

1. TITULO DE LA PROPUESTA

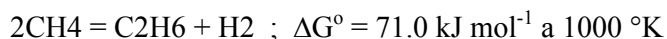
“Desarrollo de un sistema de reacción catalítico, que sea capaz de generar hidrocarburos superiores con mayor valor agregado, empleando Gas Natural y Gasolina Liviana”

2. PROBLEMA QUE SE PRETENDE RESOLVER

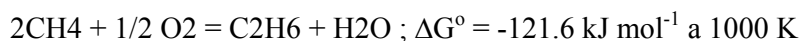
2.a Introducción

El **Gas Natural** (GN) constituye una gran fuente de energía económica y accesible, comparable con las reservas de carbón y petróleo.

Las reservas mundiales de GN ascienden a alrededor de 10^{14} m³[1], muy cercanas a las reservas mundiales de petróleo líquido (petróleo crudo)[2]. Así mismo, continuamente se suceden nuevos descubrimientos que permiten incrementar dichos valores. Esto posee un significativo impacto en el balance energético mundial, principalmente si tenemos en cuenta el déficit en el abastecimiento de petróleo convencional que se prevé para el futuro. Por lo tanto, el GN está siendo seriamente considerado como una fuente alternativa de hidrocarburos y otros productos petroquímicos. En muchos casos, sin embargo, las reservas de GN se encuentran en regiones alejadas de los centros industriales y generalmente, no resulta económico transportar el GN licuado, por lo que se hacen necesarios métodos eficientes que permitan convertirlo hacia productos líquidos fácilmente transportables. El GN tiene como componente mayoritario al metano, que comprende frecuentemente cerca del 90% de la fracción hidrocarbonada del gas, y dependiendo de su fuente puede contener desde trazas de etano hasta más del 10%[3-5]. La **gran estabilidad-baja reactividad química** que posee la molécula de metano origina grandes desventajas termodinámicas. Por ejemplo, la deshidrogenación-oligomerización de metano tiene un gran cambio positivo de energía libre:



Sin embargo, las desventajas termodinámicas pueden, en parte, ser superadas mediante la ayuda de un oxidante [6]:



La cupla oxidativa de metano, presenta el inconveniente de la aparición de productos de la oxidación parcial o completa del metano, tales como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) lo que afecta la selectividad de los productos deseados. Por ende, lograr altas conversiones sin pérdida de metano por combustión completa es fundamental en este sentido. Por otro lado, el diseño de un catalizador que permita la conversión de metano a etano-etileno, para luego ser transformado a hidrocarburos superiores, bajo condiciones "no oxidantes" constituye un interesante objetivo para aquellos que trabajan en el campo de la catálisis.

Por otra parte, la transformación de parafinas livianas hacia aromáticos ha sido extensamente investigada con diversos catalizadores zeolíticos ácidos y bifuncionales. Se ha demostrado que las zeolitas pentasilíceas modificadas por cationes metálicos tales como Ga, Zn, Pt son altamente activas en este sentido[7-15].

En consecuencia, el proceso de conversión directa de metano a hidrocarburos permanece evidentemente como un desafío. En este sentido, la activación selectiva de metano es una de las últimas fronteras de la ciencia y la tecnología catalítica.

2.b Referencias:

- 1]H. Mimoun, New J. Chem., 11 (1987) 513
- 2]J.H. Lunsford, Catal. Today, 6 (1990) 235.
- 3]Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, 3rd. ed., Wiley and Sons, New York (1980) 637.
- 4]Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, Vol. 10, 4th ed., Verlag Chemie, Weinheim (1975) 582.
- 5]Informes análisis cromatográficos para empresa ECOGAS.
- 6]JANAF Thermochemical Tables (2nd ed.), National Bureau of Standards, Whashington, DC, (1971).
- 7]G.Giannetto, R.Monque, R.Galiasso, Catal.Rev.- Sci.Eng.,36(2) (1994)271.
- 8]M.Guisnet, N.S.Gnep, D.Aittaleb, Y.Doyemet, Applied Catalysis A: General, 87 (1992)255.
- 9]Y.Ono, H.Kitagawa, Y.Sendoda, Sekiyu Gakkaishi, 30(2)(1987)77.
- 10]Y.Ono, H.Nakatani, H.Kitagawa, E.Suzuki, T.Inui(Editor), Successful Design of Catalysts (1988)279. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- 11]T.Inui, Y.Ishihara, K.Kamachi, H.Matsuda, Stud. Surf. Sci. Catal.,49(1989)1183.
- 12]T.Inui, Sekiyu Gakkaishi, 33(4)(1990)198.
- 13]Y.Ono, Cat. Rev. - Sci. Eng., 34(3)(1992)179.
- 14]O.A.Anunziata, L.B.Pierella, O.A.Orio, React. Kinet. Catal.Lett., 43(1)(1991)67.
- 15]a.O.A.Anunziata, L.B.Pierella, Catal. Lett., 16(1992)437.
- b.O.A.Anunziata, L.B.Pierella, React.Kinet.Catal.Lett., 49(2) (1993) 311.
- c.O.A.Anunziata, L.B.Pierella, React.Kinet.Catal.Lett., 49(2) (1993) 319.
- d.O.A.Anunziata, L.B.Pierella, React.Kinet.Catal.Lett., 55(2) (1995) 373.

