

COMPUESTOS CARBENICOS Y SU IMPLICANCIA EN EL MECANISMO DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH

Jorge A. Chávez y Richard P. Korswagen*

Pontificia Universidad Católica del Perú

INTRODUCCION

Mediante el proceso Fischer-Tropsch es posible obtener, a partir del carbón, hidrocarburos que pueden ser utilizados como combustible. Como veremos más adelante, esta fue la razón del rápido desarrollo de este proceso.

Los compuestos carbénicos son estudiados en los laboratorios de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, y siendo el proceso Fischer-Tropsch el ejemplo de catálisis heterogénea por excelencia, resulta interesante conocer su relación.

El presente artículo es una pequeña introducción a la síntesis Fischer-Tropsch. Debido a la complejidad y al gran número de puntos involucrados, tocaremos sólo los puntos más importantes con el fin de captar el interés sobre un tema que puede ser de importancia para el desarrollo del Perú.

HISTORIA

La preparación de hidrocarburos líquidos por hidrogenación del monóxido de carbono con cobalto bajo condiciones severas (100 bar/300-400°C), fue descubierta en 1916 por la Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF).

* PUCP. Departamento de Ciencias, Sección Química.

En 1922 Hans Fischer y Franz Tropsch obtuvieron su primera patente de "Synthol", una mezcla de hidrocarburos y derivados oxigenados, producida a partir de CO y H₂ a 400°C y a una presión mayor de 100 bar usando fierro alcalino como catalizador. En 1925, Fischer y Tropsch descubrieron que es posible obtener hidrocarburos líquidos a presiones normales por interacción a 250-300°C de una mezcla CO/H₂, usando Fe/ZnO o Co/Cr₂O₃ como catalizador. Esta síntesis acaparó el interés de la industria ya que constituía una alternativa atractiva para la producción de hidrocarburos líquidos (combustible) a partir del carbón.

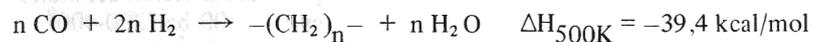
En la década de los 30 se produjo un gran desarrollo; es así que en 1939, al iniciarse la Segunda Guerra Mundial, funcionaban en Alemania nueve plantas Fischer-Tropsch con una producción anual de 740,000 toneladas. A fines de la Segunda Guerra Mundial había casi cesado la producción en Alemania, reiniciándose en 1946. En los años siguientes se abriría nuevas plantas Fischer-Tropsch.

A pesar de este "boom", la abundancia y los precios bajos del petróleo de los años 60 provocó el cierre de las plantas Fischer-Tropsch en casi todos los países. El proceso sólo puede competir con el petróleo natural, si el carbón es relativamente barato y el petróleo escaso. Estas condiciones se dan en Sudáfrica, donde hasta hoy está en funcionamiento una planta Fischer-Tropsch perteneciente a la South African Coal, Oil and Gas Corporation Ltd (SASOL) en Sasolburg.

Una de las consecuencias del embargo petrolero de los años 70 fue la toma de conciencia en el futuro, ya que las reservas de petróleo son recursos agotables. Además de la búsqueda de otras fuentes de energía, las investigaciones apuntaron hacia el carbón (cuyas reservas son mayores que las del petróleo), y esto estimuló nuevamente el estudio del proceso Fischer-Tropsch. Se ha construido inclusive plantas Fischer-Tropsch con fines tácticos. Actualmente existe un interés político que hace que las investigaciones continúen a pesar de la caída de los precios del petróleo.

GENERALIDADES

En una primera aproximación, la síntesis Fischer-Tropsch obedece la ideal y aparentemente fácil ecuación 1.



Ecuación 1

Dando en una reacción exotérmica una gran diversidad de productos que incluyen alcanos de cadena lineal, alquenos, alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, así como arenos.

