

Uso de tamices moleculares como catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO.

Resumen

Se describe la utilización de tamices moleculares en la reacción de hidrogenación de CO. Esta reacción, conocida también como síntesis Fischer-Tropsch, produce una gran cantidad de compuestos principalmente alcanos lineales, alkenos y compuestos oxigenados, debido a que la misma sigue un proceso de oligomerización reductiva de monóxido de carbono o de sus derivados superficiales. El reto más importante de éste proceso continúa siendo el control de la distribución de productos.

En el presente trabajo se describe como mediante el uso de diferentes tamices moleculares tales como zeolitas, arcillas pilareadas y aluminofosfatos, es posible minimizar la formación de hidrocarburos con un número de átomos de carbono superior al rango de gasolinas, mejorando de esta forma la selectividad de la reacción hacia productos deseados.

**M. R. Goldwasser,
J. Pérez Zurita, M. L. Cubeiro
y C. M. López**

Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica,
Escuela de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela,
Caracas - Venezuela.

Palabras claves:

Hidrogenación de CO, Fischer-Tropsch, tamices moleculares, PILC, zeolitas, aluminofosfatos.

1.- Incentivos para la investigación en la conversión de gas de síntesis

La intensificación en las actividades de investigación y desarrollo para producir combustibles y químicos a partir de materia prima diferente al petróleo, surge como una respuesta al incremento del precio del crudo durante el año 1973. El uso de gas de síntesis ya sea derivado del gas natural o del carbón, ha sido considerado como una de las rutas más promisorias en este sentido. La caída de los precios del crudo al final de la década de los ochenta, hace difícil predecir la extensión del uso de gas de síntesis y metanol como fuente para la producción de combustibles y químicos en un futuro cercano. Sin embargo, a largo plazo, esta vía parece favorable para el desarrollo de la industria química. (Keim, 1987) ha presentado varios argumentos en favor de la investigación y desarrollo de la química del gas de síntesis, los cuales se presentan a continuación:

a) La disponibilidad y bajo costo del carbón y del gas natural hacen necesario su utilización como materia prima a largo plazo. Debido a que el desarrollo de un proceso, desde la escala de laboratorio hasta un nivel comercial, toma entre 10 - 20 años, es obvia, la necesidad de realizar investigación y desarrollo en este momento.

b) La disponibilidad de fuentes y procesos alternos disminuirá las posiciones de monopolio de los países productores de petróleo y estabilizará el precio de la materia prima.

c) La escasez de moneda extranjera o consideraciones estratégicas, creará regiones dispuestas a producir combustibles o químicos a partir de materia prima diferente al petróleo.

d) Pueden preverse situaciones especiales donde compuestos químicos derivados del gas de síntesis, tales como ácido acético, ésteres y anhídridos, puedan competir favorablemente.

