



USO DE CATALIZADORES EN LOS PROCESOS FISCHER-TROPSCH

USE OF CATALYSTS IN FISCHER-TROPSCH PROCESSES

S.C. Araujo-Ferrer^{1*}, A. De Almeida², A. Zabala¹ y A. Granados¹

¹Petróleos de Venezuela (PDVSA)-Intevep, Apartado 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

²Invensys Systems Venezuela, Avenida Francisco de Miranda, Torre Delta, P-12, Altamira, Caracas, Venezuela.

Recibido 29 de Agosto de 2012; Aceptado 28 de Febrero de 2013

Resumen

El proceso Fischer-Tropsch consiste en la transformación del gas de síntesis (H_2 y CO), en presencia de un catalizador en un reactor de lecho fijo o fluidizado, con el fin de garantizar la obtención de hidrocarburos de cadenas más largas a la del metano. Entre los productos líquidos derivados de esta síntesis se tienen: diesel, nafta, crudo sintético, metanol, dimetil éter, olefinas, gasolinas, amonio, entre otros, los cuales poseen un alto valor agregado.

Los catalizadores para la síntesis de Fischer-Tropsch que se conocen actualmente son de níquel, para la hidrogenación de grasas y productos químicos, de hierro y de cobalto, para la obtención de hidrocarburos, y de cobre para la síntesis de alcoholes. Estos catalizadores con el paso del tiempo han sufrido modificaciones para incrementar su eficiencia y su selectividad, por lo que el objetivo de este trabajo es presentar de forma ordenada las investigaciones sobre los diversos tipos de catalizadores empleados en los procesos de Fischer-Tropsch, con la finalidad de resumir los puntos de atención que se deben considerar para garantizar una mejor relación costo/desempeño en este tipo de procesos.

Palabras clave: Fischer-Tropsch, catalizador, soporte, selectividad, desactivación.

Abstract

Fischer-Tropsch process involves synthesis gas reaction (H_2 and CO), by means of a catalyst in a fixed or fluidized bed reactor, in order to obtain hydrocarbons of longer chains than methane. Liquid products derived from this synthesis are: diesel, gasoline, synthetic oil, methanol, dimethyl ether, olefins, gasoline, ammonia, etc., which have a high added value.

The currently known catalysts for Fischer-Tropsch synthesis are made of nickel, to hydrogenation of fats and chemicals, iron and cobalt, to obtain hydrocarbons, and copper for the synthesis of alcohols. These catalysts have been modified to increase their efficiency and selectivity, so the aim of this paper is to present an organized research on various types of catalysts used in Fischer-Tropsch process, in order to summarize main points to be considered to ensure a better relation cost / performance in this type of processes.

Keywords: Fischer-Tropsch, catalyst, support, selectivity, deactivation.

1 Introducción

El incremento de los precios y la demanda de los combustibles, aunado a una mayor atención, sobre el suministro seguro de los mismos, han conllevado a la revisión de un importante número de tecnologías relacionadas con la conversión de carbón, gas natural

y biomasa a combustibles de alto valor comercial (Dry, 2002; van Vliet y col., 2009; Siew y col., 2011).

La síntesis de Fischer-Tropsch corresponde a una de las tecnologías más viables, que pueden ser empleadas para la producción de combustibles líquidos limpios, a partir del gas de síntesis; obtenido éste, de fuentes de energía renovables y no renovables,

*Autor para la correspondencia. E-mail: araujosc@pdvsa.com
Tel. +58-212-330-6129, Fax +58-212-330-6463

que sirvan para satisfacer la creciente demanda de combustibles a través de su uso racional (Takeshita y col., 2008).

Dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción, la síntesis de Fischer-Tropsch puede ser empleada para producir una enorme gama de hidrocarburos, tales como hidrocarburos livianos, gasolina, diesel y parafinas; adicionalmente, la aplicación de esta tecnología ha evolucionado en el tiempo debido al entorno económico, las legislaciones de cada uno de los gobiernos y los requerimientos del mercado motivado por razones estratégicas (Khodakov, 2009b; De Klerk y col., 2010). Debido a lo anterior, en la primera mitad del siglo XX, la síntesis de Fischer-Tropsch estaba dirigida al uso eficiente del carbón (Davis, 2002); sin embargo, luego de la Segunda Guerra Mundial, el interés en la tecnología de Fischer-Tropsch ha estado relacionado a la diversidad e independencia energética ya que la economía mundial está orientada al consumo de crudo, tal y como lo indican Takeshita y col. (2008).

En la década de los ochenta, el resurgimiento de la tecnología de Fischer-Tropsch, estuvo motivada a los problemas de utilización de las fuentes de gas no convencional, la diversificación de las fuentes de combustibles fósiles y el aspecto medio ambiental, así como el posible empleo de la biomasa (Khodakov, 2009b). Los combustibles sintéticos producidos por esta tecnología presentan un bajo contenido de azufre y aromáticos, si se compara con la gasolina y diesel, obtenidos del petróleo.

El presente estudio recopila información de investigaciones anteriores sobre los diversos tipos de catalizadores empleados en los procesos de Fischer-Tropsch. Se desglosan los aspectos concernientes a la estructura, preparación y aplicabilidad de estos catalizadores, con la finalidad de resumir los puntos de atención que se deben considerar para garantizar una mejor relación costo/desempeño en los procesos Fischer-Tropsch, siendo que entre sus potenciales mejoras se encuentran la modificación del catalizador utilizado, tal y como lo expresa Vosloo (2001).

2 Catalizadores más utilizados en los procesos Fischer-Tropsch

La mayoría de los metales que forman parte del grupo VIII en la Tabla Periódica muestran una actividad medible ante la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, donde se obtienen una gama de productos como son alcoholes, ácidos, ésteres,

entre otros (Hedrick y col., 2000).

De acuerdo a Dry (2002), los metales que tienen la actividad requerida para aplicaciones comerciales de Fischer-Tropsch son el hierro, níquel, cobalto y rutenio. El desarrollo de catalizadores a base de cobalto, hierro y níquel para este proceso tuvo su empuje en los años de 1900, teniendo un gran avance en Alemania luego de la Segunda Guerra Mundial (Bartholomew, 1990).

Según Dry (2002), para la síntesis Fischer-Tropsch, se descartan tanto el rutenio, debido a su alto costo y poca disponibilidad, y el níquel ya que produce una gran cantidad de metano a condiciones de operación. Lo que sólo deja al hierro y al cobalto como metales viables para ser utilizados en catalizadores en este proceso.

