH_3} = 0$$

De donde se obtiene

$$\theta_{CH_3} = \frac{k_3 \theta_{CO} \theta_H}{k_3 \theta_{CO} + k_{7M} \theta_H} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}} \theta_H$$

Si hacemos que

$$\alpha_1 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}$$

Por lo tanto

$$\theta_{CH_3} = \alpha_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L$$

Para n=2

$$-\frac{d[C_2H_5^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_{CH_3} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_2H_5} - k_{7E} \theta_H \theta_{C_2H_5} + k_{8E} \theta_L \theta_{C_2H_5} = 0$$

De donde se obtiene

$$\theta_{C_2H_5} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}} \theta_{CH_3}$$

Si

$$\alpha_2 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}}$$

$$\theta_{C_2H_5} = \alpha_1 \alpha_2 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L$$

Para n≥3

$$-\frac{d[C_n H_{2n+1}^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_{C_{n-1} H_{2n-1}} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_n H_{2n+1}} - k_7 \theta_H \theta_{C_n H_{2n+1}} - k_8 \theta_L \theta_{C_n H_{2n+1}}$$

$$0 = k_3 \theta_{CO} \theta_{C_{n-1} H_{2n-1}} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_n H_{2n+1}} - k_7 \theta_H \theta_{C_n H_{2n+1}} - k_8 \theta_L \theta_{C_n H_{2n+1}}$$

$$\theta_{C_n H_{2n+1}} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_7 \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_8} \theta_{C_{n-1} H_{2n-1}} \quad n \geq 3$$

Dado que k_7 y k_8 dependen de la longitud de cadena de carbonos tanto para las n-parafinas y 1-olefinas tenemos que, de acuerdo a la aplicación del evento simple:

$$k_7 = n_{ep_n} \widetilde{k_7} \quad n \geq 3$$

$$k_8 = n_{eo_n} \widetilde{k_8} \quad n \geq 3$$

$$\alpha_n = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + n_{ep_n} \widetilde{k_7} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_8 n_{eo_n} \widetilde{k_8}}$$

$$\theta_{C_n H_{2n+1}} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \sqrt{K_2 P_{H_2}} \theta_L$$

Obteniendo las especies intermediarias $C_{n-1}H_{2n-1}CHO^*$:

Para n=1

$$r_5 = k_5 \theta_{CH_2O} \theta_H^2 - k_5' \theta_{CH_3} \theta_{OH} \theta_L = 0$$

$$\theta_{CH_2O} = \frac{1}{K_5} \frac{\theta_{CH_3} \theta_{OH} \theta_L}{\theta_H^2}$$

Sustituyendo todos los datos conocidos, llegamos a:

$$\theta_{CH_2O} = \alpha_1 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

Para n=2

$$r_5 = k_5 \theta_{CH_3CHO} \theta_H^2 - k_5' \theta_{C_2H_5} \theta_{OH} \theta_L = 0$$

$$\theta_{CH_3CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

De la misma manera para n≥3

$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

Obteniendo las especies intermediarias $C_{n-1}H_{2n-1}CO^*$

$$r_4 = k_4 \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} \theta_H - k_4' \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO} \theta_L = 0$$

$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} = \frac{1}{K_4} \frac{\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO}}{\theta_H} \theta_L$$

Para n=1

$$\theta_{HCO} = \alpha_1 \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$$

Para n=2

$$\theta_{CH_3CO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$$

Para n≥3

$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1.5}} \theta_L$$

Ahora si ya podemos obtener los sitios libres

$$1 = \theta_L + \theta_{CO} + \theta_H + \theta_{OH} + \theta_{CH_3} + \theta_{C_2H_5} + \sum_{j=3}^n \theta_{C_nH_{2n+1}} + \theta_{HCO} + \theta_{CH_3CO} + \sum_{j=3}^n \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} \\ + \theta_{CH_2O} + \theta_{CH_3CHO} + \sum_{j=3}^n \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO}$$

$$\theta_L = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2} K_6} \frac{P_{H_2} O}{\sqrt{P_{H_2}}} + \left(\sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2} O}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_2^{1.5} K_4 K_5 K_6 P_{H_2}^{1.5}} \right) (\alpha_1 + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{i=3}^n \prod_{i=3}^n \alpha_i)}$$

Las velocidades de reacción para la formación de metano, etano, n-parafinas, etileno y 1-olefinas son (de acuerdo a la Tabla):

$$R_{CH_4} = k_{7M} \theta_{CH_3} \theta_H = k_{7M} K_2 P_{H_2} \alpha_1 \theta_L^2$$

$$R_{C_2H_6} = k_{7E} \theta_{C_2H_5} \theta_H = k_{7E} K_2 P_{H_2} \alpha_1 \alpha_2 \theta_L^2$$

