

Producción de combustibles líquidos sintéticos

Sergio Rojas, Manuel Ojeda, Tirma Herranz, Francisco J. Pérez-Alonso, Juan M. González, Rosa M. Ladera, José L.G. Fierro

Resumen: Este artículo presenta el estado actual sobre la producción de hidrocarburos y alcoholes mediante la síntesis Fischer-Tropsch a partir de precursores renovables. Se dedica especial atención a distintos factores relacionados con el desarrollo de catalizadores y definición de estrategias de diseño, así como a la visión actualizada de los mecanismos de reacción y del conocimiento de los sistemas catalíticos a escala esencialmente atómica. El control de la actividad y selectividad aún son los objetivos principales de la mayor parte de los estudios de laboratorio. A ello hay que añadir la aplicación de sistemas catalíticos complejos que permanece como un área fértil de investigación.

Palabras clave: Hidrogenación de óxidos de carbono, Fischer Tropsch, oxigenados, catalizadores de cobalto y hierro.

Abstract: This paper provides a comprehensive synopsis of the Fischer-Tropsch (FT) synthesis for the production of hydrocarbons and alcohols from renewable C-sources. Emphasis is placed on issues related to catalyst development and design strategies, contemporary views on the reaction mechanisms and the significant advancement in their understanding. Activity and product selectivity control still remain major incentives for continued research activities and the application of complex catalysts still remains as fertile area of research.

Keywords: Carbon oxides hydrogenation, Fischer Tropsch, oxygenates, cobalt and iron catalysts.

Introducción

La catálisis es un actor fundamental en el desarrollo presente y futuro de nuestra sociedad. Procesos tales como la producción de hidrógeno y de combustibles limpios, la eliminación de contaminantes en agua o aire, la síntesis selectiva de fármacos y productos de alto valor añadido, así como la obtención de polímeros, resinas, fibras, lubricantes y combustibles limpios, entre miles de otros, conllevan al menos una etapa catalítica. Se estima que entre el 85-90% de los productos en la industria implican al menos un proceso catalítico en su producción.¹

En la mayor parte de los procesos catalíticos, especialmente en los relacionados con el sector de la energía, se emplean catalizadores heterogéneos. Estos consisten en sólidos de alta área sobre los que se depositan partículas metálicas en un intervalo de tamaños de unos pocos nanómetros. De hecho,

es en el campo de la catálisis donde primero se reconocen las propiedades *especiales* de los materiales cuando adquieren un tamaño nanométrico; mucho antes del reciente auge de la generalización del uso del término nanociencia.

Entre los ejemplos más característicos del uso de catalizadores heterogéneos a nivel industrial pueden citarse los catalizadores de tres vías para la eliminación de contaminantes derivados de uso de la gasolina en motores de combustión interna, los procesos relacionados con la transformación de CO, la producción de hidrógeno a partir del reformado de metano, la reacción de desplazamiento de gas de agua para la purificación de hidrógeno, la síntesis de amoníaco y sus derivados, etc. Las etapas básicas más relevantes que ocurren en los procesos catalíticos gas-sólido son: (i) difusión externa de reactivos en la capa que rodea al sólido; (ii) difusión interna de reactivos en el interior del sólido poroso; (iii) adsorción de los reactivos; (iv) reacción catalítica; (v) desorción de productos; (vi) difusión interna de productos; y (vii) difusión externa de los productos de reacción.

En la actualidad, el sector del transporte es responsable del consumo del 35 % de la energía a nivel mundial, y lo hace primordialmente empleando combustibles líquidos derivados de recursos fósiles. Además, se estima un incremento importante en la demanda de dichos combustibles en los próximos años, pasando de unos 84 millones de barriles en la actualidad a unos 113 millones en el año 2030.² Ante esta perspectiva, surgen las siguientes preguntas: ¿es posible mantener dicho consumo con las reservas de petróleo actuales? ¿Es posible obtener combustibles líquidos a partir de fuentes alternativas tales como carbón, gas natural o biomasa? Más aún, ¿es compatible el uso de combustibles líquidos con la disminución de las emisiones de agentes contaminantes tales como CO₂, NO_x, SO_x y materiales particulados?

En este artículo se pretende dar una visión general de una serie de procesos catalíticos relacionados con la hidrogenación de CO para la obtención de combustibles líquidos limpios dada su relevancia en el escenario energético *sostenible*. Estos procesos pueden dividirse en: (i) procesos de obtención de hidrocarburos, fundamentalmente combustibles líquidos (Síntesis



S. Rojas M. Ojeda T. Herranz F. Pérez

J.M.G. Carballo R. Ladera J.L.G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles, CSIC
C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid
C-e: jlgfierro@icp.csic.es

Recibido: 29/11/2010. Aceptado: 20/01/2011.