Khodakov (2009a), afirma que los catalizadores que contienen hierro se emplean comúnmente en la producción de hidrocarburos livianos y olefinas (síntesis de Fischer-Tropsch a elevadas temperaturas), además de poseer enormes ventajas en la conversión de gas de síntesis con una baja relación H_2/CO . Por otro lado, los catalizadores de cobalto soportado se emplean comúnmente cuando se manejan relaciones H_2/CO elevadas, además que permiten la síntesis Fischer-Tropsch de baja temperatura donde el objetivo está enfocado a la producción de destilados medios y ceras.

En comparación con los catalizadores de hierro precipitados, los catalizadores de hierro impregnados presentan grandes ventajas, tales como mayor estabilidad, menor frecuencia de desactivación y mejoras en la selectividad a hidrocarburos de cadenas largas (van Steen y col., 2002 y Jin y col., 2000). Típicos soportes de Fischer-Tropsch son Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y MgO (Jin y col., 2000). Más recientemente, los estudios se han centrado en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés), nanofibras de carbono (CNFs) y esferas de carbono como soportes de catalizadores (Bahome y col., 2005). Se ha demostrado que Fe/CNT es un catalizador muy estable y activo. Los catalizadores de hierro soportados en MWCNTs han mostrado alta actividad catalítica y alta selectividad hacia C_2-C_4 y fracciones C_5^+ . Sin embargo, los catalizadores encapsulados con hierro en MWCNTs mostraron una mayor actividad Fischer-Tropsch que el hierro en nanopartículas dispersas en MWCNTs (Chen y col., 2008).

El cobalto, aunque es considerado como el más efectivo a nivel industrial para la síntesis de Fischer-Tropsch, debido a que posee una alta actividad, alta

resistencia a la desactivación, entre otros aspectos, requiere una activación en un recipiente previo al reactor de Fischer-Tropsch, ya que la temperatura de operación de este catalizador en el proceso es de 200°C y su temperatura de reducción es de 300°C, mientras que, la temperatura de operación del catalizador de hierro es de 270°C y su reducción se lleva a cabo entre 260-280°C. En la Tabla 1, se muestra la composición química típica de un catalizador base cobalto para la síntesis de Fischer-Tropsch.

Con respecto al manejo del gas de síntesis, proveniente de la gasificación del carbón (relaciones H₂/CO bajas, entre 0.7-1.1), el cual se caracteriza por una elevada tendencia a producir dióxido de carbono debido a la poca cantidad de hidrógeno manejado, se propone, en el trabajo presentado por Huffman (2011), el empleo de un esquema de procesos donde se integran el manejo de un catalizador de deshidrogenación para la corriente gaseosa, producto de la reacción de Fischer-Tropsch, aunado a la recirculación del hidrógeno recuperado y su incorporación a la corriente de alimentación del reactor de Fischer-Tropsch para incrementar la relación H₂/CO a valores óptimos que garanticen la mínima producción de dióxido de carbono.

Según Rochet y col. (2011), el catalizador de cobalto metálico soportado se emplea típicamente en la obtención de parafinas pesadas a bajas temperaturas (*Low Temperature Fischer-Tropsch*, LTFT) aproximadamente entre 210-250°C con una presión total entre 20-30 bar y una relación H₂/CO cercana a 2. En este caso, los sitios activos para la reacción de Fischer-Tropsch corresponden a las superficies cubiertas por el cobalto metálico donde sus propiedades catalíticas dependen directamente del número y disponibilidad de estos sitios activos. Adicionalmente, Jean-Marie y col. (2011), establecen que partículas de cobalto mayores a 6 nm garantizan óptimas concentraciones de sitios activos que favorecen una actividad más elevada en la síntesis de Fischer-Tropsch, la cual depende principalmente de la dispersión del cobalto metálico sobre la superficie, la reducción del cobalto y la estabilidad del catalizador. Por otro lado, estos mismos autores afirman que el incremento en la dispersión de cobalto (menores tamaños de partículas) está asociado a una mayor dificultad para la reducción del mismo a cobalto metálico con respecto a las de mayores dimensiones; lo anterior fue afirmado de igual manera por Wang y col. (2011b).

Tabla 1. Composición química de catalizador base cobalto para síntesis FT

Ingrediente	Contenido (% p)
Cobalto	15 - 30
Soporte (alúmina, sílice)	Balance
Promotor (Metal Noble)	0.05 - 0.1
Promotor (Óxido)	1 - 10

Fuente: Khodakov (2009a)

3 Métodos de preparación

Los métodos de preparación más utilizados son las técnicas de precipitación, co-precipitación e impregnación.

En el método de impregnación incipiente para preparación de catalizadores de cobalto, se utiliza una sal de Co, típicamente nitrato de cobalto, la cual se pone en contacto con un soporte poroso seco. Posteriormente, la solución se adsorbe debido a fuerzas capilares dentro de los poros del soporte, ocurriendo la impregnación incipiente cuando todos los poros de soporte son llenados con líquido y no hay exceso de la solución que contiene el precursor metálico, es decir, la cantidad de líquido empleada, durante esta adsorción, es sólo la requerida para llenar los poros (Khodakov, 2009a).

El soporte impregnado, se envía a una etapa de secado por medio de calentamiento directo hasta aproximadamente 120°C y luego se calcina a 400°C en presencia de aire seco, y finalmente se activa por un tratamiento de reducción por acción de hidrógeno de alta pureza a presión atmosférica. La temperatura del sistema debe disminuir a 250°C aproximadamente, en presencia de hidrógeno antes de la presurización del reactor.

En el caso de cobalto soportado en alúmina, luego de la calcinación, éste se encuentra como CO₃O₄, fase que cambia durante la activación, resultando en una mezcla de fases entre CoO y Co, dependiendo del tratamiento reductivo empleado (temperatura, composición del gas, presión, entre otros). Para este catalizador en particular, la fase de activación conduce a la formación de diferentes partículas metálicas (estructuras cúbicas, hexagonales y algunas con defectos estructurales) dispersas sobre el óxido; y adicionalmente, en algunos casos a la formación de aluminatos de cobalto no reducibles producidos por el agua generada durante la reducción del catalizador (Rochet y col., 2011).

Según Jean-Marie y col. (2011), la consecución de varias etapas de impregnación no garantiza alcanzar

una óptima dispersión del metal sobre el soporte. Los ensayos llevados a cabo por Jean-Marie y col. (2011), sugieren que el cobalto introducido en la segunda etapa de impregnación se aglomera de manera preferencial alrededor de las partículas de óxido de cobalto (CO_3O_4) formadas luego de la primera etapa de impregnación. Adicionalmente, el incremento en el contenido de cobalto en el soporte (llevado a cabo a través de varias etapas de impregnación) no altera la fracción fácilmente reducible de óxido de cobalto a cobalto metálico.