3. SINGNIFICADO ECONOMICO

En síntesis, la conversión de *metano* y *etano*, principales componentes del *Gas Natural* en *Hidrocarburos Superiores*, ya sean aromáticos, tales como benceno, tolueno y xilenos (BTX), isoparafinas o parafinas lineales superiores (>C16), es de vital importancia tanto en el campo científico como tecnológico por su potencial aplicación en la producción de químicos finos o combustibles a partir de GN como fuente de alimentación y constituye un objetivo altamente interesante. Además en el presente proyecto se empleara el corte de gasolina denominado Gasolina Natural rico en hidrocarburos parafínicos lineales de 5 y 6 átomos de carbono, de muy bajo valor agregado, con lo cual se pretende aumentar los niveles de conversión del metano del gas natural al tiempo de aprovechar el citado corte de Gasolina el que ya hace mucho tiempo esta siendo "quemado" por escaso valor de mercado.

4. METODOLOGÍA DE TRABAJO

4.a Objetivos Generales

- a) Generar un paquete de conocimientos que aborde la problemática del aprovechamiento del Gas Natural, fuente abundante y económica en nuestro país, desde distintos puntos de vista.

- b) Que el cúmulo de conocimientos generados sean capaz de aportar ideas hacia la generación de nuevas tecnologías en la temática.
- c) Que los resultados experimentales obtenidos a escala laboratorio sean los suficientes para posibilitar escalarlos en el futuro.
- d) Que en virtud de dichos resultados, la barrera que impedía transformar principalmente Metano (componente mayoritario del gas Natural) en hidrocarburos superiores sin el agregado de Oxígeno (sin pérdida de C como CO_x), esta mas cerca de ser vencida.
- e) Que las alternativas ya emprendidas por el Grupo de Investigación "Nuevos Materiales" del CITeQ comprenden:
 - 1. Activación de Metano
 - 2. Activación de Metano con Etano
 - 3. Activación de Metano con C3-C4 (LPG)
 - 4. Activación de Metano con C5-C6(corte de nafta denominado gasolina natural, con muy bajo valor agregado)
- f) Que de las alternativas antes enunciadas, resta la **(e4)**, y las optimizaciones de **(e.1-e.2 y e.3)** tendientes a valores de STY (space-time-yield) = 001
- g) Que es necesario comparar todas las alternativas y generar las correspondientes evaluaciones costo-beneficio (científico-tecnológico)

4b. Objetivos Finales

Responder las siguientes preguntas.

- 1) *Cual es el sistema catalítico (Catalizador-reactor-condiciones operativas) mas aptas para la transformación de Gas Natural?*
- 2) *Es posible aprovechar el corte de nafta denominado "Gasolina Natural" o emplear C2 o LPG como co-reactantes para la eficaz activación de Metano a Hidrocarburos superiores ?*

4c. Fases del Proyecto

- 1. Estudio de la activación de C1 con n-pentano e i-pentano.
 - 1.1 Evaluación de catalizadores zeolíticos (MFI, MEL, BEA y MCM) modificados con Mo, Zn In y Fe.
 - 1.2 Análisis de la influencia de la temperatura de reacción.
 - 1.3 Análisis de la influencia de las velocidades espaciales.
 - 1.4 Análisis de la influencia de la composición de la alimentación.
 - 1.5 Determinación de especies reactivas primarias e intermediarios activos por análisis in-situ empleando FT-IR.
 - 1.6 Determinación de la relación entre naturaleza de sitio activo/actividad catalítica
- 2. Estudio de la activación de C1 con hexanos.
 - 2.1 Evaluación de catalizadores zeolíticos (MFI, MEL, BEA y MCM) modificados Mo, Zn, In y Fe.
 - 2.2 Análisis de la influencia de la temperatura de reacción.
 - 2.3 Análisis de la influencia de las velocidades espaciales.
 - 2.4 Análisis de la influencia de la composición de la alimentación.
 - 2.5 Determinación de especies reactivas primarias e intermediarios activos por análisis in-situ empleando FT-IR

2.6 Determinación de la relación entre naturaleza de sitio activo/actividad catalítica

3. Estudio de la activación de Gas Natural con n-pentano y hexanos

3.1 Selección del catalizador mas eficaz en base a los resultados obtenidos en **fases 1 y 2**.

3.2 Análisis de la influencia de la temperatura de reacción.

3.3 Análisis de la influencia de las velocidades espaciales

4. Conversión de Gas Natural por activación con Gasolina Natural en sistema de reacción dual Homogéneo-Heterogéneo

5. Conversión de Gas Natural con C2 como aditivo.

6. Estudio de la activación de Gas Natural con Gases de Petróleo Licuado(LPG) como aditivo.

7. Desarrollo del sistema catalítico (alimentación-catalizador-condiciones operativas) mas apto para la eficaz transformación de Gas Natural en productos de mayor valor agregado.