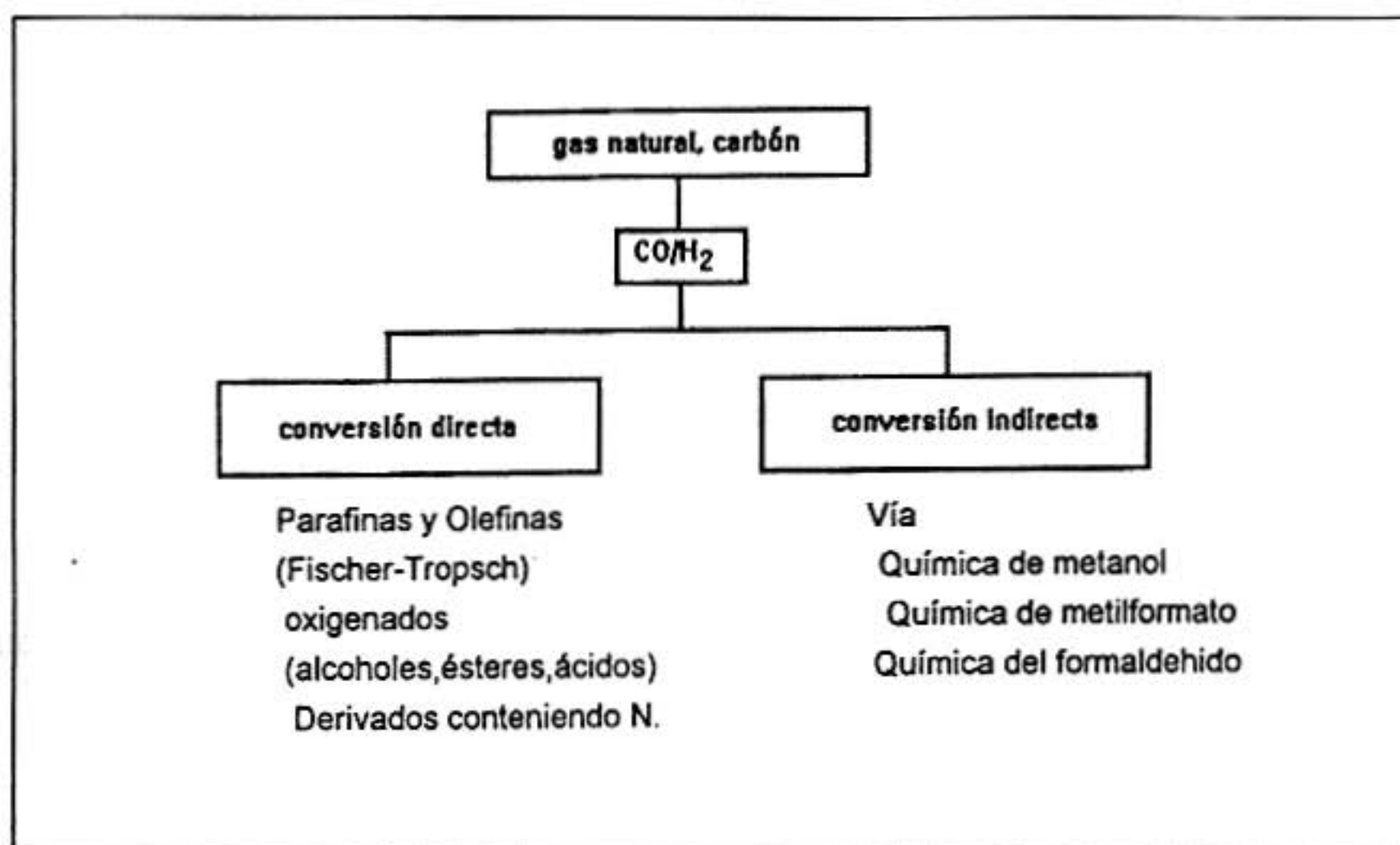
2.- Generalidades

Para la obtención de compuestos químicos a partir de gas de síntesis, es necesario tomar en cuenta tres consideraciones importantes que influyen sobre la economía y factibilidad del proceso, tales como: la composición del gas de síntesis (relación CO/H_2), la pérdida de oxígeno ya sea como H_2O o CO_2 y la interrelación de químicos/combustibles.

La relación CO/H_2 depende tanto de la naturaleza de la materia prima de partida (carbón, gas natural, nafta) como de las condiciones de gasificación. Por ejemplo, el gas de síntesis producido a partir de carbón, normalmente tiene una relación H_2/CO de 1.0, por lo tanto si se utiliza para la síntesis de metanol debe ser ajustado a una relación de 2.0. Mientras que el gas de síntesis producido a partir de CH_4 presenta ventajas en este sentido, disminuyendo el costo del proceso.

La remoción de átomos de oxígeno, se efectúa mediante la formación de CO_2 ó H_2O como subproductos, lo que se traduce en una pérdida de reactivo. La síntesis de n-octano por ejemplo, la cual es representativa de la obtención de gasolina vía Fischer-Tropsch, produce un 57% de H_2O , lo cual se traduce en una pobre utilización de materia prima. Por lo tanto, ambos, la relación $\text{CO}:\text{H}_2$ y la formación de H_2O , afectan significativamente la economía del proceso.

El gas de síntesis ofrece sin embargo, varias rutas a la industria química. Las cuales pueden ser clasificadas en vías directa o indirecta. La conversión directa se refiere a la hidrogenación de monóxido de carbono para producir parafinas, olefinas y productos conteniendo heteroátomos (oxígeno, nitrógeno). La conversión indirecta envuelve intermediarios tales como metanol, formato de metilo y formaldehído. Estos últimos pueden producir una variedad de compuestos químicos deseables, mediante una serie de reacciones consecutivas. Por ejemplo, el ácido acético puede ser sintetizado directamente a partir de CO/H_2 .



sin embargo, por razones de selectividad, se considera a la carbonilación de metanol como el mejor proceso comercial.

3.- Síntesis Fischer-Tropsch

La síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es el proceso mejor conocido, dentro de la conversión directa de gas de síntesis, obteniéndose principalmente mezclas de alcanos lineales y/o alkenos. Los elementos activos para esta reacción se ubican en el grupo VIII, tales como Fe, Co, Ni, Ru. Entre estos elementos destaca el Fe el cual es el más electropositivo y por ende tiende a formar enlaces más fuertes con otros elementos tales como el oxígeno y el carbón.

La química de obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis es un proceso de oligomerización reductiva de monóxido de carbono, o de sus derivados superficiales, que sigue una progresión geométrica de un mecanismo de adición por pasos (distribución Anderson-Schulz-Flory), con una probabilidad de crecimiento de la cadena (α), de un cierto número de átomos de carbono. Si se considera que todas las especies superficiales son igualmente reactivas para la propagación y que las probabilidades de adición de enlaces C-C y la desorción de productos son

constantes, entonces la función de distribución más probable es idéntica a la función de Anderson-Schulz-Flory (ASF) (Henrici-Olivé y Olivé, 1974, 1976) que matemáticamente se representa como:

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

donde: W_n = Es la fracción en peso de los productos con n átomos de carbono.

α = Es la probabilidad de crecimiento de la cadena

$(1-\alpha)$ = Es la probabilidad de terminación de la cadena.

Esta expresión es ampliamente utilizada y ha demostrado representar satisfactoriamente la distribución de productos de procesos Fischer-Tropsch comerciales. La probabilidad de crecimiento de la cadena se puede determinar graficando: $\log(W_n/n)$ vs n . La pendiente de la línea recta, obtenida por este procedimiento es α .

En la figura 1 aparece representada la distribución de productos obtenidos de acuerdo a la probabilidad de crecimiento de la cadena (α). Se puede observar en esta figura que a una probabilidad de crecimiento de la cadena fija se obtendrá una distribución

de productos determinada. Es importante enfatizar que si la síntesis de hidrocarburos o alcoholes por hidrogenación de CO está regida por una distribución del tipo Anderson-Schulz-Flory, los únicos productos que pueden ser obtenidos con una alta selectividad son las especies C_1 (metano y metanol) y las especies $C_{35}-C_{120}$ (ceras).