El trabajo presentado por Rochet y col. (2011) muestra, mediante el empleo de la técnica de espectroscopía por absorción de rayos X, empleando el método de preparación descrito anteriormente, que el cobalto no se reduce en su totalidad a cobalto metálico, cerca del 40% del cobalto se reduce a su estado metálico elemental y el restante 60% se presenta como óxido de cobalto al culminar la etapa de activación. A partir de estos trabajos, se constató la importancia del estudio de las reacciones de Fischer-Tropsch en reactores reales, para garantizar la optimización en la preparación del catalizador y disponer de una mayor información sobre las causas de desactivación catalítica ocurridas en el proceso.

En el trabajo presentado por Jean-Marie y col. (2011), se evaluó la preparación del catalizador de cobalto soportado en alúmina empleando cantidades sub-estequiométricas de sorbitol, de diferentes maneras: directamente en el soporte de alúmina como pretratamiento, en la solución de nitrato de cobalto empleada durante la impregnación, en la solución de nitrato de cobalto empleada en la segunda impregnación y en el catalizador calcinado como post-tratamiento. Los mejores efectos sobre la dispersión del cobalto y el incremento de la tasa de reacción se observaron con la adición del sorbitol en la solución de nitrato de cobalto tanto en la primera etapa de impregnación como con la adición de sorbitol como pretratamiento del soporte. La adición de agentes orgánicos durante las fases de impregnación resulta en la modificación del mecanismo de descomposición del precursor (cobalto). El registro de una mayor exotermicidad, debido a la oxidación del agente orgánico, sugieren la formación de complejos iónicos de cobalto y ácidos orgánicos que brindan una mayor estabilidad térmica, si se compara con el nitrato de cobalto, este hecho asegura una mayor dispersión de los sitios activos. Los catalizadores preparados, empleando un soporte pre-tratado con sorbitol o la adición de sorbitol durante los primeros pasos de impregnación, permiten alcanzar un nivel de

dispersión de cobalto sobre la superficie del soporte, que conlleva al incremento en la tasa de reacción de Fischer-Tropsch y al aumento del rendimiento a C_5^+ con respecto al CO alimentado.

De acuerdo a lo anterior se desprende que la adición de ciertos compuestos, durante las fases de impregnación puede afectar la deposición del cobalto, su dispersión y el número de sitios activos, luego de la activación catalítica. Girardon y col. (2007) afirmaron que la incorporación de pequeñas cantidades de sacarosa en las soluciones de impregnación mejora la dispersión del cobalto, así como una mayor actividad con respecto al catalizador base cobalto soportado en sílice. Por otro lado, Borg y col. (2008) concluyeron que el tamaño de las partículas de cobalto soportadas en alúmina, así como su selectividad pueden ser eficientemente controladas por medio de la adición de poli-oles (etilenglicol y dietilenglicol). Adicionalmente, otros compuestos orgánicos como la etilamina, han sido empleados por Dumond y col. (2007) para preparar catalizadores de cobalto soportados en alúmina, observando una especiación del cobalto durante la fase de impregnación, que luego de su descomposición bajo atmósfera inerte genera una mezcla de fases oxídicas y metálicas.

Parte de la preparación del catalizador consiste en su reducción o activación antes de ser colocado en el proceso, mediante una atmósfera de hidrógeno, monóxido de carbono o incluso en una mezcla de ambos (Dry, 2002). Como resultado de esta reducción podemos tener aumento o disminución en la actividad y en la selectividad del catalizador. En este sentido, algunos autores han reportado que la activación del catalizador de cobalto en presencia de monóxido de carbono puro aumenta la cantidad de metano producida en la síntesis de Fischer-Tropsch y acelera la desactivación del catalizador (Anderson, 1956; Hofer, 1956; Gruver y col., 2004; Moodley y col., 2010). Sin embargo, también existen estudios que demuestran que hay efectos beneficiosos en el uso de gas conteniendo monóxido de carbono para el pre-tratamiento del catalizador (Jongsomjit y col., 2002), por lo que la atmósfera de reducción y activación de estos catalizadores sigue siendo estudiada en la actualidad. Un ejemplo de esto es el estudio realizado por Pan y col. (2011), quienes investigaron el efecto de dos pre-tratamientos: reducción con H_2 y activación con CO, sobre el desempeño de un catalizador de cobalto soportado sobre ZnO para la síntesis Fischer-Tropsch a condiciones representativas de las prácticas industriales, observando cambios en la actividad (mayor para H_2) y selectividad (menor

formación de metano y mayor formación de olefinas para H_2) que atribuyen a la formación de especies de carburo de cobalto al utilizar monóxido de carbono puro en el pre-tratamiento de este tipo de catalizador.

Por otro lado, de acuerdo a lo afirmado por Rochet y col. (2011), algunos cambios en la estructura del catalizador de cobalto soportado durante las fases de preparación pueden resultar en una disminución del número de sitios activos, hecho que está relacionado con una reducción de la actividad catalítica y la selectividad.

Con respecto al catalizador de hierro, también se han hecho diversos estudios en la atmósfera de reducción, por ejemplo el estudio realizado por Iglesia (1999) trabajaron con corrientes de hidrógeno y una mezcla de hidrógeno/metano, con la finalidad de obtener un método para mejorar la pureza estructural y composicional de los carburos de hierro formados durante la activación del catalizador con gas de síntesis, ya que de la distribución de fases generadas durante esta etapa, depende el desempeño catalítico de la reacción Fischer-Tropsch. Mediante reacciones de temperatura programada con las distintas corrientes de gases, determinaron la temperatura requerida para la formación de los carburos de hierro, así como, su estructura y estequiometría.