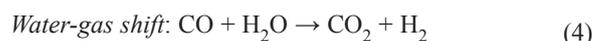
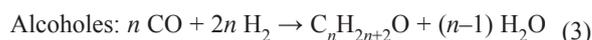
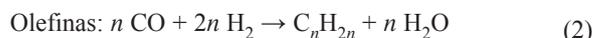
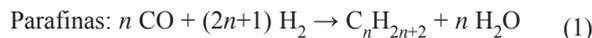
de Fischer-Tropsch, FTS); y (ii) procesos de obtención de productos oxigenados, principalmente alcoholes. Ambos son procesos catalíticos en los que el paso común es la activación de la molécula de CO, disociándola por completo en el caso de la síntesis de hidrocarburos, o activándola sin romper el enlace C-O en la síntesis de alcoholes. En general, los catalizadores están basados en metales como Fe, Co, Ni, y Ru, que son muy activos en la disociación de CO y por lo tanto son candidatos ideales para la síntesis de hidrocarburos. Otros metales, como el Cu, Ir, Pd y Pt son capaces de activar la molécula de CO sin disociarla, por lo que producen preferentemente metanol a partir de gas de síntesis. El Rh, cuya posición en la Tabla Periódica está en la frontera entre los metales que disocian CO y aquéllos que simplemente la activan, es un catalizador empleado para la síntesis de alcoholes superiores (dos o más átomos de carbono) a partir de gas de síntesis. En su conjunto, el proceso de síntesis de hidrocarburos y oxigenados engloba dos etapas. La primera de ellas es la obtención del llamado *gas de síntesis*, una mezcla de H₂ y CO cuya concentración relativa dependerá del precursor de carbono utilizado. Estas fuentes son el carbón, el gas natural y la biomasa; el proceso toma su nombre de la fuente de gas de síntesis, denominándose carbón-a-líquidos (*carbon-to-liquids*, CTL), gas-a-líquidos (*gas-to-liquids*, GTL) o biomasa-a-líquidos (*biomass-to-liquids*, BTL).

El proceso de obtención de hidrocarburos mediante la hidrogenación de CO fue descrito por primera vez por Franz Fischer y Hans Tropsch en la década de 1920.³ En la síntesis de Fischer Tropsch se obtiene un amplio espectro de hidrocarburos, principalmente *n*-parafinas y 1-olefinas lineales. El rango de pesos moleculares de los hidrocarburos obtenidos incluye productos en fase gas (C₁-C₄), hidrocarburos líquidos (C₅-C₁₈) y ceras (C₁₉₊). La fracción de hidrocarburos C₁₃-C₁₈ es de especial relevancia en el sector energético ya que es la fracción correspondiente al combustible diésel. De hecho, el combustible diésel producido mediante el proceso FTS posee unas características superiores al diésel obtenido a partir del destilado de petróleo. Entre otras propiedades, el combustible diésel producido mediante la síntesis Fischer Tropsch es un combustible limpio ya que no posee en su formulación compuestos aromáticos ni heteroátomos tales como N o S, por lo que no se emiten NO_x y SO_x en la combustión. Además, posee un número de cetano superior al del diésel tradicional (>75 frente a 45-50, respectivamente). El combustible diésel obtenido a partir de la síntesis Fischer Tropsch usando gas de síntesis producido a partir de la biomasa (típicamente material lignocelulósico) es un biodiésel de segunda generación denominado biodiésel sintético.

Los catalizadores más activos en la síntesis Fischer-Tropsch son Ru >>Co> Fe. Debido al alto precio del Ru, a nivel industrial sólo se utilizan catalizadores de Fe y Co. Los catalizadores de Fe, además de ser activos en la hidrogenación de CO hacia hidrocarburos, catalizan la reacción de desplazamiento de gas de agua o *water-gas shift* (WGS), es decir, son activos en la reacción entre H₂O y CO para originar H₂ y CO₂. Esta característica hace que sean principalmente utilizados para ajustar la relación H₂/CO en aquéllos procesos con un gas de síntesis pobre en H₂, es decir en los procesos CTL y BTL, que generan un gas de síntesis con una relación H₂/CO próxima a 1. En cambio, los catalizadores de Co son utilizados en plantas con un gas de síntesis que posee una relación H₂/CO estequiométrica, es decir, cercana a 2 (proceso GTL).

Aspectos generales de la síntesis de hidrocarburos (síntesis Fischer-Tropsch)

La reacción principal del proceso FTS es la síntesis de parafinas y olefinas lineales (Ecuaciones 1 y 2). No obstante, también se producen una serie de reacciones secundarias, entre las que cabe mencionar la síntesis de productos oxigenados (Ecuación 3), la reacción del gas de agua o *water-gas shift* (Ecuación 4), y la reacción de Boudouard (Ecuación 5):



Aunque los detalles del mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch no se conocen totalmente, la mayoría de los investigadores aceptan que la formación de hidrocarburos ocurre a través de una reacción de polimerización de unidades CH_x^{*} formadas *in situ* en la superficie del catalizador a partir de CO e H₂ y que actúan como especies iniciadoras y monoméricas en el proceso de crecimiento de cadena (Figura 1). Existen diversas posibilidades de terminación del crecimiento de la cadena: (i) hidrogenación para formar parafinas; (ii) deshidrogenación para originar preferentemente 1-olefinas; y (iii) inserción de CO y posterior hidrogenación para generar compuestos oxigenados.

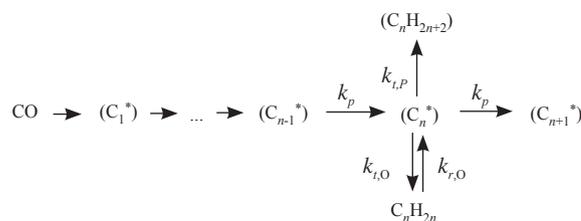


Figura 1. Formación de CH₂^{*} a partir de CO y reacciones de crecimiento de cadena y terminación en la síntesis Fischer-Tropsch (k_p , $k_{t,p}$, $k_{t,o}$ y $k_{r,o}$ son, respectivamente, las constantes cinéticas de la velocidad de crecimiento de cadena, terminación como parafinas, terminación como olefinas, y reabsorción de éstas).