Con pocas excepciones, la mayoría de los catalizadores utilizados en la síntesis Fischer-Tropsch a una conversión razonable, se ajustan a una distribución de productos descrita por esta estadística. Un caso particular lo constituye la fracción de C_2 , ya que de acuerdo a esta estadística se esperaría la obtención de un 30% de ella, sin embargo, la mayoría de los catalizadores, con excepción del Mo, producen alrededor de un 20% de C_2 (Murchison, 1986). Catalizadores en base a Mo producen alrededor de un 30% de C_2 y en combinación con la síntesis de alcoholes y parafinas produce entre 45-50% C_2 (Murchison, 1982). El primer paso para aumentar el contenido de olefinas en el rango C_2-C_4 es aumentar la

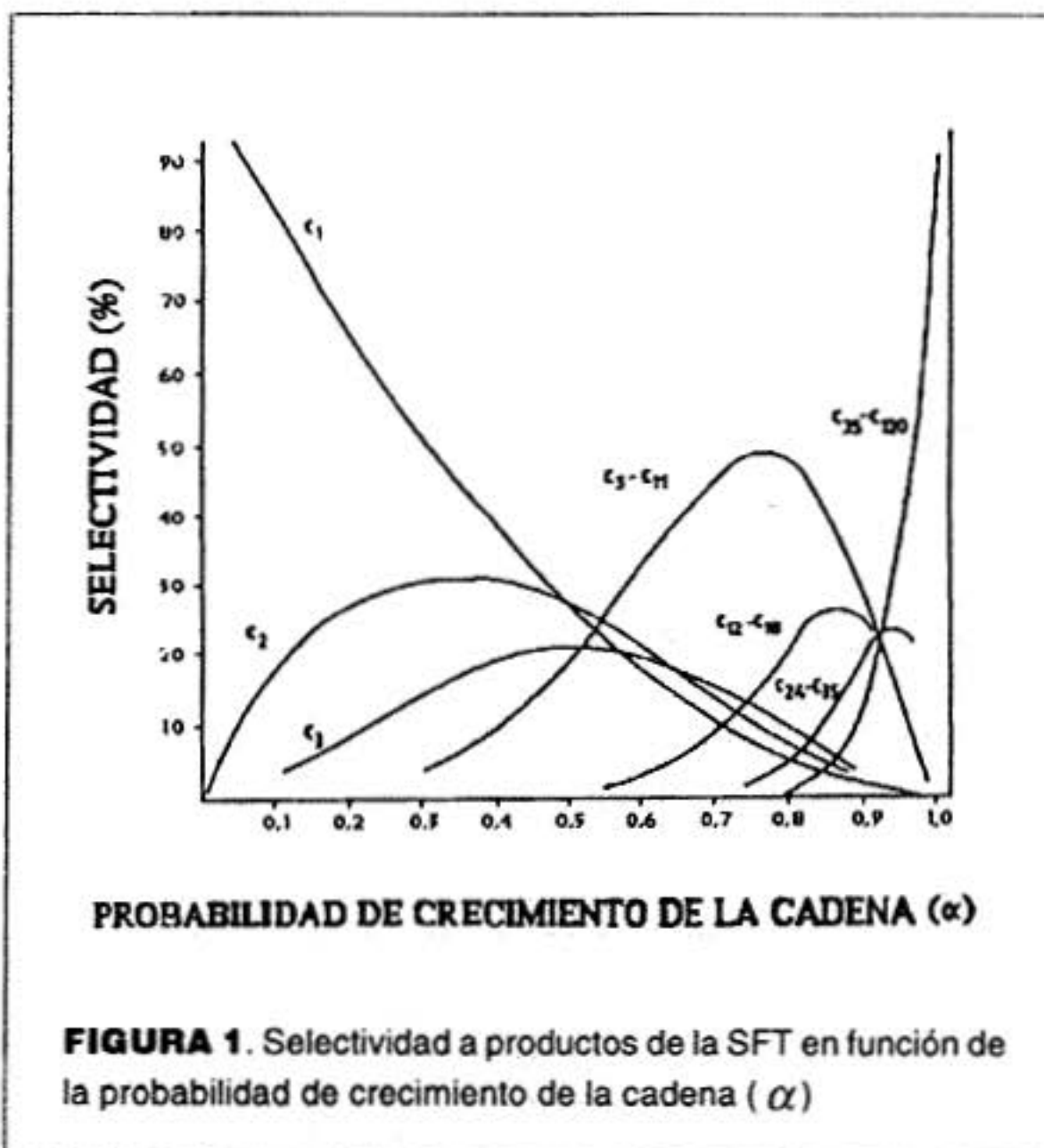
producción total de hidrocarburos en este rango como se sugiere por la distribución Anderson-Schulz-Flory (50-60%).

El reto más importante de este proceso continúa siendo el control de la distribución de productos (selectividad). Algunos grupos de investigación se enfrentan a este problema modificando el catalizador, mientras que otros, tratan de ajustar la distribución de productos empleando procesos adicionales. En general, una cantidad de esfuerzo se continúa realizando a nivel de investigación en este sentido.

En conclusión, podemos decir que es posible preparar una variedad de compuestos químicos en base a la utilización de gas de síntesis, ya sea por vía directa o indirecta. El futuro del mismo está determinado por la relación de costo entre el crudo y el gas natural o el carbón. Sin embargo, aún cuando los precios del crudo sean bajos, no podemos descartar o ignorar la investigación y desarrollo de la química de C_1 . Es evidente que, a largo plazo, la química del C_1 se impondrá, sólo que por los

momentos es necesario esperar un poco para su aplicación. Actualmente los programas que más se están desarrollando en esta área involucran la obtención de etilen glicol, etanol, ácido acético, olefinas y destilados medios.

Una situación interesante resulta de la combinación de químicos derivados del petróleo con químicos basados en fuentes alternas: Un ejemplo típico lo constituye el uso de gas de síntesis para hidroformilar olefinas obtenidas a partir de aceite mineral. En Alemania Occidental por ejemplo, Hoechst convierte carbón en CO/ H_2 el cual es utilizado



para preparar alcoholes a partir de olefinas derivadas de nafta.