Entre los últimos métodos de preparación de catalizadores para los procesos de Fischer-Tropsch se encuentra la síntesis de hematita Fe_2O_3 meso-macroporosa ($MMFe_2O_3$) utilizando como plantillas esferas de PMMA (metacrilato de metilo) (Zhang y col., 2011). La preparación se basa en la dilución de nitratos de hierro hidratado en solución de etilenglicol/metanol con cristales coloidales PMMA, separando los cristales impregnados por filtración y secado. De esta manera los espacios vacíos del cristal coloidal son ocupados por nitrato de hierro. Resultados obtenidos por Zhang y col. (2011) a partir de absorción de gas, intrusión de mercurio y TGDTA, indican que el catalizador $MMFe_2O_3$ corresponde a catalizador meso-macroporoso. Los macroporos fueron principalmente esféricos e interconectados entre sí a través de ventanas que se forman como resultado del contacto entre las esferas de PMMA antes de la infiltración con la solución precursora. Por otra parte, las paredes de los macroporos se componen de pequeñas partículas de hematita interconectadas. De acuerdo a lo encontrado por Zhang y col. (2011), al utilizar los catalizadores meso-macroporosos en los procesos Fischer-Tropsch, éstos muestran mayor actividad y afectan la selectividad de productos por mostrar menor selectividad a metano, debido a que la

estructura meso-macro porosa, posiblemente, reduce la resistencia a la difusión de las especies en el interior del catalizador lo que conlleva no sólo a una alta actividad catalítica, sino también, a una alta estabilidad en comparación con los catalizadores mesoporosos de Fe_2O_3 que no poseen macroporos. Por otro lado, el cambio en la selectividad está directamente relacionado con el tamaño de los poros, ya que los catalizadores de poros pequeños tienden a producir hidrocarburos más livianos, mientras que los macroporosos favorecen el crecimiento de la cadena carbonada (Zhang y col., 2011).

4 Soportes

Las estructuras utilizadas como soporte son de gran importancia debido a que influyen la dispersión, el tamaño de partícula, la reducción y la actividad del metal utilizado. Entre los soportes más utilizados para la dispersión del cobalto se tienen el Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 , los cuales permiten tener una alta dispersión del metal, maximizando el área superficial disponible del cobalto y disminuyendo la cantidad requerida del mismo, lo cual es de gran importancia debido al alto costo de este metal (Dry, 2002). Sin embargo, un efecto negativo puede estar relacionado a la formación de especies químicas no activas para la reacción de Fischer-Tropsch, como los aluminatos y silicatos, cuando dichos soportes son empleados (Khodakov, 2009a).

Debido a la gran área superficial, porosidad y estabilidad mecánica, la alúmina ha sido empleada comúnmente para el diseño y preparación de catalizadores con base de cobalto metálico, aunque su estabilidad química (tomando en consideración las condiciones típicas de reacción) puede estar muchas veces comprometida especialmente cuando se emplea alúmina no modificada (Jean-Marie y col., 2011). Por otro lado, algunos autores describen las reacciones en estado sólido entre la alúmina y los óxidos de cobalto, los cuales pueden resultar en la formación de aluminatos de cobalto que no catalizan las reacciones de Fischer-Tropsch (Moodley y col., 2011).

Los catalizadores soportados en SiO_2 mesoporoso (cuyos desarrollos se iniciaron desde la década de los noventa), han mostrado una actividad elevada para esta reacción (Khodakov, 2009b). Los materiales mesoporosos tipo silicatos cristalinos (SCMM), se sintetizan a través del tratamiento hidrotérmico de precipitados de hidróxidos de Si, Mg y/o Al, con sales de amonio cuaternaria (Iwasaki y col., 1998).

En este caso Iwasaki y col. (1998), encontraron que la conversión del monóxido de carbono es mayor en una matriz SCMM, al compararse con sílica gel, observando para los materiales SCMM un agregado aleatorio de cristales ultrafinos, conformados por dos capas de sílice tetraédricas conteniendo iones de Mg en un arreglo octaédrico. La estabilidad de los catalizadores de cobalto soportados en sílice puede ser alcanzada mediante la adición de aluminio y titanio, ya que estos metales pueden ser incorporados a la matriz de la sílice, manteniendo de esta manera la estructura mesoporosa y la alta dispersión del Co, resultando en una alta y estable actividad durante la reacción (Okabe y col., 2003).

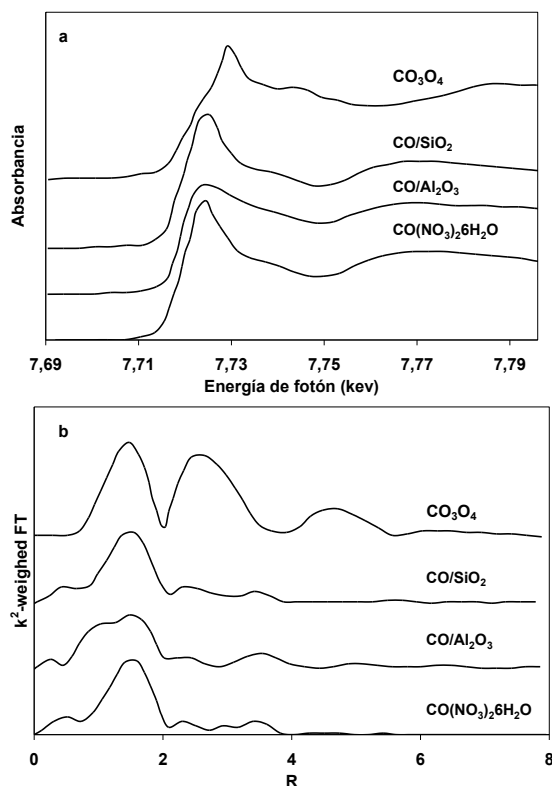
4.1 Estructura química

Durante la activación de los catalizadores se producen distintas fases, en el caso del hierro estas fases pueden incluir: hierro metálico, carburo de hierro y óxidos de hierro, las cuales co-existen en condiciones estables (Kölbel y col., 1980). La distribución de estas fases depende de las condiciones de activación del catalizador, y de esta distribución depende el desempeño catalítico en la síntesis Fischer-Tropsch, sin embargo, existen diversas opiniones sobre cuál de las fases es la responsable de la actividad de los catalizadores de hierro específicamente.

Algunas estructuras, también se forman durante la preparación del catalizador, como las observadas por Girardon y col. (2007) y Chu y col. (2007), que al depositar cobalto sobre sílice o alúmina, usando el método de impregnación de mojado incipiente con una solución acuosa de nitrato de cobalto, observaron la formación de complejos mononucleares de Co. De acuerdo a Khodakov (2009a) al hacer la comparación del espectro XANES y del módulo de transformada de Fourier EXAFS (Fig. 1), de los catalizadores de cobalto impregnados y secados, soportados sobre alúmina y sílice, con nitrato de cobalto y el óxido de cobalto, indica que los catalizadores soportados son similares al nitrato de cobalto. Por lo tanto, Khodakov (2009a) concluye que similarmente a la solución de nitrato de cobalto, el cobalto perteneciente a los complejos depositados sobre superficies de sílice o alúmina por el método de impregnación, posee una coordinación octaédrica.