La ruta de formación de las especies monoméricas tradicionalmente aceptada ocurre según el mecanismo conocido como *tipo carburo*, propuesto inicialmente por Fischer y Tropsch,³ y que implica la adsorción y disociación de H₂ y CO y la formación posterior de especies CH₂^{*} por hidrogenación de átomos de carbono superficiales. Una variación de este tipo de mecanismo consiste en la disociación de CO asistida por hidrógeno.⁴ Este mecanismo no considera la formación de compuestos oxigenados. Otros mecanismos de reacción propuestos son el mecanismo *hydroxy-carbene*, en el que se forma una especie *CHOH adsorbida en la superficie del catalizador por la hidrogenación no disociativa del CO. El crecimiento de cadena se produce por combinación de

dichas especies y posterior eliminación de agua. Finalmente, el mecanismo de inserción de CO propone que esta molécula se inserta en un enlace metal-H (etapa de iniciación) hidrogenándose a M-CH₃. El crecimiento de cadena se da por la inserción de CO en el enlace M-C. Lo cierto es que ninguno de estos mecanismos explica por sí mismo el amplio espectro de productos encontrado en la reacción FTS. Es posible que varios mecanismos operen simultáneamente.

La distribución de productos obtenida en la síntesis Fischer-Tropsch se ajusta al modelo conocido como Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$W_n = n \cdot (1-\alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (6)$$

donde W_n es la fracción en peso de la cadena con n -átomos de carbono y α es la probabilidad de crecimiento de cadena o grado de polimerización, de tal forma que éste es independiente de la longitud de cadena. En la Figura 2 se representa la selectividad hacia diversos grupos de productos en función de la probabilidad de crecimiento de cadena α . En cualquier caso, cabe señalar que en la síntesis Fischer-Tropsch se produce un amplio espectro de hidrocarburos C₁-C₅₀₊, siendo uno de los mayores retos de este proceso encontrar catalizadores que consigan producir selectivamente el producto, o la fracción de producto, deseada. Generalmente, esta fracción es la comprendida entre C₁₃-C₁₈ (fracción diésel), ya que presenta unas propiedades excelentes, tales como un elevado número de cetano (>70).

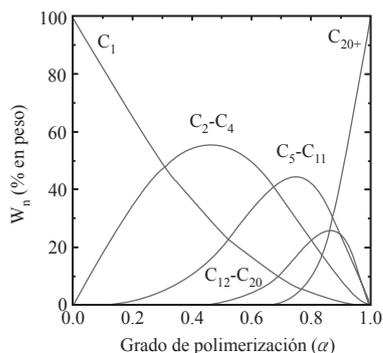


Figura 2. Distribución de productos en función del parámetro α .

Típicamente, la síntesis FT se lleva a cabo en un intervalo de presiones comprendido entre 2 y 6 MPa, así como de temperaturas: temperatura baja (200-250 °C, LT-FTS), y temperatura alta (300-350 °C, HT-FTS). En el primer caso se suelen emplear catalizadores de Fe y/o Co, obteniéndose fundamentalmente hidrocarburos de cadena larga, mientras que en el segundo proceso, en el que se emplean mayoritariamente catalizadores de Fe, se forman fracciones de hidrocarburos más ligeras.

Catalizadores de Fe y Co para la síntesis Fischer-Tropsch

El Fe es el cuarto elemento más abundante en la Tierra, y sus óxidos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza. Existen 16 tipos de óxidos o hidróxidos de Fe, siendo hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃),

ferrihidrita (FeOOH), magnetita (Fe₃O₄) y wüstita (FeO) los más relevantes para la síntesis Fischer-Tropsch.

Debido a su bajo coste, los catalizadores de Fe se preparan másicos, no soportados, y se suelen dopar generalmente con elementos alcalinos o alcalinotérreos, típicamente K, y con promotores como el Cu, Mn, y/o Ru.⁵⁻⁶ En los catalizadores promovidos con K, se ha observado un aumento de la fortaleza del enlace Fe-CO que se traduce en un mayor recubrimiento superficial de especies CO adsorbidas (CO_{ad}). Esto provoca un menor recubrimiento de la superficie catalítica por hidrógeno (H_{ad}), y por tanto, se observa una mayor producción de olefinas. El papel del Cu es favorecer la reducción de las especies oxidadas de Fe y la posterior formación de carburos de Fe, que constituyen las especies activas en la reacción FTS. Generalmente, los catalizadores de Fe se someten a un pretratamiento en atmósfera controlada para desarrollar la fase activa de la reacción. Este tratamiento puede llevarse a cabo en H₂, CO o mezclas H₂/CO, originándose así distintas fases de Fe (óxidos, carburos o hierro metálico), cuya abundancia relativa varía en función del tratamiento específico (Figura 3).⁷

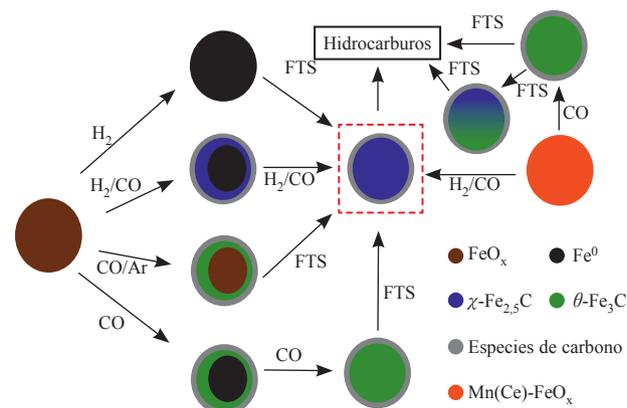


Figura 3. Diferentes rutas de transformación del óxido de hierro sin promover y promovido con Mn o Ce durante el pretratamiento y la síntesis Fischer-Tropsch.