Resulta razonable por lo tanto, pensar que antes del uso exclusivo de compuestos químicos derivados de fuentes alternas al petróleo, los químicos derivados del petróleo y los mismos derivados de fuentes alternas, se complementarán entre sí.

4.- Uso de Tamices Moleculares

Los tamices moleculares tales como zeolitas, arcillas pilareadas (PILC) y aluminofosfatos presentan características en cuanto a su selectividad de forma y acidez que los hacen interesantes como una vía alterna para minimizar la formación de hidrocarburos con un número de átomos de carbono superior al rango de gasolinas, C_5 - C_{11} (Borade, 1987; Wong, 1989).

Se ha propuesto la utilización de tamices moleculares para la SFT de la siguiente forma:

*Como soportes, con el metal impregnado directamente sobre el tamiz molecular, utilizándose como métodos de impregnación, métodos convencionales como el de humedad incipiente (Land y Chang, 1981), por intercambio iónico (Oukaci y col., 1988) o bien con el uso de complejos carbonilos del metal (Zwart y Vink, 1987).

*Mezclados con un catalizador de hidrogenación de CO, donde el tamiz molecular posee propiedades ácidas. Una alternativa consiste en la mezcla física del componente de hidrogenación de CO junto con el tamiz molecular (Gormly y col., 1988) teniéndose así un sistema catalítico bifuncional. Otra modalidad ha sido el empleo de un lecho con el catalizador de hidrogenación de CO seguido de un lecho en serie con el tamiz molecular (Varma y Bakhshi 1987).

*Con el metal incorporado en la estructura del tamiz molecular, pudiendo generarse con un tratamiento post síntesis altas dispersiones del óxido del metal dentro de los canales de la estructura, lo cual puede producir un catalizador altamente selectivo

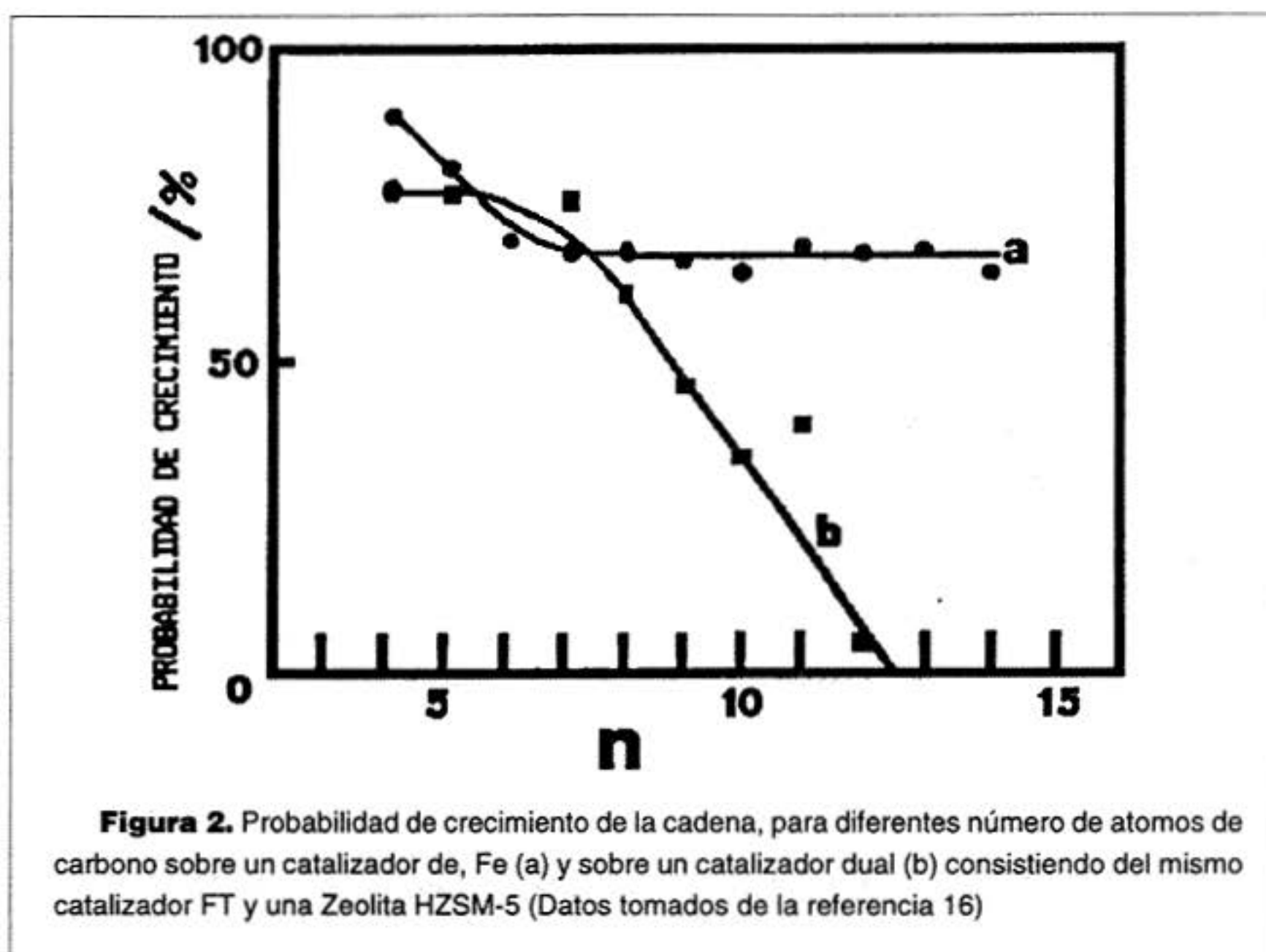
en la Síntesis Fischer-Tropsch (Ulan y col., 1991).