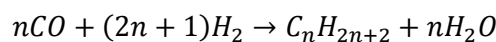
$$R_{C_nH_{2n+2}} = \theta_{C_nH_{2n+1}} \theta_H = n_{epn} \widetilde{k}_7 K_2 P_{H_2} \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \theta_L^2 \quad n \geq 3$$

$$R_{C_2H_4} = k_{8E} \theta_{C_2H_5} \theta_L = k_{8E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} \alpha_1 \alpha_2 \theta_L^2$$

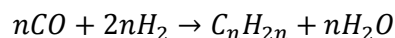
$$R_{C_nH_{2n}} = \theta_{C_nH_{2n+1}} \theta_L = n_{eon} \widetilde{k}_8 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^n \alpha_i \theta_L^2 \quad n \geq 3$$

El resto de las velocidades netas de reacción se pueden obtener a partir de la estequiometria de las n-parafinas y 1-olefinas.

n-parafinas:



1-olefinas:



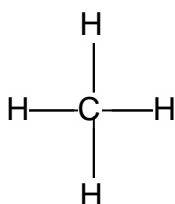
Por lo tanto

$$R_{CO} = \sum_1^n n(R_{C_nH_{2n+2}} + R_{C_nH_{2n}})$$
$$R_{H_2} = \sum_1^n [(2n + 1)R_{C_nH_{2n+2}} + 2nR_{C_nH_{2n}}]$$

$$R_{H_2O} = -R_{CO}$$

ANEXO B. Cálculo de los números de simetría de algunos hidrocarburos

Metano



Rotores terminales simétricos: Ninguno.

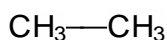
Pseudo-molécula representación: Y.

Simetría interna: El metano no tiene simetría interna.

Simetría externa: El metano exhibe simetría tetraédrica y tiene cuatro ejes de simetría con tres pliegues. Cada eje cruza un diferente enlace C-H e incluye la rotación del grupo remanente CH₃ en este enlace. 12 permutaciones rotacionales únicas pueden ser hechas, por consiguiente. $\sigma_{ext} = 12$.

Simetría total: Para el metano $\sigma_{gl} = \sigma_{ext} = 12$.

Etano



Rotores terminales simétricos: Hay dos grupos terminales metilo, cada uno tiene 3 pliegues simétricos.

Pseudo-molécula representación: Y-Y.

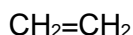
Simetría interna: $\sigma_{int} = 3 \times 3 = 9$.

Simetría externa: La simetría de extremo a extremo de la molécula puede ser visualizada en la fórmula estructural. $\sigma_{ext} = 2$.

Simetría global: Para el etano $\sigma_{gl} = \sigma_{int}\sigma_{ext} = 9 \times 2 = 18^*$.

**El valor de simetría global es el mismo para todos los n-alcenos, n>2.*

Etileno



Rotores terminales simétricos: Ninguno.

Pseudo-molécula representación: Y=Y.

Simetría interna: El etileno no la exhibe porque el doble enlace evita la rotación interna.

Simetría externa: El etileno tiene dos ejes rotacionales con dos pliegues, uno horizontalmente a través los dos átomos de carbono y el otro verticalmente bisecando a los dos átomos de carbonos. $\sigma_{ext} = 2 \times 2 = 4$

Simetría global: $\sigma_{gl} = \sigma_{ext} = 4$.

Propileno



Rotores terminales simétricos: El Propileno tiene un grupo metilo, por lo tanto, $\sigma_{int} = 3$.

Pseudo-molécula representación: YCH=CH₂.

Simetría interna: La pseudo-molécula no provee ningún elemento adicional de simetría interna. $\sigma_{int} = 3$.

Simetría externa: La rotación de la pseudo-molécula no provee ningún elemento adicional de simetría externa. Por lo tanto, $\sigma_{ext} = 1$.

Simetría global: $\sigma_{gl} = \sigma_{int}\sigma_{ext} = 3 \times 1 = 3^*$.

** El valor de simetría global es el mismo para todos los 1-alcenos, n>3.*

ANEXO B. Cálculo de los números de simetría de algunos hidrocarburos (continuación)

La siguiente tabla muestra los números de simetría para las n-parafinas y 1-olefinas.