4.2 Estructura de poros

Según Khodakov (2009a), el efecto de los poros del soporte sobre el diámetro de las partículas de óxido



Fuente: Khodakov, 2009 a

Fig. 1. Espectro XANES (a) y transformada de Fourier de la señal EXAFS (b) de nitrato de cobalto, impregnado en catalizadores de cobalto soportados en sílica y alúmina (10%p de Co) y Co_3O_4 .

de cobalto ha sido estudiado en un número importante de publicaciones donde se afirma que el diámetro de las partículas de Co_3O_4 incrementa a medida que el diámetro del poro es mayor. De manera general, las partículas de Co_3O_4 generalmente presentan tamaños comparables a los diámetros de los poros del soporte de sílice. El mismo comportamiento se ha observado en soportes de alúmina (Borg y col. 2007).

Con respecto a cambios en las propiedades texturales del soporte como consecuencia del pre-tratamiento, existen investigaciones con resultados distintos, en las que por ejemplo, el pre-tratamiento no genera un cambio significativo en la distribución y en el diámetro promedio de poro, como es el caso estudiado por Pan y col. (2011), al reducir un catalizador Co/ZnO con hidrógeno o activarlo con monóxido de carbono. Por el contrario, se han observado cambios en las propiedades texturales, como se demuestra con la investigación realizada por Chen y col. (2007), quienes realizaron pre-

tratamientos a γ -Al₂O₃, con distintas concentraciones de una solución acuosa de NH₄NO₃, encontrando que existían cambios en la distribución y el diámetro promedio de poro, siendo que este último aumentaba con la concentración de NH₄NO₃. De acuerdo a lo anterior, podría decirse entonces que los cambios en las propiedades texturales, dependen del tipo de pre-tratamiento aplicado al soporte.

Los cambios en las propiedades texturales del soporte generan cambios en el desempeño catalítico, tal y como fue comprobado por Khodakov y col. (2002), quienes evaluaron el incremento del cobalto reducido a cobalto metálico sobre un soporte de sílice, con el incremento del tamaño de poro del soporte y mayores diámetros de partículas de óxido CO₃O₄. Concluyendo que el menor grado de reducción de las pequeñas partículas de cobalto corresponde a una de las principales causas de un bajo desempeño catalítico.

5 Promotores y precursores

Entre los promotores que han sido explorados para esta reacción se tiene el Ru, Pt, Zr, La, Re para el cobalto (Wang y col., 2011a), y Li, Na, K y Rb para el hierro (Dry, 2002). Su finalidad es promover la reducción del metal y minimizar el ensuciamiento de la superficie metálica durante el proceso de Fischer-Tropsch. Los promotores metálicos son típicamente incorporados al sistema vía co-impregnación o impregnación subsecuente. Khodakov (2009b) muestra que las ventajas de incorporar promotores catalíticos metálicos son:

- Más fácil reducción del cobalto.
- Mejoras en la dispersión del Co sobre el soporte.
- Mejor resistencia a la desactivación.
- Formación de aleaciones metálicas.
- Alta concentración de sitios activos.
- Modificación de la actividad intrínseca.

Por otro lado, según Khodakov y col. (2007), la presencia de óxidos, tales como ZrO₂, La₂O₃, MnO y CeO₂, como promotores incrementan la actividad catalítica y la selectividad asociada a la producción de hidrocarburos, entre sus ventajas, se encuentran:

- Modifican la textura y porosidad del soporte.
- Reducen la formación de compuestos de óxido de cobalto, difícilmente reducibles.

- Incrementan la dispersión del cobalto, la reducción y la fracción de las diferentes fases cristalinas del Co metálico.
- Mejoran la resistencia mecánica y química.

En el trabajo presentado por Zeng y col. (2011), se indican los efectos de las tierras raras (cada una de ellas y como mezclas) empleados como promotores en catalizadores de cobalto. Los resultados indican que el La, Ce (mejoran el grado de dispersión del cobalto metálico sobre el soporte), mientras que Pr y el Sm juegan un papel positivo en la disminución de la tasa de producción de metano, dióxido de carbono y productos hidrocarburos de bajo peso molecular (C₂ - C₄). Por otro lado, también juegan un papel en el incremento de la selectividad a la producción de gasolina natural (producto resultante del procesamiento de gas natural, compuesto básicamente por pentano, hexano y heptano). Únicamente, el Nd muestra un efecto negativo como promotor de catalizadores de cobalto soportados en alúmina. Adicionalmente, la mezcla apropiada de elementos de tierras raras, como La, Pr y Sm, generan hidrocarburos de cadena larga y mejoran la reducción de los óxidos de cobalto sobre el soporte de alúmina.

El empleo de metales nobles en general resuelve los problemas de reducción en los catalizadores de cobalto soportados en Al₂O₃. Sin embargo, el empleo de metales nobles como promotores catalíticos conlleva al incremento en el costo del catalizador, así como la disminución en la eficiencia del proceso (Jean-Marie y col., 2011).

Según Dry (2002), en el caso de los catalizadores de hierro, estos requieren una basicidad adecuada, siendo que la probabilidad de aumento de la cadena carbonada aumenta de acuerdo al siguiente orden: Li < Na < K < Rb (Dry, 1981), sin embargo, debido al costo del Rb las sales de potasio son normalmente utilizadas.

Otro promotor que ha sido estudiado ampliamente para el catalizador a base de hierro es el cobre, el cual aumenta la velocidad de la síntesis Fischer-Tropsch, esto según O'Brien y col. (1998) es el resultado de cambios cinéticos, siendo que el cobre aumenta la constante de velocidad y disminuye el parámetro de adsorción, lo que causa un aumento en la velocidad de reacción de Fischer-Tropsch. El efecto del cobre en la selectividad a metano (aumenta con la conversión) y a alquenos (disminuye con la conversión) es similar al efecto obtenido con el potasio.

Con respecto al catalizador de cobalto, se encuentran estudios como el realizado por Khodakov (2009a), quien evaluó la dispersión del cobalto en catalizadores soportados por medio de la descomposición controlada de precursores del metal. Para esto, primero se impregnó con nitrato de cobalto un soporte, específicamente los utilizados por Khodakov fueron: sílice y alúmina. Luego de la impregnación, realizó la descomposición del precursor de cobalto para la formación de óxidos, que posterior a su reducción, pasan a ser las fases activas de cobalto. Se observó que la descomposición de los precursores de cobalto es el paso clave para los catalizadores soportados, concluyendo que la alta velocidad espacial, baja rampa de temperatura y baja temperatura, resultan en partículas de cobalto más pequeñas y disminuyen la formación de compuestos de mezclas Co-soporte (aluminatos de cobalto y silicatos de cobalto) de difícil reducción. Por otro lado, indican que la descomposición de los precursores también se ve afectada por la naturaleza del soporte y la presencia de promotores catalíticos.