4.1. Uso de zeolitas en la SFT

Cuando en un catalizador se combinan una función reductora de CO con una zeolita con selectividad de forma del tipo pentasil, la selectividad para gasolina de alta calidad se ve incrementada desde un 40%, predicho por la cinética ASF, hasta un 60% con un alto rendimiento en compuestos aromáticos, olefinas y/o hidrocarburos ramificados (Jacobs, 1980).

La zeolita ZSM-5 reduce fuertemente la probabilidad de crecimiento de la cadena por encima de C_7 , tal como se observa en la figura 2. Esto es debido principalmente a que los intermediarios formados sobre el componente FT son interceptados por la zeolita y convertidos a componentes inertes para continuar el crecimiento de la cadena. Sobre la función ácida pueden tener lugar las siguientes reacciones: el craqueo o hidrocrqueo de parafinas pesadas a hidrocarburos más livianos y la conversión de las α -olefinas, intermediarias en la propagación de la cadena, en aromáticos y olefinas internas y/o ramificadas (Bartholomew, 1991). Catalizadores a base de Fe y Ru mezclados con zeolitas ZSM-5 tienden a producir una cantidad considerable de metano. Esto se entiende si se considera que existen dos especies diferentes para la formación de metano y para el crecimiento de la cadena. La formación de metano sobre Fe y Ru parece tener lugar preferencialmente vía carburos superficiales, mientras que el crecimiento de la cadena ocurre a través de intermediarios $=CHOH$, este último parece ser estabilizado por la zeolita (Jacobs, 1980). Por su parte, (Oukaci y col., 1988) sugieren que la hidrogenación de residuos carbónicos depositados sobre los sitios ácidos pueden contribuir a la formación de metano.

El origen de las desviaciones de la cinética ASF reportadas cuando se utilizan tamices moleculares en catalizadores metal/zeolita ha sido materia de controversia, con



explicaciones posibles tales como: selectividad de forma, efectos de dispersión metálica y factores experimentales tales como retención en el soporte de los productos líquidos más pesados (Bartholomew, 1991). Cuando el catalizador posee carácter bifuncional las desviaciones de la cinética ASF pueden explicarse por reacciones secundarias sobre los sitios ácidos.

En la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV, se han venido utilizando tamices moleculares tipo pentasil (Goldwasser y col., 1993) en la SFT. Se sintetizaron dos series de catalizadores. La primera está constituida por hierro impregnado sobre zeolita HZSM-5 con relaciones silicio/aluminio entre 19 y 114. La segunda serie de catalizadores está formada por ferrisilicatos con relaciones silicio/hierro de 100 y 3200, los cuales fueron preparados con el mismo precursor catalítico de hierro, utilizando el método de Inui y col. (1986).

Antes de cualquier ensayo los sólidos fueron tratados de acuerdo a los siguientes procedimientos a presión atmosférica:

a) calcinación con aire (30 ml/min, 450°C, 16 h.), muestra C

b) calcinación-reducción, en condiciones similares que en a) (muestra CR) seguida de carburación con CO (12 ml/min., 150-280°C, 14 h) muestra CRC.

Los sólidos fueron caracterizados mediante las técnicas de absorción atómica, área superficial BET, Difracción de Rayos X, EPR, IR y espectroscopía Mössbauer (EM).

Los valores obtenidos para las áreas superficiales (286-312 m²/g) así como los difractogramas y micrografías, indican la obtención de los sólidos sintetizados con alta cristalinidad los cuales presentan una morfología hexagonal típica. No se evidenciaron cambios estructurales importantes en los mismos después de ser impregnados.

Con respecto al comportamiento catalítico de estos sólidos en la reacción de conversión

TABLA 1.
Distribución de Hidrocarburos.

Catalizador W(%)	Fe/HZSM-5(19) CR ^a CRC ^b	Fe/HZSM-5(73) CRC ^c	Fe-Silicato ^d Si/Fe=3200
C ₁	50	35	14
C ₂	21	21	14
C ₃	12	10	9
C ₄	9	14	10
iC ₄	-	-	-
C ₅ ⁺	8	20	53
C ₂ -C ₄	42	40	33
			65
			3
			84

H₂/CO=2; tiempo de reacción = 24 h; p^{a,b,c} = 0,7 MPa; p^d = 1,1 MPa;
T^{a,b,c} = 240°C; T^d = 345°C; X_{CO}^{a,b,c} = 54% X_{CO}^d = 25%

de gas de síntesis, se observa que la distribución de productos depende en gran medida del pretratamiento utilizado. (Tabla 1)

La carburación de los sólidos en la serie Fe/HZSM-5 antes de someterlos a la reacción de conversión de gas de síntesis, se traduce en catalizadores más estables. Así, la actividad inicial de los sólidos precarburados resultó similar a la obtenida para los catalizadores no carburados al cabo de 24 h. Además se obtiene mayor selectividad hacia la formación de compuestos en el rango de gasolinas (Tabla 1: Fe/HZSM-5 (Inui y col., 1986) CRC frente a CR). Al igual que para la reacción de n-hexano, la actividad de la serie de catalizadores Fe/HZSM-5 depende de la relación silicio/aluminio. La distribución de productos gaseosos depende tanto del pretratamiento de los sólidos como de la relación silicio/aluminio. Los mejores resultados de la serie impregnada se obtienen para la zeolita Fe/HZSM-5 con relación silicio/aluminio = 73.

A diferencia de los sólidos preparados por impregnación, los cuales requerían precarburación para lograr una conversión estable, en el caso de los ferrisilicatos, en los cuales el hierro mantiene un carácter iónico,

esta estabilidad se alcanza al cabo de 4h.