Como catalizadores se ha probado numerosos sistemas, tanto a nivel industrial como en plantas piloto. Se debe señalar que los productos no dependen sólo del catalizador, sino también de las condiciones de reacción. Describimos a continuación los sistemas más comunes y los productos obtenidos.

Los catalizadores de níquel, como Ni/Al₂O₃ o Ni/Kieselguhr, convierten normalmente mezclas CO/H₂ en metano y trazas de hidrocarburos homólogos. La cantidad de hidrocarburos puede aumentarse dramáticamente con la presencia de toria (ThO₂). A pesar de esto, los catalizadores de níquel fueron dejados de lado por su tendencia dominante a la metanación, o producción de metano.

Los catalizadores de cobalto son muy activos en la conversión de mezclas de CO/H₂ en hidrocarburos homólogos. Los productos consisten esencialmente en hidrocarburos de cadena lineal con alquenos isoméricos monometilados. Bajo las condiciones normales de operación (180-200°C/1-50 bar), y cuando el porcentaje de conversión es alto, sólo se forman trazas de alcoholes (1-2%/o). Sin embargo, a temperaturas más bajas el porcentaje de alcohol obtenido puede llegar al 40%/o. Los sistemas de cobalto tienen la característica de tender a la formación de agua como subproducto (Ecuación 2).



Ecuación 2

Los catalizadores de fierro presentan dificultades, no sólo porque sufren oxidación, carburización y deposición de carbón, sino porque se obtiene una mezcla compleja de productos. Es así que se obtiene alcanos lineales y ramificados, cicloalcanos, olefinas, hidrocarburos aromáticos, alcoholes lineales, aldehídos, ésteres, ácidos y cetonas, además de dióxido de carbono como producto lateral.

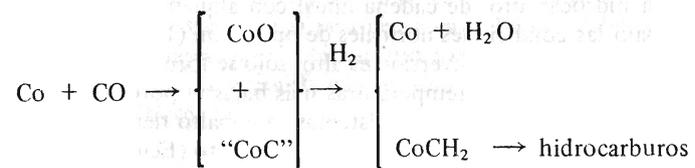
Los catalizadores de rutenio sobre soportes de alúmina representan un sistema excelente, pero caro, para la metanación del CO. Por el contrario, el rutenio metálico bajo presión (más de 50 bar) a 90-200°C, convierte una mezcla CO/2H₂ en una mezcla cuya composición aproximada es: 59%/o polimetileno sólido, 25%/o hidrocarburos líquidos y 16%/o de productos gaseosos.

MECANISMO

La falsa simplicidad oculta la complejidad de todo el proceso, la diversidad de productos obtenidos implica que muchas reacciones primarias y consecutivas deben ocurrir paralelamente. Es fácil imaginar las dificultades que hay que vencer para el estudio del mecanismo de un proceso tan complejo como lo es el de Fischer-Tropsch. A pesar de esto se ha propuesto varios mecanismos. A continuación describiremos el mecanismo carburo/metileno, éste es el más aceptado actualmente y corresponde al título del presente artículo.

Mecanismo Carburo/Metileno

Fischer y Tropsch consideraron la hidrocondensación del CO como una polimerización de grupos metileno, donde especies carburo superficiales fueron formuladas como los precursores más importantes de los grupos metileno. Ellos propusieron que el CO se disociaba sobre el catalizador para dar un carburo, la hidrogenación siguiente formaba un grupo metileno, el cual polimerizaba para dar hidrocarburos más pesados (Ecuación 3).



Ecuación 3

Parte de la justificación de los carburos como intermediarios, era la observación que algunos carburos metálicos reaccionan con soluciones acuosas ácidas para dar hidrocarburos pesados y metano.

Entre los principales argumentos en contra de este mecanismo está el hecho que un concepto de especies carburo superficiales predice la formación de hidrocarburos altamente ramificados, obteniéndose en cambio en la realidad hidrocarburos lineales. Además, este mecanismo no explica la formación de alcoholes y otros compuestos oxigenados.