6 Selectividad/actividad

Entre las variables que afectan la selectividad de los productos obtenidos por la síntesis Fischer-Tropsch, se tiene la temperatura, la composición del gas de síntesis, la presión, el catalizador y sus promotores.

El aumento de temperatura con cualquiera de los catalizadores en esta reacción, genera un aumento en la cantidad de productos con cadenas de carbono más cortas. Particularmente para el cobalto, un aumento de temperatura implica una mayor hidrogenación de los productos y mayor selectividad hacia el metano (Dry, 2002).

Algunos de los mecanismos de desactivación catalítica, están relacionados con el envenenamiento, aglomeración, deposición de carbono, carburización, re-oxidación del cobalto, interacción química con el soporte del catalizador, entre otros. Sin embargo, las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, conversión, presión parcial del gas de síntesis, productos de reacción, y el tipo de reactor (lecho fijo, *slurry* o de burbujeo) corresponden a los principales factores que comprometen la actividad catalítica y por ende su mecanismo de desactivación.

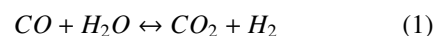
El tamaño de las partículas metálicas (sitios activos) está gobernado por numerosos parámetros, entre los cuales destacan el método de preparación, naturaleza del soporte, pre-tratamiento del catalizador

y efecto de los agentes promotores.

Wang y col. (2011b) afirman que para grandes tamaños de partículas de cobalto (3.5 - 10.5 nm), las tasas de reacción suelen ser mayores, razón por la cual, una mayor cantidad de hidrocarburos pueden depositarse sobre la superficie catalítica promoviendo su desactivación. Estos autores registraron diferencias entre el catalizador fresco y gastado de cobalto de base sílice, el cual mostró una oxidación significativa adicional durante la síntesis de Fischer-Tropsch empleando partículas de cobalto metálico de bajo diámetro (1.4 - 2.5 nm). Esta oxidación ocurrió sólo a 10 min luego de haber iniciado la reacción. Por otro lado, no se registraron cambios significativos en el estado y estructura química del cobalto gastado, para partículas de mayor tamaño (3.5 - 10.5 nm). Fue observado por Wang y col. (2011 b) que las superficies cubiertas por cobalto oxidado exhiben una menor actividad catalítica que las cubiertas por cobalto metálico elemental.

Barbier y col. (2001) y Bezemer y col. (2006), observaron que la actividad catalítica y la selectividad son variables sensibles al tamaño de las partículas de cobalto, cuyos diámetros se ubican por debajo de 10 nm. Posteriormente, Borg y col. (2008) enfatizaron que el efecto del tamaño de las partículas es únicamente sobre la selectividad, ya que no se encontró ninguna relación entre el tamaño de las mismas y la actividad. Sin embargo, según Wang y col. (2011b) para tamaños de partículas menores a 10 nm existen controversias entre los verdaderos efectos del tamaño y estructura de los sitios activos sobre la selectividad y la actividad catalítica. En el trabajo realizado por estos investigadores, se tomaron en cuenta los aportes de Johnson y col. (1991) acerca del efecto de la estructura superficial y la dispersión de los sitios activos sobre el desempeño de catalizadores para la reacción de Fischer-Tropsch, a partir de los cuales se demostró la mínima influencia de la estructura de los sitios activos sobre la tasa de reacción.

Siendo el agua uno de los productos principales de las reacciones Fischer-Tropsch (Pirola y col., 2009), una reacción de especial interés que se presenta en este sistema y que depende de la selectividad del catalizador, es la reacción de desplazamiento del gas de agua o WGS (*water gas shift*):



En el caso de los catalizadores de hierro, éstos son capaces de ofrecer diferentes sitios activos: (i) carburos de hierro que permiten la formación de hidrocarburos y (ii) magnetita (Fe₃O₄) que son la fase

más activa para la reacción WGS. Esta es una de las desventajas que presenta este tipo de catalizador, ya que activa la reacción WGS, aumentando la producción de CO₂ y disminuyendo la concentración de CO disponible en el sistema para la producción de hidrocarburos. Además de ofrecer una menor resistencia a la desactivación por el efecto oxidante del agua. Sin embargo, al trabajar con gas derivado de biomasa, el cual se caracteriza por una baja relación H₂/CO, la activación de la reacción WGS representa una ganancia debido a que el equilibrio de la reacción puede ser orientado a la producción de CO, cuando la concentración de CO₂ no es despreciable (Huber y col., 2006).

En cambio, el uso de catalizadores de cobalto metálico soportados, está asociado a una menor actividad catalítica con respecto a la reacción WGS, lo cual conlleva a una mayor acumulación de agua en el sistema. La presión parcial del agua durante el avance de reacción depende de la alimentación al reactor y la conversión. La oxidación del cobalto metálico por acción del agua durante la síntesis de Fischer Tropsch no se favorece termodinámicamente, aunque en el trabajo presentado por Wang y col. (2011b) se concluyó que las partículas de cobalto, en el orden de 1.4 - 2.5 nm, se oxidan por la presencia de agua en el sistema (vapor de agua producido durante la reacción, más no por el oxígeno producido por la disociación del monóxido de carbono) a las condiciones típicas de reacción, hecho que conduce a una mayor selectividad con respecto al metano.

En 1950, Friedel y Anderson presentaron un modelo para el análisis de productos, siguiendo los mecanismos presentados por Schulz (1935) y Flory (1936) para reacciones de polimerización, lo que se conoce como Ley ASF. De acuerdo a este modelo los productos obtenidos en Fischer-Tropsch siguen la siguiente distribución:

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

Donde n es el número de átomos de carbono en los productos, W_n es la fracción de peso de los productos que contienen n átomos de carbono, y α es la probabilidad de crecimiento de la cadena. Sin embargo, los resultados experimentales demostraron que α varía de acuerdo a la longitud de la cadena, dando lugar a desviaciones en la distribución.

El valor de α se puede dividir en cuatro etapas de reacción típicas: (i) para el metano, α es el de valor mínimo (alta selectividad), (ii) cuando la longitud de la cadena es 2, este valor es demasiado alto (baja selectividad), (iii) el valor de α aumenta con

el aumento de la longitud de la cadena de 3 a 10, y (iv) la probabilidad de crecimiento de la cadena es casi constante cuando la cadena es muy larga (Cheng y col., 2008).

Investigaciones recientes tienen como objetivo explicar las desviaciones del comportamiento clásico de la Ley de ASF. Zhang y col. (2011) estudiaron un catalizador soportado mesoporoso de FeCu - MnO₂ con potasio que fue utilizado para obtener compuestos oxigenados e hidrocarburos a partir de gas de síntesis vía Fischer-Tropsch. La distribución de hidrocarburos se aleja de la distribución clásica esperada, exhibiendo baja selectividad C₂ y constante crecimiento de la cadena después de C₂.