Se observa que aquellos sólidos preparados por impregnación producen mayoritariamente hidrocarburos en el rango de gasolinas (53%), mostrando las propiedades de selectividad de forma esperadas, mientras que los Fe-silicatos son selectivos hacia la formación de iC₄ (65%).

Las dos series sintetizadas presentan diferencias marcadas, en el comportamiento catalítico ante la reacción de gas de síntesis, lo que puede atribuirse a las fases de hierro formadas durante su activación. En la serie impregnada el Fe³⁺ extra estructural evoluciona hasta fase de carburos, mientras que en los ferrisilicatos, éste se mantiene como Fe³⁺ - Fe²⁺ intra estructural. Las diferentes fases presentes son responsables de las variaciones en la distribución de hidrocarburos.

Además de las zeolitas tipo pentasil, se ha encontrado que zeolitas Y tipo faujasita con Ru (Nijs y col., 1979) y Fe (Jacobs, 1980) son muy eficientes para limitar el tamaño de los productos FT. Las desviaciones de la cinética ASF son análogas a las reportadas para el Fe/ZSM-5 (Fig. 2). La probabilidad de crecimiento de la cadena cae

bruscamente alrededor de $C_9 - C_{10}$ (Jacobs, 1980).

4.2. Uso de Arcillas Pilareadas (PILC)

La preparación de los pilares está basada en el fenómeno de hinchamiento que es una propiedad típica de las arcillas del tipo smectitas. El hinchamiento es posible debido a que las capas paralelas en estas estructuras, están enlazadas por fuerzas electrostáticas muy débiles, por lo que pueden expandirse al ser penetradas por especies polares.

En principio para la formación de pilares, cualquier catión de gran tamaño, puede ser utilizado como agente pilarizante. Se han utilizado diferentes cationes en la formación de pilares pero los más extensamente estudiados han sido los de aluminio. Figueras y col. (1985), trabajando con pilares de diferentes cationes, encuentran una mayor expansión para Al, Zr, y Cr, siendo los más estables aquellos intercambiados con Al y Zr.

La primera referencia relacionada con la preparación de pilares de hierro utilizando soluciones acuosas de hierro III tales como $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(CIO_4)_3$ y $Fe_2(SO_4)_3$ aparece en 1983 en un trabajo publicado por Tzou, donde se presenta el efecto de los diferentes aniones usados, la relación OH/Fe, el tiempo de envejecimiento y la temperatura de formación del pilar. En este trabajo se muestra que se pueden preparar pilares de hierro con espaciamentos basales mayores de 26 Å. La activación por 3h en atmósfera de nitrógeno a 350°C produce materiales con áreas superficiales entre 244 y 351 m²/g.

Tzou encontró que todas las soluciones envejecidas a 25°C por 24 h (OH/Fe = 0,0) producen pilares de hierro con espaciamentos basales de alrededor de 12,28 Å; sugiriendo que los principales productos de hidrólisis [$Fe(OH)^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ y $Fe_3(OH)_4^{5+}$] son los que están presentes en estas soluciones. Un incremento de la relación OH/Fe de 0,0 a 2,0 en los sistemas

clorados y nitrados produce un incremento en el espaciamiento basal desde 12,28 Å a 25,2 Å y 23,8 Å respectivamente, no observándose un incremento cuando la relación OH/Fe se aumenta a 2,5. Para sistemas sulfatados, encontró un espaciamiento basal de 12,28 Å independientemente de la relación OH/Fe empleada. Este espaciamiento se atribuyó a que las especies pilarizantes formadas por la hidrólisis de las sales de sulfato de hierro son más pequeñas que las formadas por otras sales. Finalmente encontró que utilizando largos períodos o altas temperaturas de envejecimiento de las soluciones se pueden obtener espaciamentos basales de 26,8 Å.

Yamanaka y Hattori en 1984 presentan la primera referencia relacionada con la preparación de pilares de hierro a partir de una solución acuosa de nitrato de hidroxacetato trinuclear de hierro (III). En contraste con las observaciones de Tzou (1983), encuentran que los pilares de hierro preparados a partir de soluciones parcialmente hidrolizadas de hierro (III), no poseen estabilidad térmica a temperaturas por encima de 300°C. Esta carencia de estabilidad se atribuyó al hecho de que los cationes de hidróxido de Fe(III) no son estables en agua y son parcialmente removidos durante el proceso de lavado. Para solventar este problema este autor, preparó un pilar de hierro intercambiando Na-montmorillonita con iones parcialmente hidrolizados de acetato trinuclear de Fe (III) los cuales calcinados a 500°C presentaron un área superficial de 280 m²/g y un espaciamiento basal de 16,7 Å.

Por adsorción de diferentes moléculas, se probó que el sólido calcinado a 350°C poseía un volumen poroso comparable al de las zeolitas en un rango de 0,12 a 0,47 cm³/g, dependiendo del adsorbato utilizado. De esta manera, se estimó que los PILC de hierro contenían poros de un tamaño entre 7 y 8 Å.

Rosa-Brussin y col. (1989) y Baez y col. (1989) trabajaron con estos sistemas

empleando el mismo complejo trinuclear de Yamanaka. Estos autores encuentran áreas del orden de los 110 m²/g en las muestras calcinadas a 400°C. En la mayoría de estas, no encuentran un espaciamiento basal regular por lo que llegan a la conclusión que sus sólidos o se encuentran delaminados o que realmente no se formó un pilar.

El estudio de la actividad catalítica de los pilares de hierro ha sido escaso. En la literatura se encuentran pocos trabajos en los que son utilizados como catalizadores para la hidrogenación del monóxido de carbono.