Los óxidos de Fe son los precursores de las fases activas de los catalizadores para la síntesis Fischer-Tropsch. Además, se sabe que la magnetita es la fase activa en la reacción de desplazamiento de gas de agua, una reacción esencial en el proceso FT (ver arriba). Sin embargo, ninguno de ellos parece ser la especie activa en la formación de hidrocarburos, existiendo un amplio consenso en que la fase activa es un carburo de hierro. De hecho, numerosos estudios han puesto de manifiesto la relación inequívoca entre la cantidad de carburo de Fe presente en el catalizador con la velocidad de producción de hidrocarburos. Los carburos de Fe (carburos intersticiales) se clasifican en función de la posición que ocupan los átomos de carbono en la red. Así, en el carburo de Hägg (χ -Fe_{2.5}C), Fe₇C₃ y cementita (θ -Fe₃C), el carbono ocupa una posición trigonal prismática (TP), mientras que en carburos tales como ϵ -Fe₂C y ϵ' -Fe_{2.2}C, los átomos de carbono ocupan posiciones octaédricas. Debido a la baja cristalinidad de los carburos de hierro, especialmente de los carburos TP, es difícil determinar con precisión la verdadera naturaleza de la fase activa de Fe en la síntesis Fischer-Tropsch. Además, la naturaleza del centro activo sólo podrá comprenderse si se entiende el

comportamiento dinámico de las distintas fases de Fe durante la síntesis FT.⁷⁻⁸ La reacción de FTS transcurre en una atmósfera de H₂/CO a alta temperatura. Esta atmósfera posee un alto carácter reductor, por lo que en una primera etapa, el óxido de hierro (fundamentalmente hematita, α -Fe₂O₃) se transforma en magnetita (Fe₃O₄) y posteriormente en hierro metálico (α -Fe⁰), que en presencia de CO puede transformarse en un carburo de Fe (FeC_x). La extensión de esta transformación, así como la naturaleza y abundancia relativa de las diferentes fases de Fe obtenidas, dependen de la atmósfera de reacción, composición exacta del gas de reacción, temperatura, presión, naturaleza del catalizador, presencia de promotores, etc.⁷ De hecho, el comportamiento dinámico de las fases de Fe continúa durante la propia síntesis FTS. Diversos trabajos han demostrado que la evolución continúa en la velocidad de producción de hidrocarburos durante la síntesis FT está directamente relacionada con la evolución de las fases de Fe durante el proceso catalítico, demostrando que la velocidad de síntesis de hidrocarburos aumenta al aumentar el contenido de carburo de Hägg (χ -Fe_{2,5}C), siendo el carburo tipo cementita (θ -Fe₃C) una fase inactiva en la síntesis de hidrocarburos. En la Tabla 1 se recogen datos obtenidos en nuestro laboratorio⁹ que muestran la evolución de la velocidad de formación de hidrocarburos y la concentración de las distintas fases de Fe con el tiempo de reacción.

Tabla 1. Evolución de la velocidad de reacción (formación de hidrocarburos) y fases presentes en un catalizador de hierro con el tiempo de reacción.

T (h)	Velocidad (g _{CH₂} h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Composición catalizador (%)			
		χ -Fe _{2,5} C	θ -Fe ₃ C	FeO _x	α -Fe
2	0,55	50,2	15,4	33,1	1,3
40	0,32	84,8	10,0	5,2	0,0
120	0,50	91,9	0,0	8,1	0,0

Los fenómenos de desactivación que se suelen observar en los catalizadores de Fe puede deberse a la combinación de diversos factores.¹⁰ En un primer grupo se encuentran las propuestas relacionadas con la transformación del catalizador hacia fases de hierro inactivas en la síntesis Fischer-Tropsch, tales como maghemita (γ -Fe₂O₃) o incluso algunos carburos de Fe, especialmente θ -Fe₃C. En paralelo a esta transformación, se ha observado la formación de depósitos grafiticos o de carbono amorfo en la superficie del catalizador. Estos depósitos impiden la adsorción de los reactivos en los centros de Fe, por lo que la velocidad de reacción disminuye. Otras propuestas de desactivación incluyen la aglomeración de las partículas de Fe y el envenenamiento por heteroátomos, principalmente compuestos con S, contenidos en el gas de síntesis.

Los catalizadores de Co, junto con los de Fe, han sido los primeros sistemas propuestos para la síntesis FT. Debido al elevado precio del Co en comparación con el del Fe, los catalizadores de Co se preparan como partículas soportadas con objeto de aumentar la actividad que presenta el catalizador máscico. En general, los catalizadores de Co favorecen la producción de hidrocarburos de cadena larga, usándose con un gas de síntesis obtenido a partir de gas natural con una relación H₂/CO cercana a 2. Son algo más sensibles que los catalizadores de Fe al envenenamiento por S (tolerancia al contenido de

S < 0,1 ppm) y no son activos en la reacción de desplazamiento de gas de agua. La fase activa es Co metálico (Co⁰), por lo que el pretratamiento de los catalizadores de Co consiste en una etapa de reducción en atmósfera de H₂. En general, los catalizadores consisten en pequeños *clusters* de Co (10-20 nm) depositados en un soporte tipo Al₂O₃, SiO₂ o TiO₂ a partir de sales de Co²⁺. La descripción de los métodos más usados para la síntesis de catalizadores de Co puede encontrarse en la reciente revisión de Khodakov *et al.*¹¹ Como se ha indicado, la fase activa en la síntesis Fischer-Tropsch es Co metálico, por lo que los principales promotores usados son metales nobles, típicamente, Pt, Pd, Re y Ru, para facilitar dicha reducción. Por otra parte, se ha observado un efecto positivo en la dispersión de Co mediante la adición de promotores tipo óxidos, tales como ZrO₂, La₂O₃, MnO y CeO₂.