El consumo de -CH₂- para el crecimiento de la cadena de carbono es iniciado por la re-absorción de olefinas y la inserción de monóxido de carbono en espacios de metileno activo, dando lugar a la formación de precursores oxigenados. La desviación con respecto a C₂ es posible debido a la formación de C₂ oxigenados y la re-adsorción de etileno para iniciar una nueva cadena de propagación (Zhang y col., 2011).

7 Envenenamiento y desactivación

Catalizadores de cobalto han mostrado alta conversión y selectividad a hidrocarburos de cadenas lineales. Sin embargo los altos costos del metal obligan a una continua optimización a fin de mantener una alta estabilidad, para ello la comprensión de los mecanismos de desactivación juegan un papel muy importante.

Los mecanismos de desactivación para catalizadores a base de cobalto son el envenenamiento de la superficie de cobalto con compuestos de nitrógeno y azufre (Bartholomew y col., 1985), la oxidación de la fase metálica por el agua, conduciendo a la formación de óxidos metálicos inactivos (van Berge y col., 2000) y a la sinterización de la fase activa debido a la presencia de agua (Bartholomew, 2001).

Por otro lado, las investigaciones apuntan a que el agua producto de reacción aumenta la tasa de formación de aluminatos (Anderson, 1956). La formación de aluminatos de cobalto es una de las posibles causas de desactivación de catalizadores durante la reacción de Fischer-Tropsch, ya que se forma a expensas del cobalto activo y reducible bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, Moodley y col. (2011) realizaron estudios de comportamiento periódico de los catalizadores Co/Pt/Al₂O₃ bajo

operación en un reactor Fischer-Tropsch y observaron que bajo las condiciones de reacción se encontraban cantidades pequeñas de aluminato de cobalto por lo que suponen que el aluminato de cobalto es formado a partir de CoO residual presente en el catalizador después de la reducción.

Tanto los catalizadores de hierro como de cobalto, son envenenados de forma permanente por compuestos azufrados por lo que su contenido en el syngas debe ser menor a 0.02 mg/m³, según reporta Dry (2002).

Entre los venenos, para los catalizadores de hierro, se ubican algunos compuestos fosforados, sin embargo, algunos de estos venenos pueden utilizarse para un incremento en la selectividad de la síntesis Fischer-Tropsch, como es el caso propuesto por The Dow Chemical Company (1985) en la U.S. Patent 4,539,334, en donde se presenta un catalizador de hierro promovido con potasio, el cual ha sido previamente envenenado con un compuesto fosforado orgánico volátil, que logra aumentar la selectividad del proceso hacia la producción de olefinas en el rango C₂-C₄.

Conclusiones

El proceso Fischer-Tropsch representa una gran alternativa para la producción no sólo de combustible limpio a nivel mundial sino también de otros productos líquidos de alto valor agregado. Sin embargo, sus altos costos no han permitido el completo desarrollo de esta tecnología en el mercado, por lo que la optimización de todas aquellas variables que impacten en su relación eficiencia/costo son de gran importancia, siendo una de estas variables el tipo de catalizador utilizado, que tal y como se presentó en este estudio, ha cambiado no sólo con respecto al metal a utilizar, sino también con respecto al promotor, al tipo de soporte, al método de preparación, a su selectividad dependiendo del producto que se quiera obtener y al tipo de desactivación a la cual pueda estar sometido. Este tipo de estudios nos permite tener una idea clara del recorrido realizado por distintos investigadores dentro de la catálisis en el estudio de reacciones Fischer-Tropsch desde sus comienzos, sirviendo de punto de partida para la formulación de nuevas ideas en el área.

Referencias

Anderson, R. (1956). Kinetics and reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis.

En: *Catalysis-Volume IV*, Pp. 257-372. Reinhold Publishing. New York.

- Bahome, M., Jewell, L., Hildebrandt, D., Glasser, D. y Coville, N. (2005). Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General* 287, 60-67.
- Barbier, A., Tuel, A., Arcon, I., Kodre, A. y Martin, G. (2001). Characterization and catalytic behavior of Co/SiO₂ catalysts: Influence of dispersion in the Fischer-Tropsch reaction. *Journal of Catalysis* 200, 106-116.
- Bartholomew, C. y Bowman, R. (1985). Sulfur poisoning of cobalt and iron Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis* 15, 59-67.
- Bartholomew, C. (1990). Recent technological developments in Fischer-Tropsch catalysis. *Catalysis Letters* 7, 303-316.
- Bartholomew, C. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 17-60.
- Bezemer, G., Bitter, J., Kuipers, H., Oosterbeek, H., Holewijn, J., Xu, X., Kapteijn, F., Van Dillen, A. y De Jong, K. (2006). Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 128, 3956-3964.
- Borg, Ø., Eri, S., Blekkan, E., Storsæter, S., Wigum, H., Rytter, E. y Holmen A. (2007). Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *Journal of Catalysis* 248, 89-100.
- Borg, Ø., Dietzel, P., Spjelkavik, A., Tveten, E., Walmsley, J., Diplas, S., Eri, S., Holmen, A. y Rytter, E. (2008). Fischer-Tropsch synthesis : Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *Journal of Catalysis* 259, 161-164.
- Chen, W., Fan, Z., Pan, X. y Bao, X. (2008). Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *Journal of the American Chemical Society* 130, 9414-9419.
- Cheng, J., Hu, P., Ellis, P., French, S., Kelly, G. y Martin, C. (2008). A DFT study of the chain growth probability in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* 257, 221-228.