Rosa-Brussin y col. (1989) estudiaron la actividad catalítica de una smectita modificada con el complejo organometálico empleado por Yamanaka y Hattori [(1984), en la conversión del gas de síntesis, obteniendo conversiones bastante bajas (del orden del 4,2%) y una producción mayoritariamente dirigida hacia la formación de metano.

Baez y col. (1989) encuentran en la SFT un incremento de la actividad catalítica de la arcilla modificada con respecto a la original desde 45% hasta 75% aumentando el valor de α ya que se observa un aumento en las selectividades hacia la formación de C₄ y C₅ a expensas de la formación de CH₄. En la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV se continua trabajando en la utilización de PILC para la reacción de SFT (Vitale, 1992).

4.3 Uso de los aluminofosfatos

Los tamices moleculares tipo aluminofosfatos constituyen una de las familias más recientes de tamices moleculares reportados por la Unión Carbide a principios de la década de los ochenta.

Los primeros elementos explorados como cationes de estructura tetraédrica fueron el aluminio y el fósforo; el primer resultado exitoso fue el descubrimiento de los tamices moleculares de aluminofosfatos (AlPO₄), reportado por Wilson y col., en 1982. De 1982 a 1992, se han reportado más de dos

docenas de estructuras cristalinas y más de 200 composiciones de tamices moleculares tipo aluminofosfatos, lográndose la incorporación de uno o más elementos: Li, B, Be, Mg, Si, Mn, Fe, Co, Zn, Ga y As en la estructura cristalina.

Dentro de los tamices moleculares tipo AlPO₄ existe una amplia variedad de tamaños de poros, desde estructuras con poros muy pequeños (3 Å) hasta estructuras de poros mayores de 12 Å conformadas por anillos de 18 tetraedros, como es el caso del VPI-5 reportados en 1988 (Henrici-Olivé y Olivé, 1976). La amplia variedad estructural, composicional y de tamaño de poros, le confieren a los tamices moleculares tipo AlPO₄, un amplio potencial para su uso como catalizadores adsorbentes o intercambiadores iónicos.

La información del uso de aluminofosfatos cristalinos en la hidrogenación de CO es escasa. Entre los autores que reportan el uso de estos sólidos como soportes se encuentran:

Wong y col. (1989), quienes utilizaron catalizadores de Mo, Fe y Co impregnado sobre AlPO₄-5 por adsorción y descomposición de complejos carbonilos, obteniendo altas dispersiones de los metales. En pruebas catalíticas a 1 atm con los catalizadores de Mo y Fe obtienen actividades específicas para la hidrogenación de CO comparables o superiores a las de los catalizadores análogos con zeolitas L y Y. La distribución de productos, que muestra una alta selectividad a alquenos livianos, es consistente con altas dispersiones del metal.

Xu y col. (1992), quienes utilizan catalizadores de Fe soportados sobre AlPO₄-5 (Al/P=1,0 y 1,9) y SAPO-5 efectuando la impregnación de Fe(NO₃)₃·9H₂O con solventes orgánicos tales como acetona, alcohol etílico, etc. La proporción de Fe utilizada es cercana a 9% en peso. Tanto el AlPO₄-5 de relación Al/P=1,9 como el SAPO-5 son activos en la conversión de CO. También obtienen actividad hacia esta reacción con mezclas

físicas de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y Fe_2O_3 calcinadas a 540°C , 15 h con producción de hidrocarburos con menos de cinco átomos de carbono. La adición de alcali ($\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$) mejora tanto la conversión de CO como la producción de olefinas.

En la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV se han probado (Teixeira, 1993) tamices moleculares aluminofosfatos MeAPO y $\text{AlPO}_4\text{-5}$ impregnados ($\text{Me}/\text{AlPO}_4\text{-5}$) donde $\text{Me} = \text{Fe}$, Co , en la reacción de hidrogenación de CO a 1,2 MPa, velocidad espacial 0,6 l/(gcat h) y temperaturas comprendidas entre 280 y 340°C con gas de síntesis de relación $\text{H}_2/\text{CO} = 1$. Previo a la reacción los sólidos son sometidos a un tratamiento con H_2 ($\text{Me} = \text{Co}$) o con H_2 seguido de CO ($\text{Me} = \text{Fe}$).

Se observaron diferencias en el comportamiento catalítico de los sólidos, principalmente en la selectividad hacia hidrocarburos. A excepción del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ impregnado con Co , todos los sólidos mostraron una baja actividad catalítica. En el caso del $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ los resultados de espectroscopía Mössbauer sugieren una alta interacción entre el hierro impregnado y el soporte que dificulta el proceso de reducción y carburación del hierro. El FAPO-5 al igual que el $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ sólo presenta dobletes de Fe^{3+} y Fe^{2+} después de la reacción. La selectividad a hidrocarburos muestra una influencia apreciable tanto del tipo de metal (Fe o Co) como del tipo de sólido (MeAPO o $\text{Me}/\text{AlPO}_4\text{-5}$). El FAPO-5 muestra una tendencia definida hacia la formación de isoparafinas lo cual sugiere una participación de los sitios ácidos en la transformación de las olefinas y parafinas lineales formadas por hidrogenación de CO.