Desde el descubrimiento y completa caracterización de complejos metileno estables de metales de transición con funciones terminales $\underline{1}$ [1, 2] y puentes $\underline{2}$ [3, 4] (Figura 1) este mecanismo ha cobrado importancia y se han realizado experimentos elegantes y muy ilustrativos.

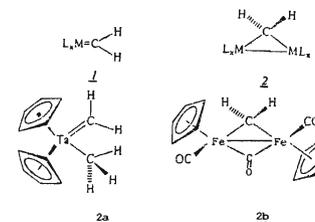
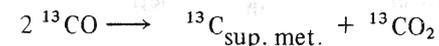


Fig. 1. Complejos metileno (2a) terminal (2b) puente

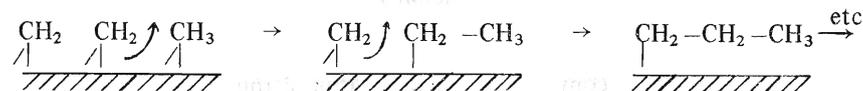
Así, catalizadores de níquel, cobalto y rutenio fueron dopados con carbón marcado usando el desproporcionamiento de Boudouard del ^{13}CO (Ecuación 4);



Ecuación 4

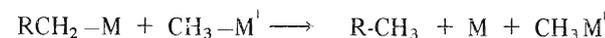
Luego fueron tratados con mezclas $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ bajo condiciones Fischer-Tropsch. La mezcla de productos resultantes consiste principalmente de $^{13}\text{CH}_4$ e hidrocarburos conteniendo varios átomos ^{13}C en una misma molécula.

Esto daría a entender que el CO es adsorbido disociativamente sobre la superficie del catalizador para dar superficies activas de carburo; éstas reaccionan con hidrógeno para dar intermediarios parcialmente hidrogenados CH_x ($x=1-3$) libres de oxígeno, que actúan tanto como iniciadores, así como propagadores de la reacción. Se propuso que la propagación de la cadena tiene lugar mediante reacciones de inserción de carbeno (Esquema 1) y crecimiento de la cadena a partir de unidades CH_2 .



Esquema 1

La terminación puede involucrar la formación de alcanos y alquenos (Ecuación 5 y 6).



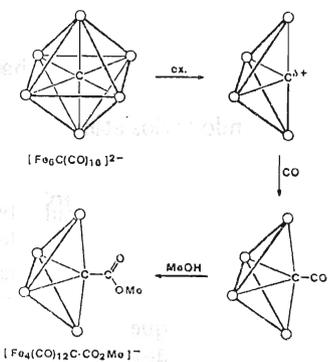
Ecuación 5



Ecuación 6

En cuanto a la viabilidad del mecanismo de inserción de un grupo metilénico en un enlace metal-alquilo, éste pudo ser confirmado con ayuda de estudios de marcado isotópico [5] en un complejo metilénico de wolframio, así como en la termólisis de un complejo dinuclear de rodio.

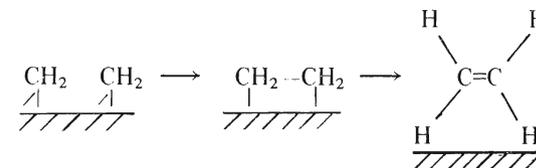
Para explicar la formación de compuestos oxigenados, se ha demostrado que fases carburo pueden participar en otras reacciones, por ejemplo con CO para dar cetenas y finalmente carboxilatos. En la química organometálica existe un ejemplo: el átomo carburo del cluster de hierro $(Et_4N)_2[Fe_6C(CO)_{16}]$ ha sido convertido en acetato de metilo como se ilustra en la ecuación 7 [6].