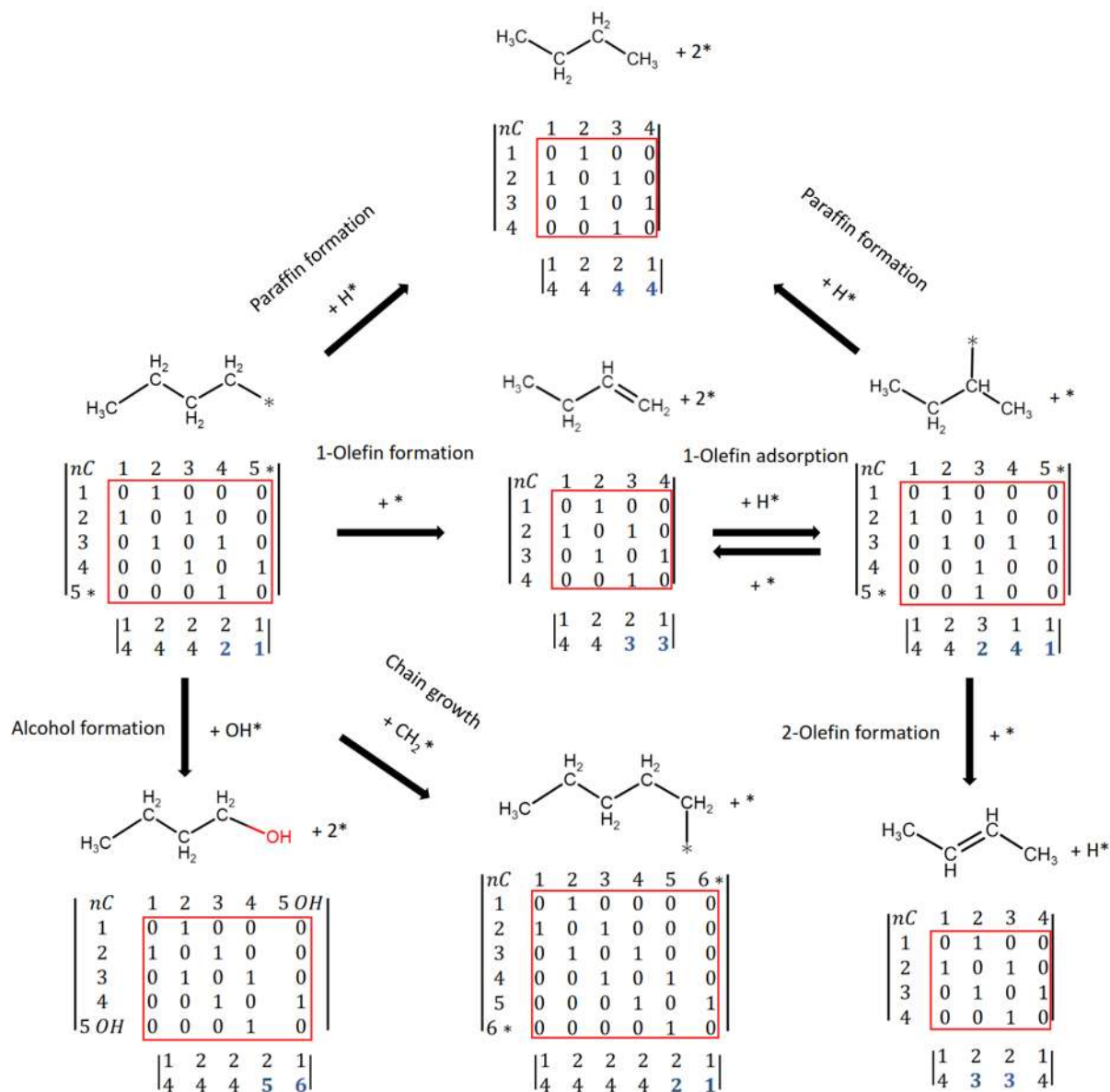
Números de simetría y eventos simples para las n-parafinas

Número de carbono	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$\sigma_{gl,p}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	18	3
4	18	6	18	3
5	36	12	18	3
6	72	24	18	3
7	144	48	18	3
8	288	96	18	3
9	576	192	18	3
10	1152	384	18	3
11	2304	768	18	3
12	4608	1536	18	3
13	9216	3072	18	3
14	18432	6144	18	3
15	36864	12288	18	3
16	73828	24576	18	3
17	147456	49152	18	3

Números de simetría y eventos simples para las 1-olefinas

Número de carbono	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$\sigma_{gl,p}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	3	3
4	18	9	3	2
5	36	27	3	1.33
6	72	81	3	0.89
7	144	243	3	0.59
8	288	729	3	0.40
9	576	2187	3	0.26
10	1152	6561	3	0.18
11	2304	19683	3	0.12
12	4608	59049	3	0.08
13	9216	177147	3	0.05
14	18432	531441	3	0.03
15	36864	1594323	3	0.02
16	73828	4782959	3	0.02
17	147456	14348907	3	0.01

ANEXO C. Representación booleana de las moléculas involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch.



Auxiliary vector label	Meaning
1	Metal atom bonded to a carbon atom.
2	Carbon atom bonded to a metal atom.
3	Unsaturated carbon atom.
4	Saturated carbon atom.
5	Carbon atom bonded to OH-functional group.
6	OH-functional group bonded to carbon atom.