REFERENCIAS

- Baez, V., Lujano, E., Goldwasser, M.R., Pérez, Zurita, M.J., Cubeiro, M.L. y Franco, C. (1989) *Rev. Soc. Venezol. Catal.* 3, 38.
- Bartholomew, C.H., (1991). En: *New Trends in CO Activation*, L. Guzzi Ed., Elsevier, cap. 5.
- Borade, R.B., (1987). *Zeolites* 7, 398.
- Burch, R. y Warburton, C.I., (1987). *App Catal.* 33, 395.
- Davis, M.E., Aldariaga, C., Montes, C., Garcés, J. y Cronder, C. (1988) *Zeolites*, 8, 362.
- Figueras, F., Mattrod, A., Thirierr, A., Zancheta, I.V., Gue en, C.L., (1985). *Actas II Coloquio Franco Venezolano de Catal.*, París, Francia.
- Goldwasser, M.R., Navas, F., Pérez, Zurita, M.J., Cubeiro, M.L., Lujano E., Franco, C., González, F., Jaimes, E. y Moronta, D. (1993). *Appl. Catal. A.*, 100, 85.
- Gormly, R.J., Rao, V.U., Anderson, R.R., Chehl R.R. y Chi, R.D., (1988). *J. Catal.* 113, 193.
- Henrici-Olivé, G. y Olivé, S. (1974). *Adv. Polym. Sci.* 15, 1.
- Henrici-Olivé, G. y Olivé, S. (1976). *Angew. Chem. Int. Rev.* 5, 136.
- Inui, I., Matsuda, H., Yamase, O., Nagata H., Fukuda, K., Ukawa, T. y Miyamoto, A. J. (1986). *Catal.* 98, 491.
- Jacobs, P. (1980). En: *"Catalysis by Zeolites"*, B. Imelik et al. (Editors) Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam, pg. 293.
- Keim, W., (1987). En: *"Industrial Chemicals via C1 Processes"* (Darryl R. Fahey ed.) AC series 328.
- Land, W. H. y Chang, C.D. (1981). *Eur Patent* 0037213.
- Murchison, C.B. (1982). En: *"4th Int. Conf. on the Chem. Uses of Moly"*; Barry, H.F., Mitchell P.C. Ed., Climax Moly Co. Ann Arbor, M.I., pg. 197.
- Murchison, C.B., Weiss R. L. y Stowe R.A. (1986). *J. Chem. Ed.* 63, 213.
- Nijs, H.H., Jacobs, P.A. y Uytterhoe en (1979). *J.C. Chem. Comm.* 180.

Oukaci, R., Wu, J.C. y Goodwinn, J.G., (1988). *J. Catal.* 110. 47.

Rosa-Brussin, M., Meyer, A., Machado, F., Ovalles, C., Peluzo, E. y Morales, A. (1989). *Rev. Soc. Venezolana Catal.* 3. 58.

Texeira, L. (1993). *Tesis de Licenciatura en Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias UCV.*

Tzou, M. (1983). *Ph.D. Thesis, Michigan Tate University, Michigan U.A.*

Ulan, J.G., Gronsky, R. y Szostak, R. (1991). *Zeolites* 11. 466.

Varma, R. L. y Bakhski, N.N. (1987). *Appl. Catal.* 32. 191.

Vitale, G. (1992). *Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Ciencias UCV.*

Wilson, T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R. y Flanigen, E.M. J. (1982). *Am. Chem. Soc.* 104. 1146.

Wong, T., Howe, R.F. y Milestone, N.B. (1989) *Appl. Catal* 47. 229.

Xu, W., Li, R., Ma, J. y Fan, B. (1992). *Proc. Congr. Int. Zeolites Montreal, Julio.*

Yamanaka, Ako, T. y Hattori, M. (1984). *Mat. Res. Bull.* 19. 161.

Zwart, J. y Vink, J. (1987). *Appl Catal.* 33. 383.



RECTORADO

SISTEMA DE APOYO GERENCIAL A LA INVESTIGACION EN LA UCV

SAGI-UCV

Coordinadora : Dra. Lilia Cruz

OFRECE A LA COMUNIDAD UCEVISTA:

SERVICIOS: Sistema de información académica de la UCV (SInAc-UCV) en el World Wide Web, Acceso a Internet y uso de herramientas de navegación, Correo electrónico, Asesoría sobre el uso de sistemas de información, impresora laser, impresora a color, digitalizador de imágenes (Scanner), reconocimiento óptico de caracteres (OCR), Programas de automatización de oficinas y otros programas de computación.

CURSOS (LAPSO ABRIL-JUNIO):

Internet. Herramientas de Navegación. Aplicaciones en Investigación y Docencia. (18 horas)
Fechas: 3 y 4 de abril, 20 y 21 de abril, 3 y 4 de mayo, 24 y 25 de mayo, 13 y 14 de junio, 28 y 29 de junio de 1995. **Horario:** 8 am a 12 m y de 1:30 pm a 6:30 pm.

Reingeniería de los Servicios.

Fechas: del 24 al 28 de abril de 1995. **Horario:** 8 am a 2 pm.

Organizaciones Inteligentes.

Fechas: del 15 al 19 de mayo de 1995. **Horario:** 8 am a 2 pm.

Formación de Consultores.

Fechas: del 29 de mayo al 2 de junio de 1995. **Horario:** 8 am a 2 pm.

Solución de Problemas y Toma de Decisiones en Grupos

Fechas: del 5 al 9 de junio de 1995. **Horario:** 8 am a 2 pm.

Costo: Internet. Ucevistas 10.000 Bs. Público 20.000 Bs.

Los otros cursos: Ucevistas 14.000 Bs. Público 21.000 Bs.

Dirección del SAGI: Facultad de Ingeniería, Edificio de Física Aplicada y CPD, piso 1, sala 12, U.C.V.- Caracas.

Información e Inscripción en los cursos: Maritza Colmenares por los teléfonos 6932770 y 6934062, ó por e-mail : sagi@conicit.ve ó sagi@sagi.ucv.edu.ve

Para solicitar cuentas para correo electrónico y acceso a internet se requiere: llenar planilla, copia de la cédula de identidad y de algún documento que lo identifique como miembro de la comunidad ucevista.