8. Publicación de resultados en Revistas indexadas en el ISI y congresos nacionales e Internacionales

4d. Actividades para alcanzar los objetivos de cada fase

1. Se adecuaran catalizadores metalosilicatos con Al, Fe y V en estructura cristalina, es decir como heteroátomo dentro de las familias de las MFI, MEL, BEA y eventualmente MCM-41 seleccionando el método de síntesis mas apto (transporte iones en fase liquida, formación de un hidrogel primario o sol-gel).

2. Se modificaran los catalizadores buscando funciones activas preestablecidas por conocimiento de la naturaleza de sitio activo necesario para cada reacción a aplicar, por ejemplo de Zn, Ga, Mo, Zn, In.

3. Se caracterizaran los catalizadores por XRD, NMR-MAS(FAMAF-UNC), TG-DTA, TPD, SEM_EDX, FT-IR, XAFS (Campinas Brasil) y Área superficial.

4. Se empleara especialmente FT-IR de moléculas preadsorbidas, de los reactantes a bajos recubrimientos, al vacío y baja temperatura y desorbidos a distintas temperaturas para determinar especies reactivas primarias (precursores) adsorbidos en los catalizadores.

5. Se evaluaran los catalizadores en reacciones catalíticas test on-line con un cromatógrafo de gases.

5. RECURSOS DISPONIBLES

5a. Lugar de Trabajo: Grupo de “Nuevos Materiales” perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Facultad Regional Córdoba-Universidad Tecnológica Nacional.

5b. Humanos (ver Curriculums en anexo 1)

Director: Prof. Dr. Oscar Alfredo Anunziata

Co-Director: Prof. Dra. Liliana Beatriz Pierella

Integrantes asociados al proyecto: Dra. Griselda Eimer , Ing. Qca. Griselda González Mercado.

5c. Equipamiento

El CITEQ posee una infraestructura básica para desarrollar este proyecto: se dispone de escritorios mobiliario, agua, luz, conexión de nitrógeno, hidrógeno y aire comprimido. El laboratorio del CITEQ-UTN cuya superficie es de 300 m² dispone de una biblioteca con mas de trescientos ejemplares de diversas químicas, tales como orgánica, inorgánica, general, analítica instrumental, tablas y bibliografía especializada en catálisis heterogénea, cinética, diseño de reactores dentro de otros ejemplares. En el CITEQ se dispone del siguiente instrumental: cinco cromatógrafos para fase gaseosa con detectores DTC, FID, FID NP y ECD dos graficadoras integradoras Spectra Physics 4290, un Hewlet Packard 3390A, dos Hewlet Packard 3395 un analizador térmico diferencial DTA, un HPLC Jasco modelo PU-980, un UV/VIS Jasco 7800 y un FT/IR Jasco model 5300. Un equipo para análisis textural de sólidos ASAP 2000 y Quimisorción Pulse- Chemisorc Micrometrics. Ocho computadoras personales con impresoras. Una balanza Mettler, dos bombas de desplazamiento positivo, una bomba de alto vacío Pascal, una mufla Indef modelo 272, dos pHmetros, densímetros, fusiómetros, 8 agitadores magnéticos con calentamiento y tres mecánicos, quince medidores y controladores de temperatura, etc.

5d. Financiación

1-Universidad Tecnológica Nacional: sueldos.

2-Conicet: beca de posdoctorado y doctorado; investigadores de la carrera.

3-Agencia Córdoba Ciencia: subvenciona parte del proyecto.

5e. Colaboración con otros grupos de investigación

Se caracterizaran los catalizadores por XRD-Synchrotron y Difracción de Neutrones (Dr. Raúl Carbonio-BRASIL-Grenoble), NMR-MAS(Fac.Astron.Mat.Fis.-UNC), TG-DTA (Grupo polímetros-Fac.Cs.Quim.-UNC), SEM-EDX(INTI-CBA). Absorción de Rayos X en estructura Fina -XAFS- y Difracción de electrones lentos -LEED-(Dr. Félix Requejo Mat. Scie. Div., Lawrence Berkeley Nat. Lab. Berkeley, USA). Perturbación de correlaciones angulares -PAC-Absorción de rayos X cerca del núcleo-XANES- (Licenciado E.Lede y J.Ramallo UNLP-Dpto. de Física,). XAFS-XANES (Doctor en Física, UNLP, Mario Renteria, Laboratorio de Radiación Synchrotron, Lure , Francia, con estancia Posdoctoral, Dirigido por la Dra. Agnes Traverse con el cual se esta trabajando en estrecha colaboración).