- Chu, W., Chernavskii, P., Gengembre, L., Pankina, G., Fongarland, P. y Khodakov, A. (2007). Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis* 252, 215-230.
- Davis, B. (2002). Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 71, 249-300.
- De Klerk, A. y Furimsky, E. (2010). Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude. En: *Royal Society of Chemistry*. London (UK).
- Dry, M. (1981). *Catalysis: Science and Technology*, Volume 1. Editorial Springer-Verlag. Berlin. 159.
- Dry, M. (2002). The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today* 71, 227-241.
- Dumond, F., Marceau, E., Che, M. (2007). A study of cobalt speciation in Co/Al₂O₃ catalysts prepared from solutions of cobalt-ethylenediamine complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 4780-4789.
- ExxonMobil Research and Engineering Company. (2003). Fischer-Tropsch Catalyst Enhancement. Lapidus, A. y col. U.S. Patent No.: 6,531,518.
- Friedel, R. y Anderson, A. (1950). Composition of synthetic liquid fuels. I. Product distribution and analysis of C5-C8 paraffin isomers from cobalt catalyst. *Journal of the American Chemical Society* 72, 1212-1215.
- Girardon, J., Quinet, E., Griboval-Constant, A., Chernavskii, P., Gengembre, L., y Khodakov, A. (2007). Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis* 248, 143-157.
- Gruver, V., Zhang, X., Engman, J., Robota, H., Suib S. y Polverjan M. (2004). Deactivation of a Fischer-Tropsch catalyst through the formation of cobalt carbide under laboratory slurry reactor conditions. *Preprints Papers-American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry Fischer-Tropsch: Materials, Theories, and Practice Symposium* 49, 192-194.
- Hedrick, S., Chuang, S., Pant, A. y Dastidar, A. (2000). Activity and selectivity of Group VIII, alkali-promoted Mn-Ni, and Mo-based catalysts for C₂⁺ oxygenate synthesis from the CO hydrogenation and CO/H₂/C₂H₄ reactions. *Catalysis Today* 55, 247-257.
- Hofer, L. (1956). Crystalline phases and their relation to Fischer-Tropsch catalyst. En: *Catalysis-Volume IV*, Pp. 373-442. Reinhold Publishing. New York.
- Huber, G., Iborra, S. y Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* 106, 4044-4098.
- Huffman, G. (2011). Incorporation of catalytic dehydrogenation into Fischer-Tropsch synthesis of liquid fuels from coal to minimize carbon dioxide emissions. *Fuel* 90, 2671-2676.
- Iglesia, E. (1999) Structural and Catalytic Characterization of the Mechanism and Site Requirements in Fe-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. *Reporte de investigación. Universidad de California en Berkeley. Departamento de Ingeniería Química.*
- Iwasaki, T., Onodera, Y., Hayashi, H., Ebina, T., Nagase, T., Torii, K., Kataja, K. y Chartterjee, A. (1998). Use of silicate crystallite mesoporous material as catalyst support for Fischer-Tropsch reaction. *Applied Surface Science* 130-132, 845-850.
- Jean-Marie, A., Griboval-Constant, A., Khodakov, A. y Diehl, F. (2011) Influence of sub-stoichiometric sorbitol addition modes on the structure and catalytic performance of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today* 171, 180-185.
- Jin, Y. y Dayte, A. (2000). Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis* 196, 8-17.
- Johnson, B., Bartholomew, C. y Goodman, D. (1991). The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt. *Journal of Catalysis* 128, 231-247.
- Jongsomjit, B. y Goodwin, J. (2002). Co-support compound in Co/Al₂O₃ catalysts: effect of reduction gas containing CO. *Catalysis Today* 77, 191-204.

- Khodakov, A., Griboval-Constant, A., Bechara, R. y Zholobenko, V. (2002). Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. *Journal of Catalysis* 206, 230-241.
- Khodakov, A., Chu, W. y Fongarland, P. (2007). Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews* 107, 1692-1744.
- Khodakov, A. (2009 a). Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer-Tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors. *Brazilian Journal of Physics* 39, 171-175.
- Khodakov, A. (2009 b). Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catalysis Today* 144, 251-257.
- Kölbel, H. y Ralek, M. (1980). The Fischer-Tropsch synthesis in the liquid phase. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 21, 225-274.
- Moodley, D., Van De Loosdrecht, J., Saib, A. y Niemantsverdriet, H. (2010). The formation and influence of carbon on cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. En: *Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis. Chapter 4*, Pp. 49-81. Editorial CRC Press. Boca Ratón, Florida.
- Moodley, D., Saib, A., Van De Loosdrecht, J., Welker-Nieuwoudt, C., Sigwebela, B. y Niemantsverdriet, J. (2011). The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today* 171, 192-200.
- O'Brien, R. y Davis, B. (1998). Impact of copper on an alkali promoted iron Fischer-Tropsch catalyst. *University of Kentucky. Center for Applied Energy Research*.
- Okabe, K., Wei, M. y Arakawa, H. (2003). Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Metallo-silicates. *Energy Fuels* 17, 822-828.
- Pan, Z. y Bukur, D. (2011). Fischer-Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst-Effect of pretreatment procedure. *Applied Catalysis A: General* 404, 74-80.
- Pirola, C., Bianchi, C., Michele, A., Vitali, S. y Ragaini, V. (2009). Fischer Tropsch and Water Gas Shift chemical regimes on supported iron-based catalysts at high metal loading. *Catalysis Communications* 10, 823-827.
- Rochet, A., Moizan, V., Pichon, C., Diehl, F., Berliet, A. y Briois, V. (2011). In Situ and operando structural characterization of a Fischer-Tropsch supported cobalt catalyst. *Catalysis Today* 171, 186-191.
- Siew, K. y Sadhukhan, J. (2011). Techno-economic performance analysis of bio-oil based Fischer-Tropsch and CHP synthesis platform. *Biomass and Bioenergy* 35, 3218-3234.
- Takeshita, T. y Yamaji, K. (2008). Important roles of Fischer-Tropsch synfuels in the global energy future. *Energy Policy* 36, 2773-2784.
- The Dow Chemical Company. (1985). Selective poisoning of Fischer-Tropsch catalysts. Murchison, C. U.S. Patent No. 4,539,334.
- van Berge, P., Van De Loosdrecht, J., Barradas, S. y Van Der Kraan, A. (2000). Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism. *Catalysis Today* 58, 321-334.
- van Steen, E. y Prinsloo, F. (2002). Comparison of preparation methods of carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today* 71, 327-334.
- van Vliet, O., Faaij, A. y Turkenburg, W. (2009) Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis. *Energy Conversion and Management* 50, 855-876.
- Vosloo, A. (2001). Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel Processing Technology* 71, 149-155.
- Wang, G-W., Hao, Q-Q., Liu, Z-T. y Liu, Z-W. (2011 a). Fischer-Tropsch synthesis over Co/montmorillonite-Insights into the role of interlayer exchangeable cations. *Applied Catalysis A: General* 405, 45-54.
- Wang, Z-j., Skiles, S., Yang, F., Yan, Z. y Wayne, D. (2011 b) Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalt. *Catalysis Today* 181, 75-81.

Zeng, S., Du, Y., Su, H. y Zhang, Y. (2011). Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications* 13, 6-9.

Zhang, X., Hirota, R., Kubota, T., Yoneyama,

Y. y Tsubaki, N. (2011). Preparation of hierarchically meso-macroporous hematite Fe_2O_3 using PMMA as imprint template and its reaction performance for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications* 13, 44-48.