Uno de los aspectos más relevantes de los catalizadores basados en Co es el marcado efecto del tamaño de partícula en su comportamiento catalítico.¹²⁻¹⁵ Los catalizadores muy dispersos (Co < 6-8 nm) muestran un marcado descenso en la velocidad FTS así como una menor selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga. En cambio, la velocidad intrínseca (*turnover frequency*, TOF) de hidrogenación de CO es independiente del tamaño de partícula a partir de 6-8 nm. Un efecto análogo se observa también para los valores de selectividad a la fracción C₅₊ (permanece constante cuando Co > 6-8 nm). Algunos autores señalan la posibilidad de que este efecto se deba a la baja reducibilidad de las partículas más pequeñas.¹² Estudios cinéticos e isotópicos (SSITKA, *steady-state isotopic transient kinetic analysis*) en la hidrogenación de CO pusieron de relieve que la actividad intrínseca de las partículas de Co permanece constante en el rango de tamaños comprendido entre 4 y 15 nm, mientras que el número de intermedios de reacción presentes en el catalizador aumenta con el tamaño de partícula.¹⁶⁻¹⁷ Por otra parte, el recubrimiento de la superficie catalítica por especies CO adsorbidas de forma irreversible aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas de Co pequeñas debido a una mayor proporción de sitios superficiales de baja coordinación.¹⁴ Esto hace que la actividad de las partículas de Co con un tamaño inferior a 6 nm disminuya drásticamente, ya que en éstas, la fracción de sitios coordinativamente insaturados aumenta, y dichos sitios se bloquean por moléculas de CO fuertemente adsorbidas y que no participan en la síntesis FT.¹⁴ En cualquier caso, el efecto del tamaño de Co en la actividad y selectividad de la síntesis Fischer-Tropsch es aún materia de debate.

Producción de metanol a partir de gas de síntesis

Comercialmente, el metanol se produce a partir de gas de síntesis obtenido de gas natural (metano), carbón o biomasa, que contienen principalmente H₂, CO, y cantidades menores de CO₂ (Ecuaciones 7 y 8).



En las condiciones típicas de reacción, también ocurre la reacción de *water-gas shift*. Las reacciones de formación de metanol mediante hidrogenación de CO/CO₂ son exotérmicas

y resultan en una reducción del número de moles. Por tanto, los valores de conversión se ven favorecidos a bajas temperaturas y altas presiones.

La síntesis de metanol mediante la hidrogenación de CO/CO₂ fue desarrollada por la compañía BASF (*Badische Anilin und Soda Fabrik*) en los años 1920. Este proceso fue la tecnología dominante durante más de 45 años para la fabricación de metanol. Dado que el gas de síntesis empleado en ese momento procedía fundamentalmente del carbón (con importantes cantidades de compuestos de S y Cl), se desarrolló un catalizador de ZnO/Cr₂O₃ resistente a dichos contaminantes. En la década de 1960, *Imperial Chemical Industries* (ICI, ahora Syntex) consiguen importantes avances en la síntesis de metanol mediante catalizadores de cobre. Desde entonces, los catalizadores más efectivos hasta la fecha siguen siendo aquellos basados en Cu como metal activo, a pesar de que la naturaleza y funcionamiento del sitio activo no ha llegado a determinarse con suficiente detalle.

El catalizador convencional empleado hoy en día en la síntesis de metanol está compuesto por una mezcla de óxidos del tipo CuO-ZnO-Al₂O₃ (40-80% CuO, 10-30% ZnO, y 5-10% Al₂O₃). El cobre es un metal activo en la síntesis de metanol por hidrogenación de CO/CO₂ ya que no es activo en la ruptura del enlace C-O y es además capaz de activar simultáneamente la molécula de H₂. A pesar de esta propiedad característica del Cu que le confiere una alta selectividad en la formación de metanol, aún existen discrepancias importantes acerca de la naturaleza de los centros activos que participan en la reacción. Algunos investigadores han propuesto que los centros activos en la síntesis de metanol están constituidos por átomos metálicos de Cu,¹⁸ siendo la actividad del catalizador directamente proporcional a la superficie metálica del Cu. Sin embargo, en presencia de CO₂ y con una fracción elevada de la superficie de Cu⁰ cubierta por especies oxigenadas, se ha reportado también que la actividad catalítica hacia la síntesis de metanol es independiente de la superficie de cobre metálico.¹⁹ Este resultado se explica considerando que las especies Cu⁺ podrían estar actuando como sitios activos en la síntesis de metanol a partir de mezclas H₂/CO/CO₂. Finalmente, otros investigadores²⁰ han encontrado que la actividad del catalizador es directamente proporcional al área total de Cu expuesto en la superficie, siendo por tanto independiente de la naturaleza de dichos centros (Cu⁰ o Cu⁺). En definitiva, a pesar de los importantes esfuerzos que se han dedicado a resolver esta cuestión, aún existen controversias substanciales en cuanto a la identidad de los sitios activos de los catalizadores para la síntesis de metanol. Además, el efecto significativo que posee el uso de diferentes soportes y promotores no ayuda a determinar inequívocamente la naturaleza del centro activo.