Ecuación 7

La prueba más convincente del mecanismo carburo/metileno fue proporcionada por una detallada investigación de la descomposición del diazometano gaseoso, inducida por catalizadores Fischer-Tropsch. Se estudió las reacciones del CH_2N_2 con y sin H_2 sobre diferentes metales de transición. El diazometano en ausencia de H_2 , diluido en He o N_2 y en un rango de temperatura de 25-250°C a presión atmosférica, produjo etileno y N_2 sobre superficies de Ni, Pd, Fe, Co, Ru y Cu.

Ocurre solamente dimerización pero no polimerización de los fragmentos CH_2 (Esquema 2).



Esquema 2

Por otro lado, la reacción de una mezcla H_2/CH_2N_2 sobre catalizadores de Co, Fe y Ru produce una variedad de hidrocarburos con una distribución de isómeros y de peso molecular típica de una reacción Fischer-Tropsch. Al incrementar la presión parcial de H_2 , tanto el contenido de olefinas como la longitud de la cadena decrecen. Estos resultados contrastan con la descomposición térmica en fase gaseosa del diazometano en ausencia de catalizador; en este caso los productos consisten en una mezcla compleja de compuestos de bajo peso molecular como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 y HCN. Estos resultados sugieren un mecanismo de polimerización común con el proceso Fischer-Tropsch. Además de la activación $-CO$ (\rightarrow carburo \rightarrow metileno), la adsorción disociativa del H_2 es también un prerequisite para este mecanismo: si la superficie del catalizador (por ejemplo cobre) no es capaz de realizar este último proceso, entonces no se observará reactividad Fischer-Tropsch, y la descomposición del CH_2N_2 produce sólo etileno aún en presencia de H_2 .

Además de estas pruebas, existe una gran variedad de reacciones que se observa en los compuestos organometálicos, y que "simulan" las reacciones que posiblemente ocurren en este proceso.

PALABRAS FINALES

Una vez que se conoce algo más sobre el proceso Fischer-Tropsch, es importante reflexionar sobre su posible aplicación en el Perú. Si bien el Perú es productor de petróleo natural, posee también grandes yacimientos de carbón y yacimientos de gas natural aún no utilizados. El proceso Fischer-Tropsch puede ser una alternativa interesante para la utilización de estos recursos, pudiendo producir algunos insumos básicos para la industria peruana, sobre todo en un futuro no muy lejano cuando el petróleo comience a escasear.

REFERENCIAS

- 1) Schrock, R.R. (1975) *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6577.
- 2) Guggenberger L.J. y Schrock, R.R. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6578.
- 3) Herrmann W.A. (1978) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 800.
- 4a) Herrmann W.A. (1982) *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159-253.
- 4b) Korswagen R., Alt R., Speth D. y Ziegler M.L. (1981) *Angew. Chem.* **93**, 1073-1075.
- 5) Hayes, J.A., Pearson G.D.N. y Cooper N.J. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4648.
- 6) Bradley J.S., Ansell G.B. y Hill, E.W. (1979) *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7417.

ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DE LA CORROSION AMBIENTAL

Fritz Räuchle y M. Isabel Díaz*

Pontificia Universidad Católica del Perú

INTRODUCCION

La corrosión está definida como la reacción de los metales (y los plásticos) con el ambiente que los rodea y ella lleva consigo, normalmente, un deterioro de este material.

Según un informe de unos científicos ingleses bajo la dirección del Dr. Hoar, las pérdidas originadas por la corrosión alcanzan anualmente la suma increíble de 3-3.5% del PNB de cada país. Unos más, otros menos, según el grado de industrialización y la posición geográfica de los países, pero también según la concientización de las personas en el campo de la corrosión. En el caso del Perú, son alrededor de 500 millones de US\$ que se pierden anualmente por este proceso de oxidación, intrínseco de los metales. El Perú tiene dos agravantes en contra suyo: (a) la industrialización ha progresado mayormente en la zona costera del país, es decir, en la cercanía relativa al mar; y (b) la alta humedad de esta zona junto con la ausencia de lluvias limpiadoras, inciden favorablemente en el progreso de la corrosión.

* PUCP. Departamento de Ciencias - Secc. Química.