6. ANTECEDENTES DEL GRUPO “Nuevos Materiales” DEL CITEQ EN EL TEMA (últimos 3 años)

1-O.A. Anunziata, L.B. Pierella, R.G. Marino. Expanded regional rate analysis. A novel method to determine regional formation rates in catalysed reactions. Applied Catalysis A: General, 165(1997)35-49.

- 2-L.B. Pierella, G.A. Eimer, O.A. Anunziata. Selective ethane conversion into aromatic hydrocarbons over ZnZSM-11. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 63, N°2(1998)271-278.
- 3-L.B. Pierella, G.A. Eimer, O.A. Anunziata. Methane transformation into Aromatic hydrocarbons by activation with ethane over Zn-ZSM-11 zeolite. *Studies Surface Science and Catalysis -Natural Gas Conversion V*, Vol.119 (1998)235-240, Parmaliana et al. Editors, Elsevier Science B.V., ISBN N°0-444-82967-9.
- 4-Liliana B. Pierella, Griselda A. Eimer, Oscar A. Anunziata. Transformación de Metano en hidrocarburos Aromáticos en un solo paso por activación con Etano sobre Zeolitas ZSM11. XVI Simposio Iberoamericano de Catalisis., Cartagena de Indias-Colombia, Vol.II(1998)911-916. A. Centeno, S.A. Giraldo, E.A. Paez Mozo (Editores), I.S.B.N. N° 9589318568.
- 5-O.A. Anunziata, G. Eimer, L.B. Pierella. Ethane conversion into aromatic hydrocarbons over Mo-containing MEL zeolites. *Applied Catalysis A: General* 182 (1999)267-274.
- 6-O.A. Anunziata, Griselda A. Eimer and L.B. Pierella. Methane transformation into aromatic hydrocarbons by activation with LPG over Zn-ZSM11 zeolite. *Catalysis Letters*, 58 (1999) 235-239.
- 7-O.A. Anunziata, Griselda A. Eimer and L.B. Pierella. Catalytic conversion of natural gas with added ethane and LPG over ZnZSM-11. *Applied Catalysis A: General*, 190(2000)169-176.
- 8-G. Eimer, P. Girola, L. Tomas, L.B. Pierella, O.A. Anunziata. Catalytic activity of MEL zeolites modified with metallic couples for the ethane conversion. *Molecules*, 5(2000)560-561.
- 9- O.A. Anunziata, L.B. Pierella, G. Eimer, L. Tomas. Metallic couples as active catalysts for Natural Gas Conversion, VI International Natural Gas Symposium, Alaska, 2001, aceptado.
- 10-G. Eimer, P. Girola, L. Tomas, L. Pierella, O. Anunziata. Catalytic activity of MEL zeolites modified with metallic couples for the ethane conversion. *Molecules*, 5(2000)560-561.
- 11-O. A. Anunziata, et al.,. Transformación de gas natural a hidrocarburos superiores sobre zeolitas pentasilíceas modificadas. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis-Porto-Portugal-16 al 21 julio de 2000. ISBN 972-752-036-7.
- 12-M. Rentería, A. Traverse, O. Anunziata, E. Lede, L. Pierella, F. Requejo, *In situ*, *ex situ* XANES study of nanodispersed Mo species in zeolites used in fine chemistry catálisis. *Journal of Synchrotron Radiation* (2000), aceptado
- 13-O. Anunziata, et al., preparation, characterization, catalytic activity of Mo- Zeolites Catalysts with different topology. 17th North American Catalysis Society Meeting June 3-8, 2001, to be published in *Topics in Catalysis*
- 14-F. Requejo, E. Lede, L. Pierella, O. Anunziata Nature of the active sites of Mo-containing zeolites. XANES studies at Mo L_{II,III} –edges. accepted, *Stud. Surf. Sci., Catal.* (2001)
- 15-O. Anunziata, G. Eimer, L. Pierella, Catalytic activity of ZSM-11 zeolites modified with metal cations for the ethane conversion, *Catalysis Letters*, accepted (2001)

7. CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

AÑO 1	MES											
FASES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX											
2	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX											

8	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
AÑO 2	
3	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
5	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
8	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
AÑO 3	
6	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
8	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
AÑO 4	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
7	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
8	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

8. EMPRESAS DESTINATARIAS

Empresas del Petróleo, Gas y Petroquímicas.