Debido a que la síntesis del metanol con un catalizador de Cu es una reacción sensible a la estructura, resulta útil el empleo de diferentes soportes y/o promotores para mejorar la actividad, selectividad, o la estabilidad del catalizador. De entre todos los óxidos metálicos, ZnO, ZrO₂, y SiO₂ son los materiales más comúnmente usados como soportes (aunque en algunos casos también tienen un efecto catalítico importante) para los catalizadores de síntesis de metanol. El ZnO es un buen catalizador de hidrogenación porque es capaz de activar el hidrógeno. Además, se han observado fenómenos de

spillover de hidrógeno sobre la superficie de ZnO, por lo que puede actuar como un reservorio de H₂ para la reacción de hidrogenación de CO/CO₂ sobre superficies de Cu. También se ha postulado un efecto del ZnO sobre la morfología de las partículas de Cu. Así, el ZnO puede dar lugar a una dispersión óptima de las partículas de Cu y minimizar la inevitable aglomeración de las partículas de cobre que se suele observar cuando se usan en reacción durante periodos largos. En cambio, otros autores han propuesto que el soporte ZnO es también un componente activo en la síntesis de metanol.²¹ Así, se observó que en una mezcla física de Cu/SiO₂ y ZnO/SiO₂, las especies de Zn podrían migrar a la superficie del Cu durante el proceso de reducción con H₂. Este hecho indica que se produce un aumento de la cantidad de centros activos a medida que se incrementa la temperatura de reducción. Se puede concluir, por lo tanto, que el papel del ZnO es la creación de sitios activos Cu-Zn.

También se ha investigado el ZrO₂ como promotor y/o soporte para los catalizadores de síntesis de metanol.²² Se ha observado que la actividad catalítica en la síntesis de metanol cuando se emplea ZrO₂ como soporte es mejor que cuando se usa Al₂O₃, SiO₂, y otros sustratos. Por otra parte, el CuO se dispersa uniformemente sobre una superficie de ZrO₂, formando una interfaz específica que resulta favorable en la reacción de síntesis de metanol. El Al₂O₃ se utiliza ampliamente como tercer componente de los catalizadores de Cu-ZnO debido a sus óptimas propiedades como promotor catalítico. Además de formar un aluminato de zinc que evita la aglomeración de los sitios activos, es capaz también de acelerar la adsorción y la activación de CO.

La preparación de los sistemas convencionales CuO-ZnO-Al₂O₃ para la síntesis de metanol se realiza por coprecipitación a pH constante (pH = 7). En líneas generales, dicho método consiste en mezclar una disolución de los nitratos metálicos con una disolución de carbonato sódico. Este procedimiento conduce a la formación de ciertos precursores hidroxicarbonatos, que una vez lavados y secos, se descomponen en aire para generar las fases que tras un proceso de activación, darán lugar a las especies activas desde un punto de vista catalítico. Es importante destacar que las condiciones (tiempo de envejecimiento, temperatura, pH, agitación, disolvente) empleadas durante la preparación de los precursores pueden tener un efecto significativo sobre las propiedades finales de los precursores catalíticos.

Las condiciones empleadas durante la síntesis de metanol afectan en gran medida a los valores de rendimiento que se obtienen. Se sabe que la velocidad de hidrogenación de CO/CO₂ aumenta con la temperatura. Sin embargo, debido a que es una reacción exotérmica y reversible, la distribución de productos está controlada tanto por aspectos cinéticos como termodinámicos. Así, la constante de equilibrio disminuye con el aumento de temperatura, y por lo tanto, el aumento de la temperatura supone una desventaja en el rendimiento a metanol. Las temperaturas usadas en la síntesis de metanol oscilan entre 473 y 523 K. Análogamente, las presiones de operación típicas oscilan entre 5,0 y 10,0 MPa, dependiendo de la naturaleza del catalizador y otras variables experimentales. La velocidad espacial es también otro factor que afecta considerablemente al rendimiento en producción de metanol. Por lo general, un aumento de la velocidad espacial resulta en

la disminución de la tasa de conversión, aunque el rendimiento de metanol y la velocidad intrínseca de formación de metanol aumentan para velocidades espaciales más elevadas. Es interesante comentar que los efectos de la velocidad espacial son diferentes en función de la naturaleza de los reactivos. Así, en la hidrogenación de CO sobre un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, la conversión de CO disminuye rápidamente con el aumento de la velocidad espacial, mientras que la selectividad hacia metanol permanece invariable. Sin embargo, en la hidrogenación de CO₂, los valores de conversión disminuyen mucho más lentamente a velocidades espaciales más elevadas y se observa un aumento en la selectividad hacia metanol.

La síntesis de metanol a partir de gas de síntesis es un proceso que sigue planteando grandes desafíos. Por un lado, la conversión de gas de síntesis por paso está limitada por la termodinámica de la reacción. Para minimizar en lo posible esta limitación, una posibilidad consiste en disipar de forma más efectiva el calor generado durante la reacción. Otra medida puede ser el desarrollo de un catalizador eficaz que presente un buen rendimiento a temperaturas más bajas. Esto requiere que se dediquen importantes esfuerzos a elucidar la verdadera naturaleza de los centros activos y los efectos de diferentes promotores y soportes. Resulta especialmente relevante la preparación de catalizadores que posean altas dispersiones metálicas, elevada área superficial, y que estén constituidos por partículas ultrafinas para así minimizar los fenómenos de desactivación causados por la aglomeración de los sitios activos. En este sentido, algunos grupos de investigación han demostrado que el uso de partículas ultrafinas de catalizador son más activas y selectivas para la síntesis de metanol.²³

Producción de alcoholes superiores (etanol) a partir de gas de síntesis

La producción de etanol como combustible renovable ha recibido una atención considerable en los últimos años para su uso como combustible de automoción y como fuente potencial de hidrógeno o como combustible para pilas de combustible. Actualmente, el etanol se produce fundamentalmente mediante fermentación de azúcares derivados de la biomasa. Sin embargo, la gasificación de biomasa para originar gas de síntesis (CO, CO₂, H₂) y la posterior conversión catalítica proporciona una vía alternativa de gran potencial para producir etanol en grandes cantidades. A pesar de los considerables esfuerzos dedicados a esta ruta de conversión catalítica, no existe ningún proceso comercial debido a los bajos rendimientos que se obtienen. Por tanto, resulta esencial y crítico desarrollar catalizadores más eficaces para hacer esta ruta de conversión catalítica atractiva desde un punto de vista comercial.

Entre los catalizadores existentes, aquéllos basados en Rh son, sin duda alguna, los que han mostrado ser más eficaces.²⁴ Esto es debido a su gran versatilidad con respecto a la adsorción de CO (disociativa y asociativa simultáneamente), así como por su capacidad de inserción de CO en cadenas hidrocarbonadas. Todo esto hace que el Rh sea activo en la síntesis de compuestos oxigenados superiores (2 o más átomos de carbono), principalmente 1-alcoholes (Ecuación 9).



Según la bibliografía científica, se puede establecer que el comportamiento catalítico del Rh depende fundamentalmente de tres factores:

- Soporte.* La naturaleza del soporte sobre el que se dispersa el Rh afecta a la actividad catalítica, y en especial medida, a la selectividad. Cuando se usan óxidos de metales básicos (ZnO, MgO o CaO), se obtiene una alta selectividad hacia metanol.²⁵ Por otro lado, el uso de óxidos de metales oxofílicos (ZrO₂, TiO₂, La₂O₃, V₂O₃, etc.) permite la obtención de etanol con una selectividad alta.²⁶⁻²⁷

Promotor. Se han estudiado numerosos compuestos como posibles promotores del Rh para la síntesis de compuestos oxigenados. Algunos óxidos de metales de transición (Mn, Ti, V, Zr, Mo, etc.) afectan sensiblemente la actividad catalítica del Rh mientras que mantienen o aumentan la selectividad hacia oxigenados. De hecho, estos óxidos presentan el mismo efecto tanto al usarse como promotores o como soportes.²⁸⁻²⁹ Las tierras raras (La, Ce, Sm, etc.) también son capaces de promover la formación de compuestos oxigenados. Por último, los óxidos de metales alcalinos (Li, Na, K, etc.) pueden inhibir la formación de hidrocarburos y aumentar la selectividad hacia los oxigenados, pero disminuyen la actividad catalítica.³⁰

- Precursor.* Además del soporte y promotores, el precursor de rodio puede tener una gran influencia en su comportamiento catalítico. Los precursores más usados son el nitrato y el cloruro de rodio, Rh(NO₃)₃·2H₂O y RhCl₃·xH₂O respectivamente. Algunos investigadores han encontrado que el precursor de rodio afecta a la geometría de las partículas metálicas, y que estas variaciones pueden jugar un papel importante en su comportamiento catalítico.³¹ Por el contrario, otros investigadores señalan que la presencia de iones residuales sobre la superficie apenas afecta a la conversión y/o a la distribución de los principales productos de la reacción.³²

Se han desarrollado diferentes teorías que han tratado de explicar la influencia de los soportes y promotores sobre el comportamiento catalítico del Rh, aunque ninguna de ellas explica totalmente los efectos observados. Así, se sugiere que el soporte/promotor puede afectar a: (i) tamaño de las partículas de rodio, y puesto que la hidrogenación de CO sobre rodio es una reacción sensible a la estructura, esto significa que un cambio en el tamaño de las partículas metálicas se ve reflejado en variaciones de la actividad y/o selectividad del catalizador;³³ (ii) estado de oxidación del metal. La formación de hidrocarburos tiene lugar sobre partículas de Rh totalmente reducidas (Rh⁰), mientras que los sitios responsables de la inserción de CO y formación de oxigenados están constituidos por especies de rodio parcialmente oxidadas (Rh^{δ+}). Algunos soportes/promotores mantienen al Rh parcialmente oxidado debido a la presencia en ellos de centros con acidez de Lewis, lo que explica la mayor selectividad hacia oxigenados;³⁴ y (iii) modo de adsorción de la molécula de CO. Así, si el soporte o promotor dona (o acepta) densidad electrónica hacia (desde) las partículas metálicas, la retrodonación se ve aumentada (o disminuida), y por tanto la fuerza del enlace C-O se ve afectada. Otra posibilidad consiste en la formación de nuevos modos de adsorción de CO en presencia de ciertos soportes/promotores, como, por el ejemplo, el

denominado “CO inclinado”. En la estructura de este modo de adsorción, el átomo de carbono de la molécula de CO se une al átomo de Rh y el átomo de oxígeno al promotor. De esta forma el enlace C-O se debilita, por lo que se disocia con mayor facilidad y se aumenta la conversión de CO.

Puesto que la inserción de CO en las cadenas hidrocarbonadas es determinante para la formación de compuestos oxigenados superiores, el conocimiento de la naturaleza de los centros activos capaces de llevar a cabo esta reacción es de gran importancia. Existe cierta controversia acerca de la naturaleza del centro activo responsable de la inserción de CO. Estudios en química organometálica han mostrado que las reacciones de inserción de CO pueden tener lugar en metales con un estado de oxidación +1. Esto sugiere que la inserción de CO ocurre preferentemente en centros Rh^+ .³⁵ El mecanismo de inserción de CO se ha propuesto en base a las siguientes observaciones: (i) la oxidación previa de una lámina de Rh aumenta la velocidad de hidrogenación de CO, así como la selectividad de formación de oxigenados; y (ii) los catalizadores que contienen especies Rh^+ presentan velocidades de reacción más elevadas en la síntesis de oxigenados C_2 y en la reacción de hidroformilación de etileno en comparación con aquellos catalizadores que sólo contienen Rh^0 . Estudios más recientes^{28,33} han mostrado que ambos tipos de centros, Rh^0 y Rh^+ , son activos en la reacción de inserción de CO.

Conclusiones

En este trabajo se revisa el papel de los sistemas catalíticos en la síntesis de hidrocarburos y alcoholes mediante hidrogenación de óxidos de carbono. Mediante catalizadores de Fe o Co es posible obtener hidrocarburos mediante la hidrogenación total de CO. Esta reacción, conocida como síntesis Fischer Tropsch es la base para la obtención de combustibles líquidos limpios, principalmente diésel, a partir de fuentes sólidas, como el carbón o la biomasa, o gaseosas, como el gas natural. Sin embargo, si la reacción está catalizada por catalizadores basados en Cu o Rh, los productos principales de la misma son productos oxigenados, principalmente metanol y etanol.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos ENE2007-67533-C02-01 (HIREUS) del Ministerio de Ciencia e Innovación y P2009/ENE-1743 (RESTOENE) de la Comunidad de Madrid.

Referencias

1. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (2nd edition). (Eds: I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
2. International Energy Outlook, Energy Information Administration (EIA), U.S. Department of Energy, 2008. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>. (Acceso en enero de 2011).
3. F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1926**, 7, 97–104.
4. M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *J. Catal.* **2010**, 272, 287–297.
5. S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* **2002**, 206, 202–217.

6. N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal.* **2008**, 257, 142–151.
7. T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2006**, 243, 199–211.
8. E. de Smit, F. Cinquini, A. M. Beale, O.V. Safonova, W. van Beek, P. Sautet, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14928–14941.
9. F. J. Pérez-Alonso, T. Herranz, S. Rojas, M. Ojeda, M. López Granados, P. Terreros, J. L. G. Fierro, M. Gracia, J. R. Gancedo, *Green Chem.* **2007**, 9, 663–670.
10. E. de Smit, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2758–2781.
11. A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarlan, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1692–1744.
12. G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3956–3964.
13. O. Borg, V. Froseth, S. Storster, E. Rytter, A. Holmen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, 167, 117–122.
14. J. P. Den Breejen, P. B. Radstake, G. L. Bezemer, J. H. Bitter, V. Froseth, A. Holmen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7197–7203.
15. A. Martínez, G. Prieto, *J. Catal.* **2007**, 245, 470–476.
16. W. Yang, D. Fang, H. Xiang, Y. Li, J. Liu, *Chinese J. Catal.* **2006**, 26, 329–334.
17. J. Yang, E. Z. Tveten, D. Chen, A. Holmen, *Langmuir* **2010**, 26, 16558–16567.
18. T. H. Fleisch, R. L. Mieville, *J. Catal.* **1984**, 90, 165–172.
19. G. C. Chinchén, K. C. Waugh, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1986**, 25, 101–107.
20. K. Klier, *Advances in Catalysis* **1982**, 31, 243–313.
21. Y. Choi, K. c, T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* **2000**, 191, 111–129.
22. M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 165–168.
23. J. F. Deng, Q. Sun, Y. L. Zhang, S. Y. Chen, D. A. Wu, *Appl. Catal. A* **1996**, 139, 75–85.
24. J. J. Spivey, A. Egbebi, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1514–1528.
25. M. Kawai, M. Uda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1654–1656.
26. A. G. T. M. Bastein, W. J. van der Boogert, G. van der Lee, H. Luo, B. Schuller, V. Ponc, *Appl. Catal.* **1987**, 29, 243–260.
27. T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1989**, 46, 1–9.
28. M. Ojeda, M. López Granados, S. Rojas, P. Terreros, F. J. García-García, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2004**, 261, 47–55.
29. R. Burch, M. I. Petch, *Appl. Catal. A* **1992**, 88, 39–60.
30. S. Kesraoui, R. Oukaci, D. G. Blackmond, *J. Catal.* **1985**, 105, 432–444.
31. S. D. Jackson, B. J. Brandreth, D. Winstanley, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1988**, 84, 1741–1749.
32. M. Ojeda, M. López Granados, S. Rojas, P. Terreros, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Cat. A* **2003**, 202, 179.
33. M. Ojeda, S. Rojas, M. Boutonnet, F. J. Pérez-Alonso, F. J. García-García, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 274, 33–41.
34. A. Boffa, C. Lin, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1994**, 149, 149–158.
35. F. G. A. van der Berg, J. H. E. Glezer, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1985**, 93, 340–352.